

2) Nach 10-stdg. Kochen mit 20-proz. Salzsäure wurden beide Tricarbonsäuren mit 90% Ausbeute unverändert wiedergewonnen (Schmp. 177°, 198°).

3) Nach 4-stdg. Kochen mit Eisessig schmolzen die Säuren bei 163° bzw. 189°, doch wurden bereits nach 1-maligem Umlösen aus Salzsäure, unter 20% Materialverlust, die richtigen Schmelzpunkte erreicht (177°, 197°).

4) Durch Erhitzen auf 190—200° konnte aus beiden Tricarbonsäuren die Anhydrosäure vom Schmp. 120° in etwa 60% Ausbeute gewonnen werden; daneben wurde in jedem Fall die hochschmelzende Säure in der oben angegebenen Weise isoliert.

Darstellung der Anhydrosäure vom Schmp. 130°.

0.4 g (1 Mol.) Tricarbonsäure vom Schmp. 198° wurden mit 0.15 g (1 Mol.) Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade bis zur Auflösung gelinde erwärmt, und die Lösung im Vakuum-Exsiccator abgedunstet. Der Rückstand (0.3 g Schmp. 129°), in 6 ccm heißem Benzol gelöst, ergab 0.2 g reine Anhydrosäure. Kleine Nadelchen, Schmp. 130°. Im Gemisch mit der isomeren Anhydrosäure (Schmp. 120°) wird der Schmp. auf 100—108° erniedrigt. Von heißem Wasser wurde die Anhydrosäure leicht gelöst; beim Abdampfen konnte eine Tricarbonsäure vom Schmp. 195—196° isoliert werden.

0.1216 g Sbst.: 0.2800 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₅. Ber. C 62.88, H 4.88. Gef. C 62.78, H 5.07.

237. E. H. Riesenfeld und T. L. Chang: Versuch einer Anreicherung der schwereren Wasser-Isotopen in gewöhnlichem Wasser durch fraktionierte Krystallisation.

(Aus Berlin eingegangen am 29. April 1936.)

Da die Schmelzpunkte von H₂O (0°), HDO (2.1°)¹⁾ und D₂O (3.8°) um mehrere Grade auseinander liegen, so könnte es möglich sein, durch fraktionierte Krystallisation eine Anreicherung von HDO und D₂O in der Krystall-Phase zu erzielen. H₂O, HDO und D₂O bilden eine lückenlose Mischkrystall-Reihe¹⁾. Aus dem Schmelzdiagramm des Zweistoff-Systems H₂O-D₂O wäre nach Seltz²⁾ zu erwarten, daß eine etwa 40 molproz. D₂O³⁾ Mischung die

¹⁾ V. K. La Mer u. W. N. Baker, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2642 [1934]. Diese fanden, daß der Gefrierpunkt von H₂O-D₂O-Gemischen nicht dem Molenbruch proportional ansteigt, sondern eine nach oben gekrümmte Linie bildet. Er beträgt: $t = 4.213 N - 0.411 N^2$, wo N der Molenbruch von D₂O ist. M. Deželić (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 173 [1935]) findet im Widerspruch zu obigen Autoren eine gradlinige Beziehung zwischen Gefrierpunkt und Molenbruch. Doch machen diese Messungen, über deren Ausführung keine Einzelheiten angegeben sind, und die auch nicht zahlenmäßig, sondern nur durch eine recht grob gezeichnete Kurve wiedergegeben werden, nicht den Eindruck, als ob sie eben so genau wären wie die der amerikanischen Forscher.

²⁾ H. Seltz, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 307 [1934]; s. auch ^{*)}.

³⁾ Es ist üblich, vom D₂O-Gehalt des Wassers zu sprechen, obwohl bei kleinen Konzentrationen von D das Wasser praktisch nur HDO enthält. So läßt sich aus der Gleichgewichtskonstante $(\text{HDO})^2/(\text{H}_2\text{O})(\text{D}_2\text{O}) = 3.26$ bei 25° (B. Töpley und H. Eyring, Journ. Chem. Physics **2**, 217 [1934]) berechnen, daß in gewöhnlichem Wasser neben 347 Mol HDO/10⁶ Mol (H₂O, HDO, D₂O) nur 0.037 Mol D₂O/10⁶ Mol (H₂O, HDO, D₂O) vorhanden sind.

günstigste Bedingung für eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation bietet. Der Abstand zwischen der Liquidus- und Solidus-Kurve sollte hierfür etwa $\frac{1}{2}$ Molprozent betragen. Wie La Mer und Baker¹⁾ bemerkten, kann diese theoretisch berechnete Anreicherung des schweren Wassers in der Solidus-Phase wegen irreversibler Krystallisation in der Praxis schwer realisiert werden.

La Mer, Eichelberger und Urey⁴⁾ haben eine solche Lösung untersucht. Sie ließen $\frac{1}{3}$ einer 41.5-molproz. D₂O-Lösung ($d_{20}^{25} = 1.04456$) unter 3-stdg. Rühren langsam auskrystallisieren, konnten aber keinen Dichte-Unterschied von 0.02% = etwa 200 γ ($1 \gamma = 10^{-6}$ g/ccm) zwischen Eis und Lösung nachweisen. Die Autoren haben auch keine größere Senkung der Temperatur während der Krystallisation als 0.002° (Versuchsfehler) beobachtet. Durch verlangsamte Krystallisation von 90-proz. D₂O konnten Taylor und Selwood⁵⁾ keine Anreicherung erzielen. Zum gleichen negativen Ergebnis kam Bruni⁶⁾. Er ging von gewöhnlichem Wasser aus, engte dieses durch 9 aufeinanderfolgende fraktionierte Krystallisationen auf $\frac{1}{14300}$ ein und stellte fest, daß die hierbei erzielte Anreicherung sicher weniger als 1:10000, wahrscheinlich weniger als 1:100000 beträgt. Bezieht man, wie Gilfillan vorschlägt, diese Zahlen auf die Dichte, so heißt das, daß kein Dichte-Unterschied von 100 bzw. 10 γ zwischen Krystall- und Flüssigkeits-Phase gefunden wurde. Durch weitere Verfeinerung der Dichte-Bestimmung kommt Gilfillan⁷⁾ zu einem positiven Ergebnis. Er findet beim Einengen von destilliertem Wasser auf die Hälfte durch 2-stdg. Rühren eine Dichte-Zunahme von 0.1 γ . Andererseits haben Eucken und Schäfer⁸⁾ eine Senkung der Temperatur von 0.018° während der Krystallisation einer 37.9 gewichtsproz. D₂O-Lösung beobachtet. Wenn man aber ohne jede Korrektur eine Gerade durch die von ihnen beobachteten Schmelztemperaturen im Haltegebiet legt, so erhält man nur eine Temperatursenkung von etwa 0.01°. Während der von Eucken und Schäfer angegebene Wert (0.018°) dem theoretischen (0.019° nach ihnen) nahekommt, beträgt der aus ihren Beobachtungen abgeleitete Wert nur 50% d. Th. Aber auch dieser geschätzte Wert steht immer noch im Widerspruch mit den schon oben erwähnten Ergebnissen von La Mer, Eichelberger und Urey; denn diese Autoren können beim Auskrystallisieren von $\frac{1}{3}$ einer ähnlichen D₂O-Lösung noch nicht einmal eine Erniedrigung von 0.002° (Versuchsfehler) feststellen. Nach beendeter Krystallisation beträgt also nach diesen Autoren die Temperatursenkung < 0.006°, d. h. weniger als 30% d. Th.

Das gewöhnliche Wasser enthält 18.3 γ HDO und 220 γ H₂O¹⁸. Läßt man einen Teil des Wassers auskrystallisieren, so kann man nach Seltz unter

⁴⁾ V. K. La Mer, W. C. Eichelberger u. H. C. Urey, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 248 [1934]

⁵⁾ H. S. Taylor u. P. W. Selwood, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 998 [1934].

⁶⁾ G. Bruni, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2013 [1934].

⁷⁾ E. S. Gilfillan jr., Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2201 [1934]. Wie Gilfillan aus dem Versuch von 4) eine theoretische Dichte-Zunahme von 0.22 γ berechnen will, ist nicht ersichtlich. Denn in 4) ist nur eine Anreicherungsgrenze festgestellt, die nicht erreicht werden kann. Damit fallen auch die aus dieser Berechnung auf den Schmelzpunkt von H₂O¹⁸ gezogenen Schlüsse in sich zusammen, s. ¹¹⁾.

⁸⁾ A. Eucken u. K. Schäfer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Chemie **1**, 109 [1935].

Benutzung des Wertes für die Schmelzwärme von HDO gleich 1493 cal⁹⁾ die Anreicherung von HDO in der Krystall-Phase zu 0.39 γ berechnen. Gleichzeitig muß auch eine Anreicherung an H₂O¹⁸ erfolgen. Unter Benutzung des Wertes für die Schmelzwärme von H₂O¹⁸ gleich 1441 cal¹⁰⁾ und des Wertes +0.3⁰ für seinen Schmelzpunkt¹¹⁾ kann man diese Anreicherung zu 0.6 γ berechnen.

Anders waren die Versuchsbedingungen, durch die wir eine Anreicherung der schwereren Wasser-Isotopen in gewöhnlichem Wasser zu erzielen suchten. Wir nahmen an, daß die oben angeführten negativen Ergebnisse bzw. die sehr kleine Anreicherung möglicherweise auch daher rühren könnten, daß die primäre Krystallisationsanreicherung durch Austauschreaktion zwischen flüssiger und fester Phase sofort wieder rückgängig gemacht würde. Wir entfernten daher das durch die Abscheidung von HDO und H₂O¹⁸ verarmte Wasser sehr schnell vom auskrystallisierten und ersetzten es durch neues, normales Wasser. Wir ließen also das Wasser zu diesem Zwecke an dem ausfrierenden Eis mit sehr großer Geschwindigkeit vorbeiströmen.

Die Versuchsanordnung war folgende. In einem Eimer von etwa 35 l Inhalt war zentral ein unten verschlossenes Kupferrohr von 20 mm lichter Weite befestigt, das durch einen Motor in schnelle Drehung versetzt werden konnte. Das untere, etwa 15 cm lange Rohrstück war umgebogen und bildete einen Winkel von etwa 45⁰ mit der Achse. Der Eimer wurde mit Leitungswasser gefüllt, dessen Temperatur durch Eiszugabe nahe bei 0⁰ gehalten wurde. Das axiale Rohr war mit Alkohol gefüllt und wurde mit festem Kohlendioxyd gekühlt, so daß sich im Laufe des Versuches an der Außenseite des Rohres eine etwa 2 cm dicke Eisschicht ansetzte. Während des Versuches strömte dauernd Leitungswasser von oben in den Eimer ein, und die entsprechende Wassermenge wurde unten abgelassen. Nach Beendigung des Versuches wurde die Eisschicht von den untersten 10 cm des Kupferrohres abgelöst und aufgetaut. Das Wasser wurde mit Permanganat destilliert. Die Dichte des Destillats wurde nach der Schwimmer-Methode¹²⁾ gemessen, wobei die in der soeben angeführten Veröffentlichung näher angegebenen Vorsichtsmaßnahmen beachtet wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Dichten zeigen Schwankungen von 0.2 γ . Diese liegen innerhalb der Versuchsfehler, die etwas kleiner als in der soeben angeführten Untersuchung waren, also auf etwa 0.3 γ geschätzt wurden.

Es wurde wider Erwarten keine Anreicherung von HDO und H₂O¹⁸ in der Krystall-Phase gefunden. Die Anreicherung betrug also weniger als 20% des theoretischen Wertes 1.0 γ . Dies stimmt überein mit den Ergebnissen von La Mer, Eichelberger, Urey, Taylor, Selwood und Bruni, widerspricht aber denen von Gilfillan, Eucken und Schäfer. Zur Aufklärung dieser Diskrepanz sind weitere Versuche erforderlich.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß keine meßbare Anreicherung von HDO und H₂O¹⁸ in der Krystall-Phase festgestellt werden konnte.

⁹⁾ L. Jacobs, Trans. Faraday Soc. **31**, 813 [1935].

¹⁰⁾ Da der Unterschied der Verdampfungswärmen zwischen H₂O und H₂O¹⁸ nur 10% so groß ist wie der zwischen den Verdampfungswärmen von H₂O und HDO, so darf man wohl für das Verhältnis der Schmelzwärmen das gleiche Verhältnis annehmen.

¹¹⁾ T. L. Chang, Über die Wasserisotopen, Kap. 5, Dissertat. Berlin 1936.

¹²⁾ E. H. Riesenfeld u. M. Tobiank, B. **68**, 1962 [1935].

Tabelle 1.

Ver- such Nr.	Ausgangs- menge ccm Wasser	Produkt ccm Wasser	Ein- engung auf	Zeit- dauer Min.	Rühr- geschwindigkeit Umdrehungen/Min.	Dichte- Änderung des Eises γ
1	84000	110	$\frac{1}{704}$	9	210	-0.1
2	88000	90	$\frac{1}{975}$	20	130	+0.1
3	113000	160	$\frac{1}{706}$	20	210	0
4	117000	150	$\frac{1}{790}$	20	210	-0.2
5	180000	130	$\frac{1}{1305}$	70	160	-0.2

Dies liegt unzweifelhaft daran, daß die Austauschreaktion so schnell erfolgt, daß diese selbst durch eine Strömungsgeschwindigkeit von 1.5 m/Sek., mit der bei den am schnellsten gerührten Versuchen das Wasser am Eis vorüberströmte, nicht merklich unterbunden wird.

238. E. H. Riesenfeld und T. L. Chang: Über den Gehalt an HDO und H₂O¹⁸ in Regen und Schnee.

(Aus Berlin eingegangen am 29. April 1936.)

Das Regenwasser, Grundwasser und das Wasser in Flüssen und Seen hat man fast immer als normales Wasser angenommen. Es enthält 0.035% HDO, einem Dichte-Unterschied von $18.3\gamma^1$) und 0.2% H₂O¹⁸, einem Dichte-Unterschied von $220\gamma^2$) entsprechend. Das Ozeanwasser ist durchschnittlich $1.5\gamma^3$) schwerer als diese Wässer. Dieser Unterschied verteilt sich auf HDO und H₂O¹⁸, wie etwa Spalte 2 und 3 der Tabelle 2 andeuten. Also ist der Gehalt an HDO in Ozeanwasser gleich 0.036%, einem Dichte-Unterschied von 18.9γ entsprechend. Da das Ozeanwasser bei weitem die Hauptmenge des gesamten Wassers auf der Erde darstellt, und der größte Teil der Feuchtigkeit in der Atmosphäre aus dem Ozean aufsteigt, ist es richtiger, das Ozeanwasser als das Standardwasser zu betrachten, wenn man über die Zusammensetzung von Regen und Schnee spricht.

Während Unterschiede in der Zusammensetzung von Grund-, Quell- und Flußwasser⁴) bisher nicht beobachtet sind, fanden Harada und Titani⁵), daß der Regen am Anfange schwerer, aber am Ende leichter als das Leitungswasser ist. Aus einem Versuch über die ganze Dauer eines einmaligen Regens

¹) H. L. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 483 [1935]; A. J. Edwards, R. P. Bell u. J. H. Wolfenden, Nature **135**, 793 [1935]; L. Tronstad, J. Nordhagen u. J. Brun, Nature **136**, 515 [1935].

²) E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Ztschr. physikal. Chem. (B) **88**, im Druck.

³) H. E. Wirth, T. G. Thompson u. C. L. Utterback, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 400 [1935]. Dasselbst sind andere Arbeiten zitiert. Außerdem: H. I. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell u. H. V. A. Briscoe, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1948.

⁴) ebenda, S. 1214.

⁵) M. Harada u. T. Titani, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 206, 263, [1935].