

**383. E. H. Riesefeld und M. Tobiank: Der Gehalt an schwerem Wasser im Krystallwasser von Mineralien (II. Mitteil.<sup>1)</sup>).**

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. September 1935.)

Da die Löslichkeit krystallwasser-haltiger Salze, soweit sie bisher untersucht ist, in schwerem Wasser kleiner ist als in leichtem<sup>2)</sup>, so sollte man erwarten, daß diese Salze, wenn sie langsam und ungestört aus wäßriger Lösung auskrystallisieren, mehr schweres Wasser enthalten als die Lösung, aus der sie sich abgeschieden haben. Die dahin zielenden Versuche fielen aber negativ aus. Löst man wasser-freies Natriumsulfat in einer großen Menge Wasser und untersucht das Krystallwasser des entstehenden Glaubersalzes, so hat dieses denselben D<sub>2</sub>O-Gehalt wie das zum Versuch verwandte Wasser<sup>3)</sup>. Auch geht wider Erwarten die Schwankung im D<sub>2</sub>O-Gehalt des Krystallwassers aller bisher untersuchten Mineralien kaum über diejenigen hinaus, die auch in verschiedenen natürlichen Wässern gefunden wurden.

Bevor die Dichte des reinen schweren Wassers genau bekannt war, war es üblich, statt des Gehaltes des Wassers an schwerem Wasser den sicherer bestimmbaren Dichte-Unterschied zwischen gewöhnlichem und schwerem Wasser anzugeben. Nun aber liegen so sichere Dichte-Bestimmungen für schweres Wasser vor, daß der anschaulichere D<sub>2</sub>O-Gehalt direkt angegeben werden kann. Dies geschieht im folgenden in der Weise, daß die Anzahl Mole D<sub>2</sub>O genannt werden, die in 10<sup>6</sup> Molen Wasser = 10<sup>6</sup> (H<sub>2</sub>O + D<sub>2</sub>O) vorhanden sind. Als gewöhnliches Wasser wird Regen-, Fluß- und Grundwasser bezeichnet, das überall etwa die gleiche Zusammensetzung hat.

Die Bestimmungen des D<sub>2</sub>O-Gehaltes gewöhnlichen Wassers gingen früher weit auseinander. In diesem Jahre aber wurden von Johnston<sup>4)</sup> und Edwards<sup>5)</sup> nahe übereinstimmende Ergebnisse erzielt, nämlich  $173.9 \pm 7 \text{ D}_2\text{O}/10^6(\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O})$  und  $160.7 \pm 8 \text{ D}_2\text{O}/10^6(\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O})$ . Der Mittelwert aus beiden Messungen,  $167.3 \pm 7 \text{ D}_2\text{O}/10^6(\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O})$ , kann als recht zuverlässig angesehen werden.

Im Verhältnis zum Gesamtgehalt an D<sub>2</sub>O sind die Unterschiede im D<sub>2</sub>O-Gehalt zwischen gewöhnlichem Wasser und natürlichem Wasser anderen Ursprungs nur klein. Das zeigt die in Tabelle 1 gegebene Zusammenstellung. In Spalte 2 dieser Tabelle ist das 10<sup>6</sup>-fache des Dichte-Unterschiedes zwischen dem untersuchten und gewöhnlichen Wasser  $\Delta d \cdot 10^6$  angegeben. Zur Umrechnung dieses Wertes auf den D<sub>2</sub>O-Gehalt wurde die Dichte-Messung

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 67, 1659 [1934].

<sup>2)</sup> Taylor, H. S., Caley, E. R. u. Euring, H., Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4334 [1933]. Diese Messungen wurden mit wasser-freiem BaCl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O und 92-proz. D<sub>2</sub>O angestellt.

<sup>3)</sup> Okabe, K., Harada, H. u. Titani, T., Physikal. Ber. 16, 901 [1935].

<sup>4)</sup> Johnston, H. L., Journ. Amer. chem. Soc. 57, 484 [1935].

<sup>5)</sup> Edwards, A. J., Bell, R. P. u. Wolfenden, J. H., Nature 185, 793 [1935].

Tabelle 1: D<sub>2</sub>O-Gehalt in Meeren und Mineralien.

Herkunft	$\Delta d \cdot 10^6$	$\frac{\Delta D_2O}{10^6}$ (H <sub>2</sub> O + D <sub>2</sub> O)	$\frac{D_2O}{10^6}$ (H <sub>2</sub> O + D <sub>2</sub> O)
1) Meere.			
Atlantischer Ozean, 36° nördl. Breite, 68° westl. Länge <sup>6)</sup> .....	+2.3	+22	189
Polarmeer, 73° nördl. Breite, 7° westl. Länge <sup>7)</sup> .....	+1.36	+12.6	179.9
Polarmeer, 78° nördl. Breite, 10° östl. Länge <sup>7)</sup> .....	+4.10	+38.1	205.4
Totes Meer <sup>8)</sup> .....	+2.52	+23.4	190.7
Atlantischer Ozean, 1 Seemeile von Gloucester, Mass., U. S. A. <sup>9)</sup> .....	+1.8	+16.7	184.0
Beringsmeer, 58° nördl. Breite, 20° östl. Länge <sup>10)</sup> .....	+1.42	+15.3	182.6
Rotes Meer, 22° nördl. Breite, 37° östl. Länge <sup>10)</sup> .....	+1.36	+14.6	181.9
Stiller Ozean, 8° südl. Breite, 131° westl. Länge <sup>10)</sup> .....	+1.45	+15.6	182.9
Indischer Ozean, 12° südl. Breite, 119° östl. Länge <sup>10)</sup> .....	+1.35	+13.5	180.8
Ostsee, 55° nördl. Breite, 20° östl. Länge <sup>10)</sup> .....	+0.53	+ 5.0	172.3
2) Mineralien.			
Krystallwasser aus Rasorit, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 4H <sub>2</sub> O, Kalifornien <sup>6)</sup> .....	+6.3	+58	225
Krystallwasser aus Tincal, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + 10H <sub>2</sub> O, Kalifornien <sup>6)</sup> .....	+2.73	+25.3	192.6
Krystallwasser aus Carnallit, KCl, MgCl <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O, Staßfurt <sup>8)</sup> .....	+3.36	+31.2	198.5
Krystallwasser aus Polyhalit, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , 2CaSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O, Staßfurt <sup>11)</sup> .....	-0.04	-0.4	166.9
Krystallwasser aus Gips, CaSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O, Südharz <sup>11)</sup> .....	-0.34	- 3.2	164.1
Wasser des unteren Miocäns, Persien <sup>7)</sup> .....	+1.9	+17.6	184.9

von Taylor<sup>12)</sup> benutzt. Alle hier verzeichneten Messungen wurden im Temperatur-Bereich zwischen 20° und 21° ausgeführt. Nach Taylor ist das Verhältnis der Dichten von D<sub>2</sub>O und gewöhnlichem Wasser bei 20°  $d_{20}^{20} = 1.10765$ . Einem Dichte-Unterschied von 1  $\Delta d \cdot 10^6$  entspricht also ein Gehalt von 9.287 D<sub>2</sub>O/10<sup>6</sup>(H<sub>2</sub>O + D<sub>2</sub>O). Die so ermittelten Unterschiede im Gehalt an D<sub>2</sub>O gegenüber dem des gewöhnlichen Wassers  $\Delta D_2O/10^6(H_2O + D_2O)$

<sup>6)</sup> Gilefillan jr., E. S., Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 406 [1934].

<sup>7)</sup> Emeléus, H. I., James, F. W., King, A., Pearson, T. G., Purcell, R. H. u. Briscoe, H. V. A., Journ. chem. Soc. London **1934**, 1948.

<sup>8)</sup> Emeléus, H. I., James, F. W., King, A., Pearson, T. G., Purcell, R. H. u. Briscoe, H. V. A., Journ. chem. Soc. London **1934**, 1214.

<sup>9)</sup> Greene, Ch. H. u. Voskuyl, R. J., Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1649 [1934].

<sup>10)</sup> Wirth, H. E., Thompson, Th. G. u. Utterback, C. L., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 400 [1935]. <sup>11)</sup> Riesenfeld, E. H. u. Tobiank, M., diese Abhandlung.

<sup>12)</sup> Taylor, H. S. u. Selwood, P. W., Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 998 [1934]; Selwood, P. W., Taylor, H. S., Hipple, J. A. u. Bleakney, W., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 642 [1935].

sind in Spalte 3 zusammengestellt. In Spalte 4 ist der Gehalt des Wassers an Deuteriumoxyd, ausgedrückt in Molen  $D_2O/10^6(H_2O + D_2O)$ , verzeichnet.

Alle Meere mit Ausnahme des Toten Meeres, des Meeres in der Nähe der Eis-Barriere an den Polen, der Ostsee und anderer Meere, in denen besondere Verhältnisse obwalten, haben praktisch den gleichen  $D_2O$ -Gehalt. Auch bis in Tiefen von 4000 m hinab konnte keine Anreicherung an  $D_2O$  festgestellt werden. Die kleinen Unterschiede, die die Tabelle zeigt, sind nicht für die einzelnen Meere kennzeichnend, sondern sind zufällige Schwankungen, die von Meeres-Strömungen herrühren. Auch der  $D_2O$ -Gehalt im Krystallwasser der Mineralien unterscheidet sich nicht wesentlich von dem des gewöhnlichen Wassers. Vergleicht man den  $D_2O$ -Gehalt der Meere mit dem des Krystallwassers der Mineralien, so sieht man, daß der  $D_2O$ -Gehalt beider etwa der gleiche ist. Die erwartete  $D_2O$ -Anreicherung bei der Auskrystallisation der Mineralien ist nicht feststellbar.

Da bei den meisten bisher untersuchten Mineralien der Fundort nicht genau angegeben war und daher über ihre Entstehung keine sicheren Aussagen gemacht werden konnten, wurden auf Anregung des einen von uns schon im vorigen Jahre eine Polyhalit-Steinsalzstufe aus dem Berlepsch-Schacht Staßfurt und ein besonders gut ausgebildeter Gips-Krystall aus dem Südharz näher untersucht, deren geologisches Alter und deren Entstehungsart bekannt sind. Vom Polyhalit weiß man, daß er eines der zuerst gebildeten primären Ausscheidungsprodukte bei der Austrocknung des norddeutschen Zechsteinmeeres und nicht, wie z. B. der Carnallit, ein Produkt späterer Umwandlung ist. Der untersuchte Gips-Krystall ist in einer viel späteren Periode aus Anhydrit und Oberflächen-Wasser gebildet worden. Bei der ersten Untersuchung<sup>13)</sup>, bei der die Ergebnisse der oben angeführten Messungen an anderen Mineralien uns noch nicht bekannt waren, hatten wir größere Dichte-Unterschiede erwartet und konnten nur angeben, daß, falls überhaupt eine Anreicherung an  $D_2O$  vorlag, diese weniger als 800 Mole  $D_2O/10^6(H_2O + D_2O)$  betrug.

Nun wurde die Untersuchung mit wesentlich feineren Hilfsmitteln aufgenommen. Zur Untersuchung kam wieder das Krystallwasser aus Polyhalit und Gips, die schon zur ersten Untersuchung gedient hatten. Diese beiden Wasser-Sorten wurden mit Berliner Leitungswasser, mit destilliertem Wasser von Schering und mit zwei aus technologischen Prozessen herstammenden Wasser-Sorten verglichen, bei denen möglicherweise eine kleine Anreicherung an  $D_2O$  erfolgt sein konnte. Die Dichte-Bestimmung erfolgte nach der äußerst empfindlichen Schwimmer-Methode<sup>14)</sup>.

Jede Wasser-Sorte wurde vor jeder Dichte-Bestimmung über auf 500° erhitztes Kupferoxyd destilliert und außerdem nach dem Einfüllen in das Untersuchungsgefäß durch Evakuieren von den geringen Mengen Luft und besonders Kohlendioxyd befreit, die sie während der Abkühlung und Umfüllung wieder aufgenommen hatte. Als Thermostat diente ein etwa 16 l fassender Glastrog, der durch Asbest so isoliert war, daß die

<sup>13)</sup> E. H. Riesenfeld u. H. E. Riesenfeld, B. 67, 1659 [1934].

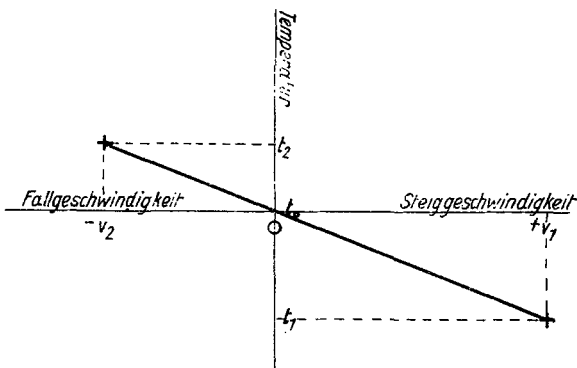
<sup>14)</sup> Dufour, Compt. rend. Acad. Sciences 24, 1080 [1862]; Pisati u. Reggiani, Rend. R. Accad. Lincei [4] 7, 19 [1890]; Warrington, Philos. Magazine [5] 48, 498 [1899]; Riesenfeld, E. H., B. 38, 4072 [1905]; Richards, Th. W. u. Shipley, J. W., Journ. Amer. chem. Soc. 34, 599 [1912]; Lamb, A. B. u. Lee, R. E., Journ. Amer. chem. Soc. 35, 1666 [1913].

Temperatur von etwa  $20^{\circ}$  bis auf  $0.005^{\circ}$  konstant blieb. Die Schwimmer wurden aus blasen-freiem Glas hergestellt. Sehr dünnwandige Röhrrchen von etwa 2 mm äußerem Durchmesser wurden oben zu einer Kugel von etwa 5 mm Durchmesser aufgeblasen und unten, um dem Schwimmer die nötige Schwere zu erteilen, zu einem etwa 5 mm langen Stäbchen zusammengeschmolzen. Die ganze Länge der Schwimmer betrug etwa 3 cm. Der Auftrieb der Schwimmer wurde so abgeglichen, daß ihre Schwebetemperatur in gewöhnlichem Wasser zwischen  $20^{\circ}$  und  $21^{\circ}$  lag. Eine Abhängigkeit der Schwebetemperatur vom Barometerdruck konnten wir ebensowenig wie andere Beobachter<sup>15)</sup> feststellen, dagegen fanden wir, daß die Schwebetemperatur der Schwimmer mit der Zeit sinkt. Da ihr Gewicht nicht zunehmen kann, bleibt als einzige Erklärung, daß ihr Volum abnimmt. Das ist möglich, weil im Inneren der Schwimmer Unterdruck herrscht. Infolge der elastischen Nachwirkung des Glases zieht sich die äußerst dünnwandige Kugel im Laufe der Zeit etwas zusammen. Wir wechselten den Schwimmer mehrmals in der Hoffnung, schließlich einen zu finden, dessen Volum konstant blieb. Das gelang jedoch nicht. Die Messung erfolgte in Reagensgläsern aus Pyrexglas von 20 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser. Mittels einer aus Platindraht gebogenen Gabel konnte der Schwimmer bequem in das Wasser gebracht oder herausgehoben werden. Die Temperatur-Bestimmung erfolgte mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers.

Einfacher als die direkte Beobachtung der Schwebetemperatur gestaltete sich die Messung, wenn man bei zwei Temperaturen in der Nähe der Schwebetemperatur die Fall- oder Steiggeschwindigkeit des Schwimmers mißt. Briscoe und Mitarbeiter<sup>16)</sup> hatten schon festgestellt, und wir konnten dies bestätigen, daß in einem Temperatur-Intervall von etwa  $0.2^{\circ}$  die Steig- bzw. Fallgeschwindigkeit des Schwimmers linear proportional der Temperatur-Differenz vom Schwebepunkt ist. Daher kann man aus 2 solchen Messungen die Schwebetemperatur berechnen.

Sind  $t_1$  und  $t_2$  die Temperaturen bei zwei Messungen des gleichen Wassers, ist  $t_1 < t_2$ , und bewegt sich der Schwimmer bei der Temperatur  $t_1$  mit der Geschwindigkeit  $v_1$ , bei der Temperatur  $t_2$  mit der Geschwindigkeit  $v_2$ , wobei die Steiggeschwindigkeit positiv und die Fallgeschwindigkeit negativ gerechnet wird, dann ist die Schwebetemperatur  $t_0$ , wie man aus Abbild. 1 leicht ableiten kann:

$$t_0 = t_1 + \frac{v_1(t_2 - t_1)}{v_1 - v_2}$$



Abbild. 1: Zur Bestimmung der Schwebetemperatur.

Hierbei ist es gleichgültig, ob nur die eine der beiden Beobachtungs-Temperaturen oberhalb oder beide oberhalb oder ob beide unterhalb der Schwebetemperatur liegen. Nur dürfen die Beobachtungs-Temperaturen nicht mehr als  $0.1^{\circ}$  von der Schwebetemperatur entfernt sein.

Die Steig- bzw. Fallgeschwindigkeit des Schwimmers wurde mit Kathetometer und Stoppuhr gemessen. Da die Geschwindigkeits-Änderungen schon bei kleinen Temperatur-Änderungen sehr groß sind, so hängt die Genauigkeit der Messungen praktisch nur von der Genauigkeit der Temperatur-Bestimmungen ab.

<sup>15)</sup> Johnston, H. L., Journ. Amer. chem. Soc. 57, 484 [1935].

<sup>16)</sup> Emeléus, H. J., James, J. W., King, A., Pearson, T. G., Purcell, R. H. u. Briscoe, H. V. A., Journ. chem. Soc. London 1934, 1207.

Beispiel einer Messung:

$$\left. \begin{aligned} t_1 &= 3.837^{\circ} & v_1 &= 4.3 \times 10^{-3} \text{ cm/sec.} \\ t_2 &= 3.938^{\circ} & v_2 &= -3.7 \times 10^{-3} \text{ cm/sec.} \end{aligned} \right\} t_0 = 3.891^{\circ}.$$

Die Änderung der Steiggeschwindigkeit mit der Temperatur ist für die einzelnen Schwimmer verschieden. Das geht aus Tabelle 2 hervor, in der diese Änderung, die wir als Steigvermögen bezeichnen wollen, gemessen in  $\frac{\text{cm/sec}}{^{\circ}\text{C}}$ , für die einzelnen Schwimmer zusammengestellt ist. Mit diesen Schwimmern wurden ihre Schwebetemperaturen in den einzelnen Wasser-Arten gemessen. Der Mittelwert der mit einem be-

Tabelle 2: Steigvermögen der Schwimmer.

Schwimmer Nr.	5a	5b	6	10
Steigvermögen $\frac{\text{cm/sec}}{^{\circ}\text{C}}$ .....	$83.7 \times 10^{-3}$	$62.5 \times 10^{-3}$	$61.6 \times 10^{-3}$	$71.5 \times 10^{-3}$
Mittel aus Messungen .....	28	12	68	72

stimmten Schwimmer in einem Zeit-Intervall, in dem seine Schwebetemperatur praktisch konstant blieb, gefundenen Schwebetemperaturen für die verschiedenen Wasser-Arten wird als  $t_0$  bezeichnet. Die so bestimmten  $t_0$ -Werte erwiesen sich für alle Wasser-Arten mit Ausnahme des technologischen Wassers II als innerhalb der Versuchsfehler gleich, wie beispielsweise Tabelle 3 zeigt. Es konnte daher aus solchen Messungsreihen ein Mittelwert  $t_w$  berechnet werden, der die mittlere Schwebetemperatur des Schwimmers in gewöhnlichem Wasser angibt. Die Abweichungen der einzelnen  $t_0$ -Werte von  $t_w$ , also

Tabelle 3: Messungen mit Schwimmer 10 in der Zeit vom 27. Februar bis 1. März 1935;  $t_w = 3.997^{\circ}$ .

Wasserart	Mittel aus Messungen	$t_0$	$\Delta t$
Berliner Leitungswasser .....	2	$3.995^{\circ}$	$-0.002^{\circ}$
Destilliertes Wasser von Schering .....	2	$4.003^{\circ}$	$+0.006^{\circ}$
Krystallwasser aus Gips .....	2	$3.995^{\circ}$	$-0.002^{\circ}$
Technologisches Wasser I .....	2	$3.996^{\circ}$	$-0.001^{\circ}$

( $t_0 - t_w$ ), wurden mit  $\Delta t$  bezeichnet. Die durch zahlreiche Einzelmessungen in dieser Weise ermittelten  $\Delta t$ -Werte sind für die einzelnen Wasser-Arten in Tabelle 4 zusammengestellt, wobei in Klammern die Zahl der Messungen angegeben ist, aus der diese Werte

Tabelle 4: Abweichungen der Schwebetemperatur gegenüber dem Mittelwerte für gewöhnliches Wasser.

Berliner Leitungswasser $\Delta t$	Destilliertes Wasser von Schering $\Delta t$	Krystallwasser aus Polyhalit $\Delta t$	Krystallwasser aus Gips $\Delta t$	Technologisches Wasser I $\Delta t$	Technologisches Wasser II $\Delta t$
$+0.012^{\circ}$ (2)	$0.000^{\circ}$ (4)	$-0.007^{\circ}$ (5)	$-0.006^{\circ}$ (2)	$0.000^{\circ}$ (3)	$+0.023^{\circ}$ (3)
$-0.002^{\circ}$ (3)	$-0.005^{\circ}$ (2)	$-0.007^{\circ}$ (4)	$0.000^{\circ}$ (5)	$-0.009^{\circ}$ (1)	$-0.005^{\circ}$ (2)
$+0.004^{\circ}$ (5)	$0.000^{\circ}$ (5)	$+0.015^{\circ}$ (4)	$-0.003^{\circ}$ (4)	$-0.005^{\circ}$ (3)	$+0.013^{\circ}$ (4)
$+0.004^{\circ}$ (4)	$+0.005^{\circ}$ (4)	$+0.003^{\circ}$ (4)	$-0.005^{\circ}$ (4)	$-0.005^{\circ}$ (4)	$+0.022^{\circ}$ (4)
$+0.004^{\circ}$ (4)	$+0.001^{\circ}$ (4)	$-0.003^{\circ}$ (2)	$-0.002^{\circ}$ (4)	$-0.015^{\circ}$ (3)	$-0.005^{\circ}$ (3)
$+0.006^{\circ}$ (3)	$+0.006^{\circ}$ (3)	$-0.001^{\circ}$ (2)	$+0.001^{\circ}$ (3)	$-0.002^{\circ}$ (2)	$-0.001^{\circ}$ (2)
$+0.006^{\circ}$ (2)	$-0.002^{\circ}$ (2)	$-0.001^{\circ}$ (5)	$-0.001^{\circ}$ (2)	$+0.012^{\circ}$ (3)	$-0.002^{\circ}$ (5)
$-0.011^{\circ}$ (3)	$-0.002^{\circ}$ (5)		$+0.002^{\circ}$ (3)		

gebildet wurden. Aus diesen Werten endlich wurde, wieder unter Berücksichtigung der Zahl der Messungen, ein Mittelwert  $\Delta t_m$  für jede Wasser-Art ermittelt. Diese sind in Spalte 3 von Tabelle 5 verzeichnet. Aus den  $\Delta t_m$ -Werten wurde der Unterschied im  $D_2O$ -Gehalt der einzelnen Wasser-Arten zu gewöhnlichem Wasser in folgender Weise berechnet: Aus der Änderung der Dichte von gewöhnlichem Wasser mit der Temperatur ergibt sich, daß im Intervall zwischen  $20^\circ$  und  $21^\circ$ , in dem diese Messungen aus-

Tabelle 5:  $D_2O$ -Gehalt verschiedener Wasser-Arten.

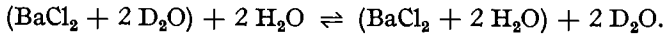
Wasser-Art	Zahl der Messung.	$\Delta t_m$	$\Delta d \cdot 10^6$	$\Delta D_2O/10^6$ ( $H_2O + D_2O$ )	$D_2O/10^6$ ( $H_2O + D_2O$ )
Berliner Leitungswasser	26	+0.0026°	+0.52	+ 4.8	172.1
Destilliertes Wasser von Schering .....	29	+0.0006°	+0.12	+ 1.1	168.4
Krystallwasser aus Polyhalit .....	27	-0.0002°	-0.04	- 0.4	166.9
Krystallwasser aus Gips Technologisches	27	-0.0017°	-0.34	- 3.2	164.1
Wasser I .....	20	-0.0030°	-0.60	- 5.6	161.7
Technologisches Wasser II.....	23	+0.0075°	-1.50	+13.9	181.2

geführt wurden, durch eine Temperatur-Erhöhung von  $0.1^\circ$  die Dichte um  $20 \cdot 10^{-6}$  vermindert wird. Die so berechneten Dichte-Änderungen  $\Delta d \cdot 10^6$  sind in Spalte 4 von Tabelle 5 angegeben. Da eine Dichte-Änderung von  $1 \cdot 10^{-6}$  einem Gehalt von 9.28, Molen  $D_2O/10^6$  Mol ( $H_2O + D_2O$ ) entspricht<sup>12)</sup>, so entspricht einer Änderung der Schwebetemperatur um  $0.1^\circ$  eine Zu- oder Abnahme von 185.7 Molen  $D_2O/10^6$  ( $H_2O + D_2O$ ) gegenüber gewöhnlichem Wasser. Die so errechneten Änderungen im  $D_2O$ -Gehalt gegenüber gewöhnlichem Wasser  $\Delta D_2O/10^6$  ( $H_2O + D_2O$ ) sind in Spalte 5 und der Gesamtgehalt der einzelnen Wasser-Arten an  $D_2O$ , gemessen in Molen  $D_2O/10^6$  ( $H_2O + D_2O$ ), ist in Spalte 6 zusammengestellt.

Die Genauigkeit jeder einzelnen Messung hängt hauptsächlich von der Bestimmung der Schwebetemperatur ab. Diese ist bei unserer Versuchsanordnung nur bis auf  $\pm 0.005^\circ$  bestimmbar. Dieser Ungenauigkeit entspricht ein Fehler von  $\pm 1.0 \times 10^{-6}$  in der Bestimmung der Dichte und ein Fehler von  $\pm 9.28, D_2O/10^6$  ( $H_2O + D_2O$ ) bei der Bestimmung des  $D_2O$ -Gehaltes. Diese Messungen beweisen, daß, wie bereits vorausgenommen wurde, von allen untersuchten Wasser-Arten nur im technologischen Wasser II eine die Versuchs-Fehler etwas übersteigende Anreicherung an  $D_2O$  nachzuweisen ist.

Da Taylor an Bariumchlorid nachgewiesen hat, daß es in  $D_2O$  schwerer löslich ist als in  $H_2O$ , und man annehmen muß, daß das gleiche auch für die meisten oder sogar alle anderen krystallwasser-haltigen Salze gilt, so ist es, wie schon in der Einleitung dargelegt, schwer verständlich, daß im Krystallwasser aller bisher untersuchten Salze und Mineralien keine wesentliche Anreicherung an  $D_2O$  gefunden wurde. Denn es muß, wenn in einer Lösung von  $D_2O$  nebeneinander zwei Krystalle von  $BaCl_2 + 2 H_2O$  und  $BaCl_2 + 2 D_2O$  liegen, letzteres Salz weniger löslich als das andere ist und der  $D_2O$ -Gehalt der Lösung ausreicht, allmählich alles  $BaCl_2 + 2 H_2O$  in  $BaCl_2 + 2 D_2O$  ungewandelt werden. Diese Reaktion nennen wir Krystallisations-Reaktion. Ihre Geschwindigkeit ist durch 2 Geschwindigkeiten, nämlich die Auflösungs-Geschwindigkeit von  $BaCl_2 + 2 H_2O$  und die Kry-

stallisations-Geschwindigkeit von  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  bestimmt. Neben dieser verläuft aber noch eine andere Reaktion. Das ist die Austausch-Reaktion zwischen dem  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt des Krystalls und der Lösung, die geschrieben werden kann:



Nur wenn diese Austausch-Reaktion sehr langsam gegen die erste ist, muß aus einer Mischung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  reines  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  auskristallisieren. Verläuft die Austausch-Reaktion aber sehr schnell gegen die erste Reaktion, so wird die durch die erste Reaktion erzielte Anreicherung an  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  in der Krystall-Phase durch die Austausch-Reaktion sofort wieder rückgängig gemacht werden. Dann ist das Konzentrations-Verhältnis von  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Krystall-Phase nur vom Verteilungs-Verhältnis von  $\text{D}_2\text{O}$  zwischen der flüssigen und der Krystall-Phase abhängig. Ist der Verteilungs-Koeffizient nahe = 1, so wird der  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt der Krystall-Phase stets gleich dem  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt der Flüssigkeits-Phase bleiben, wie groß auch der Unterschied in der Löslichkeit zwischen  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  sei.

Die Tatsache, daß in krystallwasser-haltigen Mineralien keine wesentliche Anreicherung an  $\text{D}_2\text{O}$  gefunden werden konnte, beweist also, daß die Austausch-Reaktion schnell gegen die Krystallisations-Reaktion verläuft, und daß der Verteilungs-Koeffizient von  $\text{D}_2\text{O}$  zwischen Flüssigkeits- und Krystall-Phase nahe = 1 ist. Die Unterschiede im  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt, die bei einzelnen Mineralien gefunden wurden, hängen also wahrscheinlich überhaupt nicht mit der kleineren Löslichkeit krystallwasser-haltiger Salze in  $\text{D}_2\text{O}$  zusammen, sondern sind dadurch hervorgerufen, daß in der Wasser-Phase, aus der diese Mineralien auskristallisierten, schon eine Anreicherung an  $\text{D}_2\text{O}$  bestand. Das wird dadurch wahrscheinlich, daß, wie die Zusammenstellung von Tabelle 1 zeigt, ähnliche Konzentrations-Unterschiede an  $\text{D}_2\text{O}$  wie im Krystallwasser der Mineralien auch in den Weltmeeren vorkommen.

Dies angenommen, bekommt die Löslichkeits-Bestimmung von Bariumchlorid die folgende Bedeutung: An der Oberfläche der in eine  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung zur Löslichkeits-Bestimmung hineingegebenen  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ -Krystalle stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt des Krystalls und der Lösung ein. Je größer die Oberfläche der zur Löslichkeits-Bestimmung verwendeten  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ -Krystalle im Verhältnis zur Menge des ursprünglich aus reinem  $\text{D}_2\text{O}$  bestehenden Lösungsmittel ist, um so mehr wird die gefundene Löslichkeit von der Löslichkeit von  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  abweichen und sich der Löslichkeit von  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  nähern. Die Größe der Krystall-Oberfläche hängt wieder von der Menge des zur Volum-Einheit des Lösungsmittels zugesetzten Krystall-Pulvers und von seinem Mahlungsgrad ab. Außer von der Temperatur ist daher die Löslichkeit noch von diesen beiden Faktoren abhängig. Sie wird sich drittens auch noch mit der Zeit in dem Maße ändern, in dem die Austausch-Reaktion allmählich in das Innere der Krystall-Phase vordringt. Man kann daher bei konstanter Temperatur nur für die Löslichkeit von  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und für die Löslichkeit von  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  konstante Zahlen, unabhängig von der Menge der Krystall-Phase und der Lösung, erwarten. Eine Löslichkeits-Bestimmung von  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{D}_2\text{O}$  oder  $\text{BaCl}_2 + 2 \text{D}_2\text{O}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  kann aber, da ein vollständiger Ausgleich im  $\text{D}_2\text{O}$ -Gehalt durch die ganze Krystall-Phase hindurch innerhalb der Beobachtungs-Zeit nicht zu erwarten ist, zu keinen definierten Werten führen.

## Zusammenfassung.

Die  $D_2O$ -Anreicherung im Krystallwasser der von uns untersuchten Mineralien ist kleiner als die von anderen Autoren in natürlichen Wässern verschiedenen Ursprungs gefundene. Auch andere Autoren fanden im Krystallwasser von Salzen und von Mineralien keinen größeren  $D_2O$ -Gehalt, als Wasserarten natürlichen Ursprunges zu haben pflegen. Es ist daher bisher keine  $D_2O$ -Anreicherung bei der Auskrystallisation von Salzen und Mineralien nachgewiesen. Dies wird durch die Annahme erklärt, daß die Krystallbildungsgeschwindigkeit klein ist, verglichen mit der Geschwindigkeit der Austauschreaktion zwischen dem  $D_2O$ -Gehalt der wäßrigen und der krystallinen Phase.

Die Löslichkeit krystallwasser-haltiger Salze in  $D_2O$  und ebenso die Löslichkeit krystalldeuteriumoxyd-haltiger Salze in  $H_2O$  wären dann auch bei konstanter Temperatur keine Konstanten, sondern von der Menge des zur Löslichkeits-Bestimmung benutzten Salzes und anderen Faktoren abhängig. Beide Löslichkeiten müßten zwischen der Löslichkeit des krystallwasser-haltigen Salzes in  $H_2O$  und der des krystalldeuteriumoxyd-haltigen Salzes in  $D_2O$  liegen, die beide von den angewandten Salzmengen usw. unabhängig, also wahre Konstanten sind.

Die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Reichsanstalt für Arbeits-Vermittlung zur Verfügung gestellt, wofür wir bestens danken.

---

**384. F. Reindel und K. Niederländer: Nor- und Bisnor-lithocholsäure.**

[Aus d. Chem. Institut Weihenstephan d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 24. September 1935.)

Im Verlaufe einer Arbeit, die zunächst den Aufbau von Sterinen, besonders von homologen Sterinen, ausgehend von Lithocholsäure, zum Ziel hatte, haben wir auch die Seitenkette dieser Ausgangs-Gallensäure weiter abgebaut\*). Diese Abweichung von unserem ursprünglichen Ziel schien uns nicht nur deshalb berechtigt, weil die lückenlose Kenntnis jeder neuen Verbindung mit abgeänderter Seitenkette des tetracyclischen Sterin- oder Gallensäure-Gerüsts nach dem heutigen Stand der Forschung erwünscht ist, sondern wir verfolgten damit auch den Zweck, zu prüfen, ob die so erhaltene Norlithocholsäure für den Aufbau von Sterinen in Bezug auf Ausbeute einen besseren Ausgangspunkt darstellen würde als die Lithocholsäure.

Beim Abbau der Lithocholsäure-Seitenkette um 1 bzw. 2 C-Atome bedienten wir uns im wesentlichen der Methode von H. Wieland, O. Schlichting und R. Jacobi<sup>1)</sup>, wobei wir fast ausschließlich die Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Litho- bzw. Nor-lithocholsäuremethyl- bzw. -äthylester verwendeten<sup>2)</sup>. Die erhaltenen Zwischenprodukte und Abbau-Stufen sind in folgenden Formeln wiedergegeben:

---

\*) Anmerk. bei der Korrektur: In der Reihe der 3-Oxy-allo-cholansäure ist dieser Abbau inzwischen von O. Dalmer u. Mitarbeitern durchgeführt worden; vergl. B. 68, 1814 [1935]. <sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 161, 80 [1926].

<sup>2)</sup> Das erste Umsetzungsprodukt von Lithocholsäure-ester mit Methyl-magnesiumjodid ist inzwischen auch von L. Ruzicka u. M. W. Goldberg, Helv. chim. Acta 18, 668 [1935], in Lösung erhalten worden.