

215. Hans Fromherz, Robert Sonderhoff und Heinz Thomas: Eine einfache Methode zur Bestimmung des D_2O -Gehaltes kleiner Wassermengen.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München.]

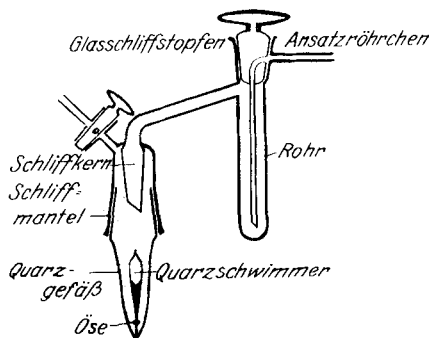
(Eingegangen am 29. April 1937.)

Bei Austausch-Untersuchungen mit schwerem Wasser steht man oft vor der Aufgabe, in kleinen, aus Versuchen stammenden Wassermengen den D_2O -Gehalt zu ermitteln. Wir haben eine einfache Methode ausgearbeitet, Dichte-Differenzen nach dem Schwimmerprinzip zu bestimmen, die ohne Schwierigkeit im chemischen Laboratorium verwendet werden kann. Sie hat sich insbesondere auch für die Ermittlung des D_2O -Gehaltes der kleinen Wassermengen bewährt, wie sie bei der Halbmikro-Verbrennung von D-haltigen organischen Substanzen anfallen.

Wir haben das bekannte Prinzip verwendet, die Dichte des Wassers, in dem ein Schwimmkörper schwimmt, solange zu verändern, bis dieser weder steigt noch sinkt. Als Variablen für die Dichteänderung des Wassers dienen Temperatur und Druck. Die Temperatur des Thermostaten wird auf einige hundertstel Grad unterhalb des Schwebepunktes des Schwimmers eingestellt. Zur genauen Einstellung des Schwebepunktes dient die allmähliche Verminderung des auf dem Wasser lastenden Luftdruckes.

Diese Variierung der Dichte des Wassers durch Änderung des hydrostatischen Druckes wurde zuerst von E. S. Gilfillan¹⁾ angewandt; doch umfaßt sie wegen der geringen Kompressibilität des Wassers für die meisten Zwecke einen zu geringen Bereich. Die Variierung der Temperatur für sich allein wurde von G. N. Lewis und R. T. Macdonald²⁾ und von Erlenmeyer und Gärtner³⁾ benutzt; die genaue Einstellung der Schwimmtemperatur bei diesen Verfahren ist aber langwierig.

Bei unserem Kombinationsverfahren dient die Druckveränderung nur gleichsam zur Feinregulierung in Verbindung mit der gröberen Temperaturregulierung. Ein im Prinzip gleiches Verfahren wurde von E. Hofer⁴⁾ angegeben; es benützt 10 ccm Flüssigkeit. Bei unserer Methode ließen sich dagegen die Abmessungen vom Schwimmkörper (Volumen 0.1 ccm) und vom Meßgefäß (2.5 ccm) so klein gestalten, daß die Dichtebestimmung mit nur 1 ccm Flüssigkeit leicht ausgeführt werden kann. Die Anordnung ist aus Abbild. 1 ersichtlich. Der Schwimmer und das Meßgefäß sind aus Quarz. Am Boden des Meßgefäßes befindet sich eine Führungsöse aus Quarz für den Schwimmer (vergl. Abbild. 1).



Abbild. 1.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 406 [1934]; D. Rittenberg u. R. Schoenheimer, Journ. biol. Chem. **111**, 169 [1935].

²⁾ Journ. chem. Physics **1**, 341 [1933].

³⁾ Helv. chim. Acta **19**, 129 [1936].

⁴⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **27**, 467 [1934].

Der Schwimmer ist so bemessen, daß er in Leitfähigkeitswasser bei etwa 25° in der Schwebelage bleibt⁵⁾. Über einen Schliff ist das Meßgefäß mit einem aus der Abbild. 1 ersichtlichen Gefäß verbunden, in welchem das Wasser, z. B. bei der Halbmikro-Verbrennung, aufgefangen wird. Bei der Verbrennung dient das Ansatzröhrchen zur Verbindung mit dem Verbrennungsrohr, der Schliffkern über ein geeignetes Zwischenstück zur Verbindung mit den Absorptionsgefäßen. Die in diesem Falle erhaltenen 10—20 mg Verbrennungswasser werden mit genau 1 ccm Leitfähigkeitswasser⁶⁾ verdünnt; dieses wird durch das Ansatzröhrchen (vergl. Abbild. 1) mit einer geeichten Pipette zugegeben. Nach Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe wird das Wasser in das Meßgefäß hinüberdestilliert, dadurch, daß das Meßgefäß mit Eiswasser gekühlt und das Destillationsrohr vorsichtig im Wasserbade allmählich erwärmt wird. Die Schliffe werden mit einem Spezialfett⁷⁾ gedichtet. Die Erfahrungen bei der Verbrennung D-haltiger Verbindungen werden im Rahmen einer anderen Arbeit⁸⁾ mitgeteilt.

Die Destillationsapparatur wird vor jeder Messung mit Alkohol sorgfältig von Fett befreit, in destilliertem Wasser 1 Stde. auf 90° erwärmt und dann im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Eine besondere Sorgfalt erfordert naturgemäß der winzige Quarzschwimmer, dessen Volumen und Gewicht ja auf das Genaueste erhalten bleiben müssen. Deshalb hat jede Behandlung der Apparatur mit scharfen Mitteln (Bichromatschwefelsäure u. a.) unbedingt zu unterbleiben.

Dieser Forderung trägt folgendes Verfahren Rechnung: Der Schwimmer wird zunächst 1/2 Stde. in reinem Alkohol gelassen, dann mit destilliertem Wasser abgespült und 2 Stdn. in ein Gläschen mit destilliertem Wasser gestellt. Danach kommt er zur Trocknung in ein sauberes Gläschen unter Verschluss mit Filterpapier. In die Bäder und in die Apparatur wird der Schwimmer ausschließlich mit einer geeigneten Platin-Öse gebracht.

Zur Dichtebestimmung selbst wird das Quarzgefäß an die aus Abbild. 2 ersichtliche Apparatur angesetzt. Die Temperatur des Thermostaten wird während der Messung auf 1/1000° konstant gehalten. Nach dem oben angegebenen Prinzip werden nun Temperatur und Druck ermittelt, bei denen der Schwimmer genau schwebt. Die Bewegungen des Schwimmers werden durch ein Glasfenster im Thermostaten mittels eines Fernrohres mit Meßokular beobachtet. Die Messung kann nach einiger Übung in 1/2 Stde. leicht ausgeführt werden. Der Druck läßt sich auf etwa 3—5 mm genau einstellen.

Bei der Berechnung geht man so vor, daß man die ermittelte Druckdifferenz gegen den Normaldruck von 76 cm in Grade umrechnet. Die in Abbild. 2 angedeuteten Puffergefäße ermöglichen eine bequeme Einstellung des Druckes.

Den Umrechnungsfaktor erhält man, wenn man bei zwei um einige hundertstel Grade verschiedene, genau bestimmten Temperaturen die zum

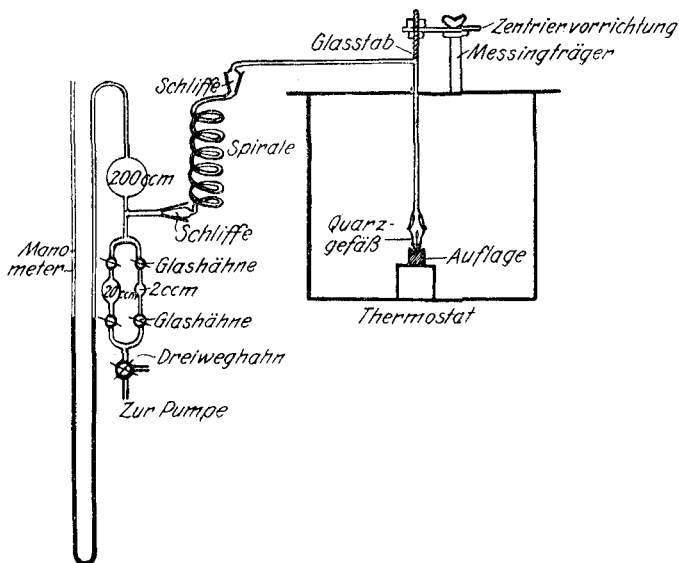
⁵⁾ Die aus Abbild. 1 und 2 ersichtliche Apparatur wurde von Hrn. Glasbläsermeister Wolf der Fa. Dr. Bender & Dr. Hobein, München, ausgeführt.

⁶⁾ Es ist nicht notwendig, luftfreies Wasser zu verwenden, da der Unterschied der Dichte von luftfreiem und luftgesättigtem Wasser bei 20° nur $4 \cdot 10^{-7}$ beträgt (W. J. Marek, Ann. Physik **44**, 171 [1891]).

⁷⁾ E. Zintl u. J. Goubeau, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **163**, 113 [1927].

⁸⁾ R. Sonderhoff u. H. Thomas, A.; vergl. vorläufige Mitteil. Naturwiss. **24**, 570 [1936].

Schwebepunkte gehörenden Drucke ermittelt. Diese Konstante ist bei unseren Schwimmern in der Gegend von 0.6 cm Hg/tausendstel Grad. Sie blieb monatelang konstant⁹⁾. Einen Unterschied in der Kompressibilität von schwerem und



Abbild. 2.

leichtem Wasser kann man bei den von uns verwandten verdünnten Lösungen vernachlässigen, um so mehr, als es sich bei dieser Druckänderung nur um eine Feinregulierung handelt.

Durch dieses Verfahren erhält man die Schwimmtemperatur auf etwa $\frac{1}{1000}^\circ$ genau.

Eine Meßreihe von verdünnten D_2O -Lösungen wurde jeweils eingeschlossen zwischen zwei Messungen der Schwimmtemperatur eines Standard-Leitfähigkeitswassers, das zur Verdünnung des zu untersuchenden schweren Wassers verwendet wurde.

Die Schwimmtemperaturen von direkt hintereinander in das Quarzgefäß eingefüllten Proben desselben Wassers stimmten auf $\frac{1}{1000}^\circ$ überein. Bei aufeinanderfolgenden Destillationen desselben Wassers unter Einschaltung der oben beschriebenen Reinigung (durch Destillation im Vak.) liegt die Übereinstimmung innerhalb von $\frac{3}{1000}^\circ$.

Die Temperatur wird an einem reichsamtllich geeichten Beckmann-Thermometer abgelesen, dessen Absolutwerte durch Vergleich mit einem reichsamtllich geeichten Thermometer bestimmt wurden. Der Bereich der Methode ist nur begrenzt durch den Bereich des Thermometers; beim Beckmann-Thermometer sind das also etwa 8° . Diese Temperaturdifferenz entspricht

⁹⁾ Bei größeren Abweichungen der Schwimmtemperatur von 25° muß man den Umrechnungsfaktor wegen des unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Wassers besonders bestimmen.

etwa 22 mg D₂O in 1 ccm Wasser. Die Genauigkeit der Messungen beträgt je nach deren Anzahl 2—5 · 10⁻³ Grad, das entspricht 6—14 Millionstel g D₂O/ccm; demnach läßt sich eine Menge von 10 mg D₂O, wie sie nach der Halbmikromethode der organischen Verbrennungsanalyse zu erwarten ist, auf etwa 0.3% bestimmen.

Zur Erläuterung der Methode sei folgendes Versuchsbeispiel angeführt:

221.5 mg schweres Wasser mit einem angegebenen Gehalt von 99.55% D₂O¹⁰⁾ wurden mit Leitfähigkeitswasser auf 25 ccm im Meßkölbchen aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung wurde in der oben beschriebenen Weise in das Meßgefäß überdestilliert und die Schwebetemperatur des Schwimmers bestimmt.

| | |
|---|-----------------------------|
| Thermostatentemperatur | 5.880° (korr.) |
| Druckdifferenz gegen den Außenluftdruck | 44.3 cm Hg |
| Barometerstand | 71.4 „ Hg |
| Umrechnungsfaktor für die Umrechnung von Druckdifferenz auf Temperaturdifferenz | 0.53 „ Hg/tausendstel Grad. |

Aus diesen Daten folgt:

Druckunterschied gegenüber dem Normaldruck: 44.3 + (76.0—71.4) = 48.9 cm Hg.

Umrechnung in Grad: 48.9 : 0.53 = 0.092°.

Schwimmtemperatur des Mischwassers: 5.880 + 0.092 = 5.972 Beckmann-Grade, das entspr. 28.174^{0 11)}.

Schwimmtemperatur des Standard-Leitfähigkeitswassers: 2.876 Beckmann-Grade, das entspr. 25.046^{0 11)}.

Mit den beiden ermittelten Temperaturen geschieht die Dichteberechnung in folgender Weise¹²⁾:

Dichtedifferenz von Wasser zwischen den Temperaturen 25.046 und 28.174⁰ (Landolt-Börnstein, Hauptwerk, S. 74, interpoliert) 0.997059—0.996210 = 0.000849 (bezogen auf Wasser von 4⁰).

Kubischer Ausdehnungskoeffizient von Quarzglas: 1.6 × 10⁻⁶; multipliziert mit der Temperaturdifferenz 3.1⁰ ergibt sich eine spezifische Ausdehnung von 5 × 10⁻⁶; dieser Wert ist von der ermittelten Dichtedifferenz 0.000849 abzuziehen; das ergibt 0.000844.

In die Formel von Lutén¹³⁾ für den Molenbruch von schwerem Wasser in einer Mischung geht aber die Dichte, gemessen bei 25⁰, bezogen auf Wasser von 25⁰ (nicht auf 4⁰) ein. Die Umrechnung geschieht nach folgender Formel: Dichtedifferenz Δs bei 25⁰, bezogen auf Wasser von 25⁰:

$$\Delta s = d_{25}^{25} - 1 = 0.000844 \times \frac{0.1072}{d_4^t(\text{D}_2\text{O}) - d_4^t(\text{H}_2\text{O})} \dots \dots \dots \text{(I)}$$

hierbei bedeuten $d_4^t(\text{D}_2\text{O})$ und $d_4^t(\text{H}_2\text{O})$ die Dichten für D₂O und H₂O bei der Meßtemperatur t (28.174⁰), bezogen auf Wasser von 4⁰; 0.1072 ist der alte Wert für die Dichte $d_{25}^{25}(\text{D}_2\text{O}) - 1$; dieser muß aber hier in der obigen Formel verwendet werden, weil auf den Wert 0.1072 die Werte $d_4^t(\text{D}_2\text{O})$ der Tabelle im Landolt-Börnstein, 3. Erg.-Bd., S. 53, bezogen sind. Nach dieser Tabelle beträgt für unseren Fall (nämlich 28.174⁰) $d_4^t(\text{D}_2\text{O}) - d_4^t(\text{H}_2\text{O}) = 0.1070$.

Nach der obigen Formel folgt für Δs = 0.000845.

¹⁰⁾ Mit dieser Angabe geliefert von der „Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstof-aktieselskab“.

¹¹⁾ Auf Grund des Thermometervergleichs von Normal- und Beckmann-Thermometer unter Berücksichtigung von Gradwert (1.010), Kaliber- und Fadenkorrektur.

¹²⁾ vergl. auch H. Erlenmeyer u. H. Gärtner, l. c.

¹³⁾ Physic. Rev. 45, 161 [1934].

Die Lutensche Formel wird nun mit dem neuen Wert der Dichte $d_{25}^{25}(\text{D}_2\text{O}) = 1.1074$ angewandt¹⁴⁾. Unter Berücksichtigung, daß der Molenbruch N_1 für $\text{H}_2\text{O} = 1 - N_2$ ist ($N_2 =$ der Molenbruch für D_2O), wird die Formel von Lutens:

$$\Delta s = 0.1074 \cdot N_2 - 0.0012 \cdot N_2 + 0.0012 \cdot N_2^2.$$

Unter Vernachlässigung des quadratischen Gliedes folgt:

$$N_2 = \Delta s / 0.1062 \dots \dots \dots (II).$$

In unserem Falle ($\Delta s = 0.000845_6$) erhalten wir:

$$N_2 = 0.007961; N_1 = 0.992039.$$

Mit dem Molekulargewicht der $\text{D}_2\text{O} = 20.026$ und für $\text{H}_2\text{O} = 18.016$ finden wir:

$$g \text{ D}_2\text{O}/g \text{ Wasser} = \frac{0.007961 \times 20.026}{0.007961 \times 20.026 + 0.992039 \times 18.016} = \frac{8.84 \text{ mg D}_2\text{O pro g}}{\text{Wasser} \dots \dots \dots} (III),$$

das gibt 8.81 mg D_2O pro ccm Wasser. Aus der Einwaage wäre mit dem angegebenen Gehalt¹⁰⁾ des schweren Wassers (99.55 % D_2O) 8.82 mg D_2O pro ccm zu erwarten.

Zwei andere Bestimmungen mit einer Einwaage von 407.4 mg D_2O desselben Gehaltes in ein 25 ccm Meßkölbchen ergaben:

16.22 und 16.28 mg D_2O pro ccm Wasser, während mit dem angegebenen Gehalt des schweren Wassers von 99.55 % D_2O 16.22 mg zu erwarten waren.

Daß auch die Verbrennung D-haltiger organischer Verbindungen brauchbare Werte liefert, sei an einem Beispiel einer Bernstein-D₂-Säure, $\text{DOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOD}^{15)}$, gezeigt:

Verbrennungsanalyse: Einwaage = 25.59 mg. Wasser im Kondensationsgefäß = 12.02 mg (s. Abbild. 1); Wasser im CaCl_2 -Röhrchen = 0.28 mg; $\text{CO}_2 = 37.18$ mg.

Aus diesen Werten ergibt sich: C = 39.72 %; theoret. 39.97 %. Wasser = 48.07 %; theoret. 46.68 %.

Die Dichtebestimmung nach obiger Methode ergab folgende Werte (vergl. vorstehendes Versuchsbeispiel):

| | |
|--|---------------------|
| Schwimmtemperatur des Mischwassers | 25.662 ⁹ |
| Schwimmtemperatur des Standard-Leitfähigkeitswassers | 24.203 ⁹ |
| Dichtedifferenz von Wasser zwischen diesen beiden | |

Temperaturen

$$0.997273 - 0.996899 = 0.000374$$

Molenbruch für $\text{D}_2\text{O} = N_2 = 0.003509$ (nach Formel I und II). Daraus errechnet sich analog zu Formel III: 3.89 mg D_2O pro ccm Wasser.

Diese Menge D_2O ist enthalten in 12.02 mg Verbrennungswasser; das ergibt in Molprozent D_2O :

$$100 \times \frac{3.89 / [\text{D}_2\text{O}]}{3.89 / [\text{D}_2\text{O}] + (12.02 - 3.89) / [\text{H}_2\text{O}]} = 30.1 \text{ Molprozent.}$$

Theoretisch wären für die Bernstein-D₂-Säure 33.3 Molprozent schweres Wasser zu erwarten.

¹⁴⁾ L. Tronstad, J. Nordhagen u. J. Brun, Nature **136**, 515 [1935].

¹⁵⁾ vergl. R. Sonderhoff u. H. Thomas, in Vorbereitung.