

## 18. Über die Analyse H<sup>1</sup>- und H<sup>2</sup>-haltiger organischer Verbindungen

von H. Erlenmeyer und Hans Gärtner.

(30. XII. 35.)

Für die Charakterisierung von Verbindungen, die bei synthetischen Arbeiten mit den Wasserstoffisotopen erhalten werden, ist es von grösster Wichtigkeit, den Gehalt dieser Stoffe an H<sup>1</sup>- bzw. H<sup>2</sup>-Atomen genauestens festzustellen. Im Folgenden soll zuerst dargetan werden, in welchem Umfang und mit welcher Genauigkeit die Ermittlung dieser Werte durch die übliche Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse möglich ist und sodann wird ein Verfahren angegeben, nach welchem in allen Fällen und mit sehr grosser Schärfe ermittelt werden kann, wieviele von den in der zu untersuchenden Verbindung vorhandenen Wasserstoffatomen als H<sup>1</sup> oder als H<sup>2</sup> — das schwere Isotope des Wasserstoffs — vorliegen.

### *I. Anwendung der üblichen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen zur H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-Isotopenanalyse organischer Verbindungen.*

Dass durch die blosse Kenntnis der Wasserstoffwerte — berechnet aus dem Gewicht des bei der Verbrennung einer bekannten Menge Substanz entstandenen Wassers — in gewissen Fällen überhaupt nichts über den H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-Gehalt ausgesagt werden kann, lässt sich z. B. an der Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>12</sub> zeigen. Berechnet man aus den Formeln von C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>1</sup> und C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>2</sup> (Molekulargewichte 108 und 120) die Gewichtsmengen des durch Verbrennung der Substanz entstehenden Wassers (6 H<sub>2</sub><sup>1</sup>O = 108 und 6 H<sub>2</sub><sup>2</sup>O = 120), so findet man:

108 g C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> <sup>1</sup>	geben	108 g Wasser,
1 g C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> <sup>1</sup>	gibt	1 g Wasser,
120 g C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> <sup>2</sup>	geben	120 g Wasser,
1 g C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> <sup>2</sup>	gibt	1 g Wasser,

d. h. beide Verbindungen geben prozentual die gleiche Gewichtsmenge an Wasser, sodass durch blosse Wägung dieser Wassermengen kein Anhaltspunkt sich gewinnen lässt, ob dieses Wasser H<sub>2</sub><sup>1</sup>O oder H<sub>2</sub><sup>2</sup>O ist und ob ein Kohlenwasserstoff C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>1</sup> oder C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>2</sup> verbrannt worden ist.

Wenn der Quotient: Gewicht des bei Verbrennung von 1 Mol Substanz entstehenden Wassers dividiert durch das Molekulargewicht der Substanz als *F* bezeichnet wird, so gelten die Beziehungen:

- 1)  $F = 1$ ; H<sup>2</sup>-Substanz liefert prozentual gleich viel Wasser wie H<sup>1</sup>-Substanz.
- 2)  $F < 1$ ; H<sup>2</sup>-Substanz liefert prozentual mehr Wasser als H<sup>1</sup>-Substanz.
- 3)  $F > 1$ ; H<sup>2</sup>-Substanz liefert prozentual weniger Wasser als H<sup>1</sup>-Substanz.

Wenn man hingegen für das oben gewählte Verbindungspaar  $C_8H_{12}^1$  und  $C_8H_{12}^2$  den Prozentgehalt an Kohlenstoff berechnet, so ergibt sich:

für  $C_8H_{12}^1$  88,9% C, für  $C_8H_{12}^2$  80% C.

Durch die Bestimmung des Prozentgehalts an Kohlenstoff kann also ermittelt werden, ob  $C_8H_{12}^1$  oder  $C_8H_{12}^2$  vorliegt, wobei die Fehlergrenze durch die Fehler der Kohlenstoffbestimmung gegeben ist.

Im Folgenden sollen nun zuerst die Formeln entwickelt werden, die durch Verallgemeinerung und mathematische Ableitung sich für diese Zusammenhänge ergeben.

Wir bezeichnen eine Substanz, die nur H<sup>1</sup> enthält als H<sup>1</sup>-Substanz, eine Substanz, die nur H<sup>2</sup> enthält als H<sup>2</sup>-Substanz, und entsprechend eine Substanz, die H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup> enthält als H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-Substanz.

Es ist nicht möglich, die bei der Verbrennung einer H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-Substanz entstehende Wassermenge in gewohnter Weise umzurechnen in den Prozentgehalt der Substanz an Wasserstoff, da infolge der vorerst noch unbekanntens Zusammensetzung dieses Wassers aus  $H_2^1O$  und  $H_2^2O$  die zur Umrechnung nötigen Molekulargewichte ebenfalls unbekannt sind. Wir rechnen deshalb im Folgenden stets mit der durch die Verbrennung entstandenen Wassermenge selbst, ausgedrückt in Prozenten der eingewogenen Substanz und nennen diesen Wert kurz „Wasserprocente“ der Substanz<sup>1)</sup>. Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise nennen wir im Folgenden auch den Prozentgehalt einer Substanz an Kohlenstoff kurz „Kohlenstoffprocente“ dieser Substanz.

Zur formelmässigen Darstellung wurden folgende Abkürzungen gewählt:

$p_{H_2O}^1$  = Wasserprocente der H<sup>1</sup>-Substanz.

$p_{H_2O}^2$  = Wasserprocente der H<sup>2</sup>-Substanz.

$p_{H_2O}$  = Wasserprocente der H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-Substanz.

$p_C^1$  = Kohlenstoffprocente der H<sup>1</sup>-Substanz.

$p_C^2$  = Kohlenstoffprocente der H<sup>2</sup>-Substanz.

$p_C$  = Kohlenstoffprocente der H<sup>1</sup>-H<sup>2</sup>-Substanz.

$R$  = Molekulargewicht des Restes der Molekel, der nach Wegnahme aller Wasserstoffatome noch übrigbleibt.

<sup>1)</sup> Nachdem mit Hilfe dieser Wasserprocente oder der Kohlenstoffprocente nach den untenstehenden Formeln oder graphischen Darstellungen die Isotopenzusammensetzung der Verbindung ermittelt ist, könnte dann auch der Prozentgehalt der verbrannten Substanz an Wasserstoff angegeben werden.

$n$  = Anzahl der Kohlenstoffatome in der Molekel.

$z$  = Anzahl aller, in der Molekel vorhandenen Wasserstoffatome ( $H^1$  und  $H^2$ ).

$x$  = Anzahl der  $H^2$ -Atome in der Molekel.

$R + zH^1$  = Molekulargewicht der  $H^1$ -Substanz.

$R + zH^2$  = Molekulargewicht der  $H^2$ -Substanz.

$R + xH^2 + (z-x)H^1$  = Molekulargewicht der  $H^1$ - $H^2$ -Substanz.

$H^1, H^2; H_2^1O, H_2^2O; C$  = Atom- und Molekulargewichte dieser Atome und Molekeln<sup>1)</sup>.

Unter Verwendung dieser Bezeichnungen ergeben sich folgende Ausdrücke für die Wasserprocente:

$$p_{H_2O} = \frac{\left(\frac{x}{2} H_2^2O + \frac{z-x}{2} H_2^1O\right) \cdot 100}{R + xH^2 + (z-x)H^1} \quad 1)$$

$$p_{H_2O} = \frac{50 \cdot z \cdot H_2^1O}{R + zH^1} \quad 2)$$

$$p_{H_2O} = \frac{50 \cdot z \cdot H_2^2O}{R + zH^2} \quad 3)$$

aus 1) folgt:

$$x = \frac{50 z H_2^1O - p_{H_2O} (R + zH^1)}{(p_{H_2O} - 100) (H^2 - H^1)} = \frac{900 z - p_{H_2O} (R + zH^1)}{p_{H_2O} - 100} \quad 4)$$

aus 2) und 3) folgt:

$$p_{H_2O} = \frac{50 H_2^2O \cdot p_{H_2O}}{50 H_2^1O + p_{H_2O} (H^2 - H^1)} = \frac{1000 \cdot p_{H_2O}}{900 + p_{H_2O}} \quad 5)$$

und für die Kohlenstoffprocente:

$$p_C = \frac{n \cdot C \cdot 100}{R + xH^2 + (z-x)H^1} \quad 6)$$

$$p_C = \frac{n \cdot C \cdot 100}{R + zH^1} \quad 7)$$

$$p_C = \frac{n \cdot C \cdot 100}{R + zH^2} \quad 8)$$

aus 6) folgt:

$$x = \frac{n \cdot C \cdot 100 - p_C (R + zH^1)}{p_C (H^2 - H^1)} = \frac{1200 n - p_C (R + zH^1)}{p_C} \quad 9)$$

aus 2), 7) und 8) folgt:

$$p_C = \frac{p_C \cdot 50 \cdot H_2^1O}{50 H_2^1O + p_{H_2O} (H^2 - H^1)} = \frac{p_C \cdot 900}{900 + p_{H_2O}} \quad 10)$$

Mit Hilfe der Formeln 4) und 9) wäre es demnach möglich, aus den Analysenergebnissen  $p_{H_2O}$  und  $p_C$  für eine  $H^1$ - $H^2$ -Substanz zu berechnen, wieviele  $H^2$ -Atome in dieser Substanz enthalten sind. Infolge der beträchtlichen Fehlerquellen der analytischen Methoden wird sich jedoch die Verwendung dieser genauen Formeln nur in den seltensten Fällen rechtfertigen lassen, da in diesen Formeln kleine Fehler in den gefundenen Prozentzahlen sich als bedeutende Ungenauigkeiten in den Werten von  $x$  auswirken. Erst eine Be-

<sup>1)</sup> In den hier folgenden Formeln können mit genügender Genauigkeit die Atomgewichte von  $H^1$  bzw.  $H^2$  als 1 bzw. 2 angenommen werden.

rechnung der Werte von  $x$  in der ganzen durch die Fehlerquellen der Analyse bedingten Breite würde einen Anhaltspunkt über die Zuverlässigkeit der Methode in diesem konkreten Falle ergeben.

Übersichtlicher gestalten sich diese Abhängigkeiten bei einer graphischen Darstellung. Ausschlaggebend für die experimentelle Möglichkeit, durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse zu unterscheiden, ob eine Substanz mit  $H^1$ - oder  $H^2$ -Atomen vorliegt, ist die Grösse der Differenz zwischen den Wasserprozenten oder zwischen den Kohlenstoffprozenten der  $H^1$ - und der  $H^2$ -Substanz ( $p_{H^1_2O} - p_{H^2_2O}$  oder  $p_C - p_{\dot{C}}$ ). Wir haben deshalb mit Hilfe der Formeln 5) und 10) die Grösse dieser Differenzen für Verbindungen beliebiger Zusammensetzungen berechnet und die Ergebnisse in den Figuren 1, 2 und 3 graphisch dargestellt<sup>1)</sup>.

Aus Figur 1 ist zu ersehen, wie gross für eine beliebige Verbindung — die für den Fall, dass sie ausschliesslich mit  $H^1$ -Atomen aufgebaut ist, einen bestimmten Wert  $p_{H^1_2O}$  der Wasserprocente besitzt (Abszissenachse) — die Änderung der Wasserprocente ( $p_{H^1_2O} - p_{H^2_2O}$ , Ordinatenachse) sein wird, wenn nunmehr dieselbe Verbindung vollständig mit  $H^2$ -Atomen aufgebaut ist.

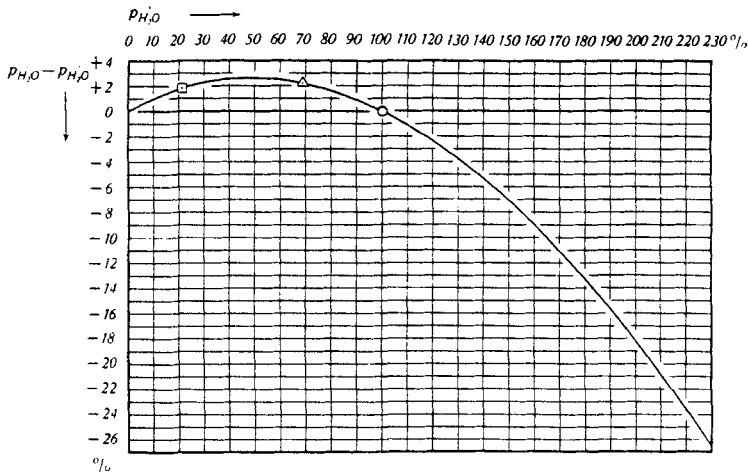


Fig. 1.

Figur 2 gibt dasselbe für die Kohlenstoffprocente an. Die Differenz  $p_{\dot{C}} - p_C$  zwischen den Kohlenstoffprozenten von  $H^2$ - und  $H^1$ -Verbindung (Ordinatenachse), ist dargestellt als Funktion der Kohlenstoffprocente  $p_C$  (Abszissenachse) und der Wasserprocente  $p_{H^1_2O}$

<sup>1)</sup> Die Grenzen des zu untersuchenden Gebietes waren gegeben einerseits durch den Maximalwert der Wasserprocente für eine organische Verbindung ( $CH_4$ ,  $p_{H^1_2O} = 224,8\%$ ) und andererseits durch die zusammengehörenden Werte von  $p_{H^1_2O}$  und  $p_{\dot{C}}$  für reine Kohlenwasserstoffe.

(Geradenbüschel durch den Nullpunkt des Koordinatensystems) der  $H^1$ -Verbindung (siehe Zahlenbeispiele weiter unten).

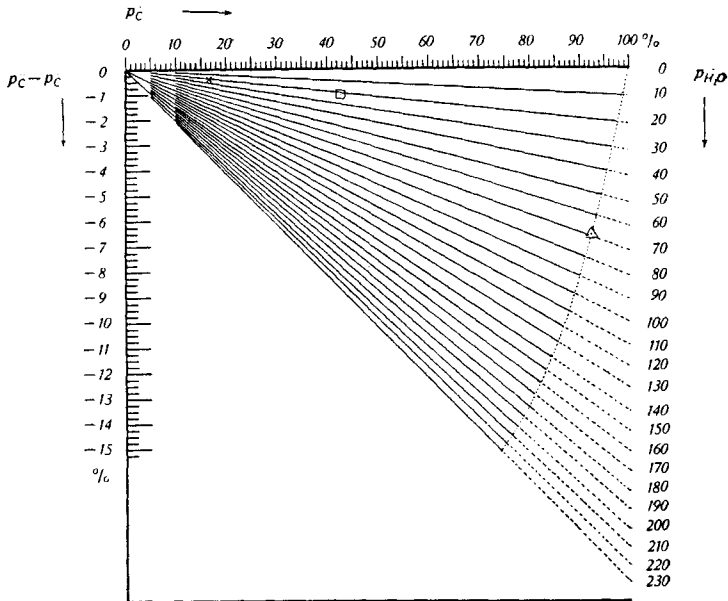


Fig. 2.

Figur 3 ist eine Zusammenfassung der Werte aus Figur 1 und Figur 2. Die Geradenschar parallel zur Abszissenachse gibt die Zahlenwerte der Differenzen  $p_{H_2O} - p_{H_2O}$  an, die Kurvenschar die Zahlenwerte der Differenzen  $p_C - p_C$ . Jede beliebig zusammengesetzte  $H^1$ -Verbindung mit den Wasserprozenten  $p_{H_2O}$  (Ordinatenachse) und den Kohlenstoffprozenten  $p_C$  (Abszissenachse) wird in diesem Koordinatensystem durch einen bestimmten Punkt dargestellt; die Zahlenbezeichnung derjenigen Geraden der Geradenschar und derjenigen Kurve der Kurvenschar, die durch diesen Punkt verlaufen, geben direkt an, wie gross die Differenzen  $p_{H_2O} - p_{H_2O}$  und  $p_C - p_C$  für die Wasserprocente und Kohlenstoffprocente sind, wenn an Stelle der  $H^1$ -Verbindung die entsprechende  $H^2$ -Verbindung untersucht wird<sup>1)</sup>.

Diese graphischen Darstellungen können einmal dazu dienen, für eine bestimmte zu untersuchende Substanz festzustellen, ob die Differenzen in Wasserprozenten oder Kohlenstoffprozenten gross genug sind — verglichen mit den Fehlerquellen der benützten Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysenmethode —, um mit dieser Methode bei der gegebenen Substanz zwischen  $H^1$ -Verbindung und  $H^2$ -Verbin-

<sup>1)</sup> Eventuell ist eine Interpolation zwischen zwei Geraden und zwei Kurven vorzunehmen.

dung zu unterscheiden. Weiterhin ist wichtig zu bemerken, dass die Angaben dieser graphischen Darstellung dazu verwendet werden können, um bei einer  $H^1-H^2$ -Substanz — mit einer ebenfalls durch die Fehler der Kohlenstoff-Wasserstoff Analyse stark begrenzten Genauigkeit — den Bruchteil  $\frac{x}{z}$  der Wasserstoffatome zu ermitteln, die als  $H^2$ -Atome vorliegen. Die in den graphischen Darstellungen

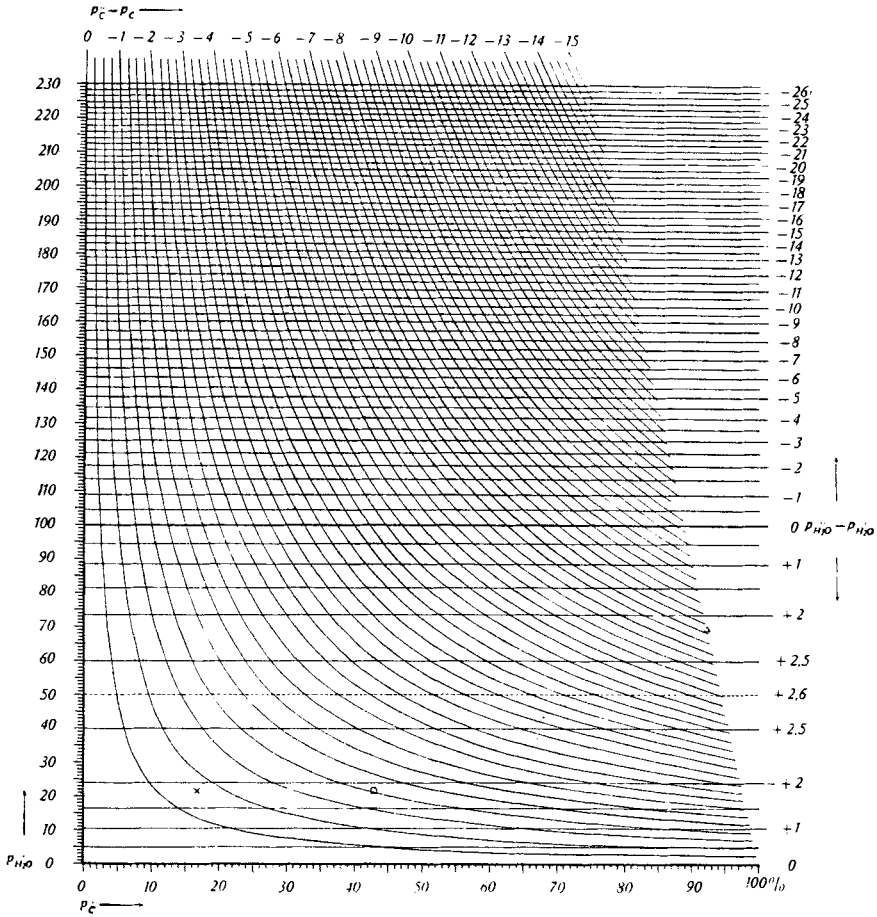


Fig. 3.

angegebenen Differenzen  $p_{H_2O} - p_{H_2O}$  und  $p_c - p_c$  stellen immer die Unterschiede dar zwischen reiner  $H^2$ -Substanz und reiner  $H^1$ -Substanz. Wenn nun eine  $H^1-H^2$ -Substanz vorliegt, in welcher nur der Bruchteil  $\frac{x}{z}$  der gesamten Wasserstoffatome  $H^2$ -Atome sind, so betragen die in diesem Falle zu erhaltenden Differenzen  $p_{H_2O} - p_{H_2O}$  und  $p_c - p_c$  ebenfalls nur die gleichen Bruchteile der vollen Dif-

ferenzen  $p_{H_2O} - p_{H_2O}$  und  $p_C - p_C$ . So wird z. B. bei einer  $H^1$ - $H^2$ -Verbindung, in der nur die Hälfte aller Wasserstoffatome  $H^2$ -Atome sind ( $\frac{x}{z} = \frac{1}{2}$ ), auch die Differenz in den Wasserprozenten und Kohlenstoffprozenten nur die Hälfte der Differenz betragen, die zwischen  $H^1$ -Verbindung und  $H^2$ -Verbindung vorhanden wäre<sup>1)</sup>).

Ganz allgemein ergeben sich aus den graphischen Darstellungen für die Anwendbarkeit der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung zur Isotopenanalyse einer  $H^1$ - $H^2$ -haltigen organischen Substanz folgende Anhaltspunkte.

1. Die Benützung der Differenz in den Wasserprozenten wird nur bei Substanzen mit sehr hohem Wasserstoffgehalt zu den gewünschten genaueren Resultaten führen. Für die am häufigsten vorkommenden Substanzen mit einem mittleren Wasserstoffgehalt ( $p_{H_2O} \approx$  Hundert) lässt sich eine Entscheidung zwischen  $H^1$ - und  $H^2$ -Verbindung auf diesem Wege nur sehr ungenau oder gar nicht erreichen.

2. Für die Differenzen in den Kohlenstoffprozenten ergibt sich aus der Figur, dass mit ihrer Hilfe in den meisten Fällen eine ungefährige Entscheidung zwischen  $H^1$ - und  $H^2$ -Verbindung möglich ist, dass jedoch für genauere Resultate die Substanz einen hohen Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen muss. Günstig liegen demnach die Verhältnisse bei den Kohlenwasserstoffen, am günstigsten bei den Grenzkohlenwasserstoffen. Die fein gestrichelte Kurve in Figur 2 entspricht den Formeln von Kohlenwasserstoffen.

Zum weiteren mögen die folgenden praktischen Beispiele die Anwendbarkeit der Methode veranschaulichen.

1. Beispiel: Benzol. Für  $C_6H_6$  berechnet sich  $p_{H_2O}$  zu 69,3% und  $p_C$  zu 92,2%. Die durch  $\Delta$  bezeichneten Punkte in den graphischen Darstellungen entsprechen diesen Werten für Benzol. Aus den Figuren 1 und 2 oder aus Figur 3 ist nun abzulesen, dass die Differenz ( $p_{H_2O} - p_{H_2O}$ ) + 2,2% und die Differenz ( $p_C - p_C$ ) - 6,6% beträgt. Wenn die Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse fehlerfrei durch-

<sup>1)</sup> Diese lineare Beziehung gilt nicht streng, aber doch mit hinreichender Genauigkeit.

<sup>2)</sup> Es ist zu bemerken, dass alle für die Änderung der Kohlenstoffprocente gemachten Angaben ohne weiteres auf beliebige andere Elemente übertragbar sind. Man wird in jedem Falle solche Elemente zur Bestimmung heranziehen, die einen möglichst grossen Prozentsatz der Verbindung bilden und für deren quantitative Bestimmung genaue Methoden zur Verfügung stehen. Wenn so z. B. in einem bestimmten Falle die Bestimmung des Prozentgehaltes der Substanz an Stickstoff zur Unterscheidung zwischen  $H^1$ - und  $H^2$ -Substanz verwendet werden soll, so tritt beim Gebrauch der graphischen Darstellungen oder der Formeln an Stelle von  $p_C$  der Prozentgehalt der  $H^1$ -Substanz an Stickstoff ( $p_N$ ) und an Stelle der Differenz der Kohlenstoffprocente wird nun die Differenz  $p_N - p_N$  im Prozentgehalt von  $H^1$ - und  $H^2$ -Substanz an Stickstoff erhalten.

zuföhren wäre, so müsste sie demnach für  $C_6H_6^2$  folgende Werte ergeben:

$$\begin{aligned} p_{H_2O} &= p_{H_2O} + (p_{H_2O} - p_{H_2O}) = 69,3 + 2,2 = 71,5\%, \\ p_{\dot{C}} &= p_{\dot{C}} + (p_{\dot{C}} - p_{\dot{C}}) = 92,2 - 6,6 = 85,6\%. \end{aligned}$$

Nun beträgt die Fehlergrenze für die Bestimmung der Wasserprozentage etwa  $\pm 2,7\%$ <sup>1)</sup> und für die Bestimmung der Kohlenstoffprozentage  $\pm 0,3\%$ <sup>2)</sup>. Die Verbrennung von  $C_6H_6^2$  liefert demnach für die Wasserprozentage einen Wert, der sich von dem für  $C_6H_6^1$  geltenden Werte um weniger unterscheidet als allein schon die Ungenauigkeit der Analyse beträgt; eine Entscheidung zwischen  $C_6H_6^1$  und  $C_6H_6^2$  ist somit nach diesen Wasserwerten nicht möglich. — Bei der Bestimmung der Kohlenstoffprozentage dagegen würde sich für  $C_6H_6^2$  ein Wert ergeben, der sich von dem für  $C_6H_6^1$  geltenden Werte um  $-6,6\%$  unterscheidet. Ein Vergleich dieser Differenz mit dem möglichen Analysenfehler von  $\pm 0,3\%$  zeigt, dass auf diesem Wege die Entscheidung zwischen  $C_6H_6^1$  und  $C_6H_6^2$  mit ziemlicher Genauigkeit möglich ist. Auch wenn z. B. ein Benzol  $C_6H_5^1H_1^2$  ( $x = 1, z = 6$ ) verbrannt wird, so unterscheiden sich — nach dem weiter oben Gesagten — die erhaltenen Werte  $p_{H_2O}$  und  $p_{\dot{C}}$  von den für  $C_6H_6^1$  geltenden Werten noch um  $\frac{1}{6} \times 2,2 \approx 0,4\%$  bzw.  $\frac{1}{6} \times -6,6 = -1,1\%$ ; es lässt sich also in diesem Falle mit dem Wert der Kohlenstoffprozentage die  $H^1$ - $H^2$ -Analyse des Benzols angenähert mit einer Genauigkeit von einem  $H^2$ -Atom ausführen. Der bei synthetischen Arbeiten jedoch am häufigsten zu erwartende Fall mit einer gebrochenen Zahl von  $H^1$ - bzw.  $H^2$ -Atomen — Werte, die statistisch aufzufassen sind und wie sie z. B. in einem Isotopengemisch von Benzolen vorliegen — wäre jedoch mit dieser Methode nicht zu analysieren.

2. Beispiel: Dinitrobenzol. Für  $C_6H_4^1N_2O_4$  gelten die Werte:  $p_{H_2O} = 21,5\%$  und  $p_{\dot{C}} = 42,8\%$ . Die mit  $\square$  bezeichneten Punkte in den graphischen Darstellungen entsprechen diesen Werten. Für die Differenzen in Wasserprozentagen und Kohlenstoffprozentagen findet man  $+1,8\%$  und  $-1,0\%$ . Eine fehlerlose Kohlenstoff-Wasserstoff Analyse von  $C_6H_4^1N_2O_4$  würde demnach liefern:  $p_{H_2O} = 21,5 + 1,8 = 23,3\%$  und  $p_{\dot{C}} = 42,8 - 1,0 = 41,8\%$ . Vergleicht man die so in den Analysenergebnissen für  $H^1$ - und  $H^2$ -Dinitrobenzol zu erhaltenden

<sup>1)</sup> Dies entspricht der durchschnittlich als  $\pm 0,3\%$  anzunehmenden Fehlergrenze bei der Bestimmung des Prozentgehaltes einer Substanz an Wasserstoff.

<sup>2)</sup> Bei Verwendung der Pregl'schen Universalfüllung des Verbrennungsrohres in der Mikro-Elementaranalyse ergibt sich die weitere Schwierigkeit, dass Wasser in der Bleidioxidschicht zurückgehalten wird und erst in der folgenden Analyse austritt. Diese Rohrfüllung ist demnach unverwendbar für Analysen von  $H^1$ - $H^2$ -Substanzen, da es hierbei nicht nur auf die Menge, sondern auch auf das spezifische Gewicht des bei jeder einzelnen Verbrennung entstehenden Wassers ankommt. Siehe z. B. Clemo und Mc Quillen, Soc. 1935, 854.



Differenzen mit den Fehlergrenzen der Analyse, so zeigt sich, dass auf Grund des Wertes für die Wasserprocente nichts ausgesagt werden kann, und dass auch mit Hilfe der Kohlenstoffprocente eine Entscheidung zwischen  $H^1$ - und  $H^2$ -Dinitrobenzol nur sehr unsicher möglich sein wird. Die durch ein einziges  $H^2$ -Atom erzeugte Änderung in den Kohlenstoffprozenten um  $\frac{1}{4} \times -1,0 = -0,25\%$  ist analytisch nicht mehr zu erfassen.

Zur Orientierung über die Verwendbarkeit einer Stickstoff-Bestimmung wurde — nach dem weiter oben über die Anwendbarkeit der Methode auf andere Elemente gesagten — aus den graphischen Darstellungen auch ermittelt, wie gross die Differenz  $p_{\dot{N}} - p_{\ddot{N}}$  im Prozentgehalt von  $H^1$ - und  $H^2$ -Dinitrobenzol an Stickstoff ist. Mit  $p_{\dot{N}} = 16,7\%$  und  $p_{H_2O} = 21,5\%$  ergeben sich in den Figuren 2 und 3 die mit  $\times$  bezeichneten Punkte; als Differenz  $p_{\dot{N}} - p_{\ddot{N}}$  ist abzulesen  $-0,4\%$ . Bei einer Fehlergrenze der Stickstoff-Bestimmung von  $\pm 0,3\%$  lässt sich demnach auch auf diesem Wege kaum zwischen  $H^1$ - und  $H^2$ -Dinitrobenzol unterscheiden.

Die angeführten Beispiele zeigen, dass für alle Fälle, wo genauestens ermittelt werden soll, wieviele der vorhandenen Wasserstoff-Atome aus  $H^1$  bzw.  $H^2$  bestehen, ein besonderes Analysenverfahren entwickelt werden musste. Im folgenden soll ausgeführt werden, in welcher Weise wir diese Aufgabe gelöst haben.

## II. Eine spezielle Methode zur $H^1$ - $H^2$ -Isotopenanalyse organischer Verbindungen.

Das Prinzip unserer Methode ist kurz folgendes: es wird die bei der Verbrennung von ca. 0,15—0,05 g Substanz entstehende kleine Wassermenge quantitativ in einer tiefgekühlten Vorlage kondensiert und nachher mit 10,00 cm<sup>3</sup> eines Standardwassers verdünnt. Das so erhaltene Wasser wird zur nochmaligen Reinigung und zur Entfernung gelöster Gase im Vakuum destilliert und mit Hilfe der Schwimmermethode die genaue Dichte und damit der Gehalt an  $H_2O$  ermittelt. Hieraus ergibt sich, wieviel Gramm schweres Wasser bei der Verbrennung entstanden sind, woraus wiederum folgt, und zwar gegenüber der vorher besprochenen Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysenmethode mit einer angenähert hundertmal grösseren Genauigkeit, wieviele von den Wasserstoffatomen der verbrannten Substanz  $H^1$ - bzw.  $H^2$ -Atome sind. Auf diese Weise können auch die bei Synthesen zu erwartenden Isotopengemische mit einer gebrochenen Anzahl von  $H^1$ - bzw.  $H^2$ -Atomen bis in die Dezimalen genau analysiert werden.

### A. Die Apparatur und der Gang der Analyse.

Bevor wir die rechnerischen Grundlagen zur Ermittlung dieser Werte geben, soll die apparative Ausführung einer solchen Ver-

brennungsanlage kurz geschildert werden. Wir benützen einen gewöhnlichen Verbrennungsofen und ein Verbrennungsrohr, das in gleicher Weise wie bei den üblichen Makroverbrennungen mit Kupferoxyd gefüllt ist. Die Substanz wird in einem Porzellanschiffchen eingeführt. Die Verbrennung selbst geschieht in der gewohnten Art und Weise im langsamen Sauerstoffstrom<sup>1)</sup>. Da im Gegensatz zur üblichen Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse keine Absorptionsapparate gewogen werden, ist das nachträgliche Vertreiben des Sauerstoffs durch einen Luftstrom unnötig. Für das an das Verbrennungsrohr anschliessende Gefäss zur Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers haben wir nach mehreren Versuchen die Form gewählt, wie sie aus Figur 4 ersichtlich ist. Die Vorlage *V* aus Pyrexglas ist durch ein Stück Gummischlauch an das schnabelförmige Ende des Verbrennungsrohres *R* angeschlossen. In das Ende

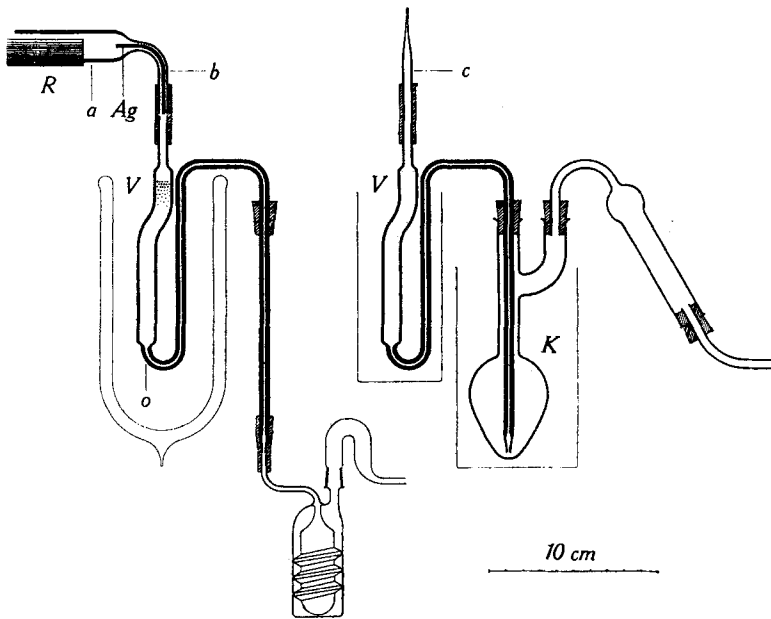


Fig. 4.

des Verbrennungsrohres ist ein zwei Millimeter dicker Silberdraht *Ag* eingeführt. Mit Hilfe dieses Silberdrahtes lässt sich eine vorzeitige Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wassers in dem von Gummischlauch umgebenen Ende des Verbrennungsrohres vermeiden: sobald die eigentliche Verbrennung der Substanz einsetzt, wird durch eine kleine, bewegte Flamme das Ende des Ver-

<sup>1)</sup> Bei sehr stürmischer Verbrennung und grösseren Einwägen besteht die Gefahr, dass noch flüssiges Wasser in den unteren Teil der tiefgekühlten Vorlage gelangt, in der Kapillare zu Eis erstarrt und so eine Weiterführung der Analyse unmöglich macht.

brennungsrohres im Gebiet  $a-b$  soweit erwärmt, dass sich in diesem Teile des Rohres kein Wasser kondensiert; die gute Wärmeleitung im Silber bewirkt, dass auch in dem nicht direkt heizbaren letzten Teil des Rohres und zwischen den Endflächen von  $R$  und  $V$  keine Kondensation von Wasser eintritt. Während der Verbrennung taucht die Vorlage  $V$  in eine Kältemischung aus Kohlendioxydschnee und einem Gemisch von gleichen Teilen Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Das Verbrennungswasser kondensiert sich vollständig im oberen Teil des Gefässes (in der Figur punktiert). Durch die schwache, S-förmige Biegung der Vorlage wird vermieden, dass etwa im oberen engen Rohrteile gebildete und durch den Sauerstoffstrom ausgestossene Wassertropfen direkt auf die kapillare Öffnung  $o$  fallen können. Der an die Vorlage angeschlossene „Schraubenkaliapparat“ (gefüllt mit 50-proz. Kalilauge) dient nur als Blasenähler und zur Kontrolle des Verlaufes der Verbrennung und wird nicht gewogen. Nachdem die Substanz verbrannt ist und alles dabei reduzierte Kupferoxyd wieder regeneriert ist, leitet man während 20 Minuten bei Rotglut des ganzen Rohres einen mässig schnellen Sauerstoffstrom durch das Rohr (ca. zwei Blasen in der Sekunde)<sup>1)</sup>. Um die für eine Dichtebestimmung mit Hilfe der Schwimmermethode<sup>2)</sup> nötige Flüssigkeitsmenge zu erhalten, wird nun das kondensierte Wasser mit Standardwasser verdünnt (mittlere Fraktion aus Leitfähigkeitswasser mit bekannter Dichte). In ein Kölbchen  $K$  wurden schon vor Beginn der Verbrennung aus einer genau ausgewogenen Bürette 10,00 cm<sup>3</sup> ausgekochtes Standardwasser eingemessen. Nachdem die Verbrennung beendet ist, wird die Vorlage  $V$  abgenommen, das Einleitungsrohr der Vorlage sofort mit einem bereit gehaltenen Rohrstück  $c$  verschlossen und das kapillare Ableitungsrohr der Vorlage wie aus der Figur ersichtlich in das bereitstehende und durch Eis gekühlte Kölbchen  $K$  eingesetzt. Auch die Vorlage  $V$  wird mit etwas Eis umgeben, um vorerst das Schmelzen des kondensierten Wassers zu vermeiden. Nun werden die beiden Gefässe durch das Calciumchloridrohr mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe vorsichtig bis zum vollen Vakuum ausgepumpt, wobei der in  $V$  enthaltene Sauerstoff in langsamer Blasenfolge durch das in  $K$  vorgelegte Wasser entweicht. Hierauf wird die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe unterbrochen und Luft eingelassen. Dadurch wird nun das Wasser

---

<sup>1)</sup> Nur unter Einhaltung dieser Bedingungen konnten wir alle Spuren des bei der Verbrennung gebildeten Wassers aus dem Rohr entfernen. Wurde nach diesen Bedingungen zuerst eine H<sup>2</sup>-Substanz und daran anschliessend im gleichen Rohr eine H<sup>1</sup>-Substanz verbrannt, so zeigte das in der zweiten Verbrennung entstandene Wasser nicht die geringste Erhöhung des spez. Gewichtes über den Wert für Standardwasser. Dies ist nicht mit Sicherheit der Fall, wenn die Zeit zum Austreiben des Wassers kürzer gewählt wird.

<sup>2)</sup> Helv. 17, 1230 (1934).

aus *K* bis auf einen kleinen Rest nach *V* gesogen (das Volumen von *V* beträgt ca. 9 cm<sup>3</sup>) und füllt *V* vollständig bis zu einer Luftblase im aufgesetzten Rohr *c*. Nun wird das Eis um die Gefässe *V* und *K* entfernt, die Schlauchverbindung vom Calciumchloridrohr zur Pumpe gelöst und der kapillare Teil von *c* durch Abschneiden des Endes geöffnet. Das Wasser fließt nun nach *K* zurück, durch Blasen und Saugen mit dem Munde am Ende des Calciumchloridrohres treibt man das Wasser noch mehrere Male von dem einen Gefäss ins andere und bewirkt so eine gründliche Mischung und Spülung. Schliesslich wird alles Wasser wieder nach *K* zurückgebracht, die Vorlage *V* und das Calciumchloridrohr entfernt und das Wasser aus dem Kölbchen *K* bei 30—35° im Vakuum in eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage überdestilliert<sup>1)</sup>. Direkt anschliessend an diese Destillation wird nun die Dichte des Wassers mit Hilfe der Schwimmermethode gemessen und so der Gehalt an H<sub>2</sub>O bestimmt.

### B. Berechnung der Analysenergebnisse.

Die rechnerische Auswertung der bei der Schwimmermessung erhaltenen Temperaturablesung lässt sich in die folgenden drei Stufen gliedern:

1) Aus den Ablesungen der Schwimmermessung ist der Prozentgehalt an H<sub>2</sub>O der zur Messung gebrachten Wasserprobe zu berechnen.

2) Aus diesem Prozentgehalt an H<sub>2</sub>O der gemessenen Wasserprobe ist — unter Berücksichtigung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes des Standardwassers — die Menge in Gramm des durch die Verbrennung entstandenen H<sub>2</sub>O zu berechnen.

3) Schliesslich ist aus der so gefundenen Gewichtsmenge H<sub>2</sub>O und der zur Verbrennung verwendeten Einwage an Substanz die Anzahl der H<sup>2</sup>-Atome und H<sup>1</sup>-Atome zu ermitteln, die in einer Molekel der untersuchten Substanz vorhanden sind.

#### 1. Berechnung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes der gemessenen Wasserprobe.

Wir verwenden die Abkürzungen:

*d* = spez. Gewicht von Standardwasser (sorgfältig gereinigtes Leitfähigkeitswasser. H<sub>2</sub>O-Gehalt ca. 0,02%).

*D* = spez. Gewicht von reinem H<sub>2</sub>O.

*s* = spez. Gewicht der zu messenden Wasserprobe,

*s<sub>S</sub>* = spez. Gewicht des Schwimmers.

Der von uns verwendete Schwimmer aus „Jenaer Geräteglas 20“ schwebt in Standardwasser bei 25,64°, d. h.  $s_{S,4^{\circ}}^{25,64^{\circ}} = d_{4^{\circ}}^{25,64^{\circ}} = 0,996\ 908$ . Mit Hilfe des Ausdehnungskoeffizienten für das Material

<sup>1)</sup> Helv. 17, 1230 (1934).

des Schwimmers<sup>1)</sup> ist aus einer solchen „Nullpunktmessung“ — in unserem Falle also  $s_{s,4^{\circ}}^{25,64^{\circ}} = 0,996\ 908$  — auch das spez. Gewicht des Schwimmers für beliebige Temperaturen zu berechnen. Schwebt nun in der zu messenden Wasserprobe der Schwimmer bei  $t^{\circ}$ , so folgt daraus  $s_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} = s_{s,4^{\circ}}^{t^{\circ}}$ ; mit dem hierdurch gegebenen Wert von  $s_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}$  und dem aus Tabellenwerken<sup>2)</sup> zu entnehmenden Werte von  $d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}$  ist schliesslich zu erhalten

$$\frac{s_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}}{D_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}}$$

die durch den H<sub>2</sub>O-Gehalt der untersuchten Wasserprobe bewirkte Erhöhung des spez. Gewichtes<sup>3)</sup>.

Diese Differenz wird umgerechnet in den für die weitere Berechnung bequemerem Wert  $s_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} - d_{25^{\circ}}^{25^{\circ}}$  (abgekürzt als  $\Delta s$ ):

$$\Delta s = (s_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}) \cdot \frac{D_{4^{\circ}}^{25^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}}}{(D_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}) \cdot d_{4^{\circ}}^{25^{\circ}}} = \frac{(s_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}) \cdot F}{1} \quad 1)$$

Die Zahlenwerte von  $F$  für verschiedene Temperaturen  $t^{\circ}$  sind folgende<sup>4)</sup>:

$t^{\circ}$	$F$	$t^{\circ}$	$F$
20	1,004	32	1,004
24	1,003	36	1,006
28	1,003	40	1,010

Wenn man in die von *D. B. Luten jr.*<sup>5)</sup> angegebene genaue Formel für die Beziehung zwischen dem Molenbruch N<sub>2</sub> an H<sub>2</sub>O und  $s_{25^{\circ}}^{25^{\circ}}$  an Stelle von  $D_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,1056$  (spez. Gewicht von reinem H<sub>2</sub>O) den durch *L. Tronstad*<sup>6)</sup> neu bestimmten Wert  $D_{25^{\circ}}^{25^{\circ}} = 1,1074$  einsetzt (unter Berücksichtigung, dass  $N_1 = 1 - N_2$  ist), hierauf diese Formel nach N<sub>2</sub> entwickelt und schliesslich N<sub>2</sub> durch Molprocente  $m$  ersetzt ( $m = 100 \cdot N_2$ ), so erhält man:

$$\text{Molprocente H}_2\text{O} = \frac{m = 941,6 \cdot \Delta s - 100 \cdot \Delta s^2}{1} \quad 2)$$

1) Linearer Ausdehnungskoeffizient für „Jenaer Geräteglas 20“  $\alpha = 0,000\ 0048$ .

2) Z. B. International Critical Tables III, S. 24.

3) Es empfiehlt sich, die Werte für  $d$  und die aus der „Nullpunktmessung“ zu berechnenden Werte für  $s_s$  als Funktionen der Temperatur graphisch darzustellen; es kann dann für eine bestimmte Temperatur  $t^{\circ}$ , bei welcher der Schwimmer in der untersuchten Wasserprobe schwebt, der Wert  $s_{4^{\circ}}^{t^{\circ}} - d_{4^{\circ}}^{t^{\circ}}$  direkt aus der Figur abgelesen werden. Vgl. Helv. 17, 1229 (1934), Tafel II.

4) Berechnet nach den Angaben für  $D$  und  $d$  in: *Landolt-Börnstein*, 3. Ergbd. I. Teil, S. 53.

5) Phys. Rev. 45, 161 (1934).

6) Nature 136, 515 (1935).

Die Beziehung zwischen Molprozenten  $m$  und Gewichtsprozenten  $c$  lautet:

$$c = \frac{1}{0,001\ 004\ 2 + \frac{0,899\ 58}{m}} \quad 3)$$

## 2. Berechnung der Gewichtsmenge von $\text{H}_2^2\text{O}$ .

Im folgenden ist zu berücksichtigen, dass auch das gewöhnliche Standardwasser, wie es zur Eichung des Schwimmers diente und mit welchem auch das durch die Verbrennung der organischen Substanz entstandene Wasser verdünnt wurde, schon einen gewissen Prozentgehalt  $b$  an  $\text{H}_2^2\text{O}$  enthält. Der wahre Prozentgehalt der gemessenen Wasserprobe beträgt demnach  $(c + b)\%$ ; als Wert für  $b$  ist durchschnittlich  $0,02\%$  anzunehmen.

Durch die Verbrennung der  $\text{H}^1\text{-H}^2$ -Substanz sind entstanden:  $a\ g\ \text{H}_2^2\text{O} + q\ g\ \text{H}_2^1\text{O} = e\ g$  Verbrennungswasser. Dieses wurde gemischt mit  $f\ g$  Standardwasser, das  $b\%$   $\text{H}_2^2\text{O}$  enthält. So wurden schliesslich erhalten und zur Messung gebracht:  $(e + f)$  Gramm eines Wassers mit  $(c + b)\%$   $\text{H}_2^2\text{O}$ .

Aus diesen Beziehungen ergibt sich für die gesuchte Menge  $a$  der Ausdruck:

$$a = \frac{(e + f) \cdot c}{100 - b} \quad 4)$$

Wird für  $c$  der Ausdruck aus Formel 3) und für  $b$  der Wert  $0,02$  eingesetzt, so folgt schliesslich:

$$\text{Gramm } \text{H}_2^2\text{O} \text{ aus verbrannter Substanzmenge} = a = \frac{(e + f)}{0,100\ 4 + \frac{89,94}{m}} \quad 5)$$

Der Wert für  $e$  — Gesamtmenge des aus der Substanz durch Verbrennung entstandenen Wassers — ist aus der Einwage an Substanz zu berechnen und zwar ist es dabei gleichgültig, ob diese Rechnung für die  $\text{H}^1$ - oder die  $\text{H}^2$ -Substanz ausgeführt wird<sup>1)</sup>; der so begangene Fehler liegt unter der durch die Temperaturablesung bei der Schwimmernessung gegebenen Fehlergrenze.

Der Wert für  $f$  — Gewichtsmenge des zur Verdünnung verwendeten Wassers — ist durch Auswägen der verwendeten Bürette mit Wasser von bestimmter Temperatur festzustellen (in unserem Falle ist  $f = 9,95\ g$ ).

## 3. Berechnung der genauen Isotopenformel.

Die untersuchte Verbindung kann charakterisiert werden durch die folgenden Werte:

$R$  = Molekulargewicht des Restes der Molekel, der nach Wegnahme aller Wasserstoffatome noch übrigbleibt,

<sup>1)</sup> Ausser bei Verbindungen mit extrem hohem Wasserstoffgehalt.

$z$  = Anzahl aller in einer Molekel vorhandenen Wasserstoffatome ( $H^1$  und  $H^2$ ),  
 $x$  = Anzahl der  $H^2$ -Atome in einer Molekel,  
 $v$  = zur Verbrennung verwendete Einwage in Gramm,  
 $a$  = Gewichtsmenge (in Gramm) des  $H_2^3O$ , das aus der Substanz durch die Verbrennung gebildet wurde.

$H^1, H^2, H_2^3O$  = Atom- und Molekulargewichte von  $H^1, H^2$  und  $H_2^3O$  <sup>1)</sup>.

Es gilt nun die Beziehung:

$$v : a = (R + (z - x)H^1 + xH^2) : \frac{x}{2} H_2^3O$$

Hieraus ist für  $x$  abzuleiten:

$$\text{Anzahl der } H^2\text{-Atome} = \frac{x}{2} = \frac{R + zH^1}{\frac{v \cdot H_2^3O}{a \cdot 2} + H^1 - H^2} = \frac{R + z}{\frac{10 \frac{v}{a} - 1}{2}} \quad 6)$$

### C. Experimentelle Prüfung der Methode.

Um die Zuverlässigkeit und den Genauigkeitsgrad dieser Analysenmethode zu prüfen, sind wir folgendermassen vorgegangen. Da eine organische Substanz mit sehr genau bekanntem  $H^2$ -Gehalt nicht zu erhalten ist, haben wir durch Mischen von  $H_2^3O$  mit Äthylenglykol eine Standardsubstanz hergestellt, deren  $H^2$ -Gehalt genauestens bekannt ist, und bei deren Verbrennung sich doch die gleichen Verhältnisse ergeben wie bei der Verbrennung einer  $H^2$ -haltigen organischen Substanz <sup>2)</sup>.

Die Zusammensetzung unserer Standardsubstanz war: 3,2555 g Glykol + 1,0454 g schweres Wasser mit 99,79%  $H_2^3O$  <sup>3)</sup>. Ein Gramm dieser Mischung enthielt demnach 0,24256 g  $H_2^3O$ .

Eine Reihe von Verbrennungen dieser Substanz nach der oben geschilderten Methode lieferte folgende Resultate:

Versuch Nr.	Eingewogene Standard-substanz $v$	Gewichtsmenge $H_2^3O$ in eingewogener Substanz		Fehler $(a_{\text{gef.}} - a_{\text{ber.}})$ ausgedrückt in Prozenten von $a_{\text{ber.}}$
		aus Einwage $v$ berechnet = $a_{\text{ber.}}$	durch Verbrennung gef. = $a_{\text{gef.}}$	
1	0,0647 g	0,01569 g	0,01576 g	+ 0,44%
2	0,1063 g	0,02578 g	0,02567 g	- 0,42%
3	0,1405 g	0,03408 g	0,03416 g	+ 0,24%
4	0,1617 g	0,03922 g	0,03932 g	+ 0,26%

<sup>1)</sup> Die Atomgewichte von  $H^1$  und  $H^2$  können mit genügender Genauigkeit als 1 bzw. 2 angenommen werden; der hieraus resultierende Fehler in  $x$  beträgt weniger als 0,1% des richtigen Wertes.

<sup>2)</sup> Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Glykols und die Wasserstoffatome des Wassers treten in Austausch, es gelangt also wirklich ein  $H^1$ - $H^2$ -Glykol zur Verbrennung.

<sup>3)</sup> Bestimmt durch Schwimmermessung einer in genau bekanntem Verhältnis mit Standardwasser verdünnten Probe.

Es zeigt sich also, dass der Fehler in der Bestimmung von  $a$  (Gewichtsmenge  $H_2^2O$ , die durch Verbrennung einer  $H^1-H^2$ -Substanz entsteht) nur etwa  $\pm 0,5\%$  des richtigen Wertes beträgt<sup>1)</sup>. Wird nun  $a$  nach Formel 6) zur Berechnung von  $x$  verwendet, so gilt für  $x$  ebenfalls eine Fehlergrenze von rund  $\pm 0,5\%$  des richtigen Wertes.

Diese Genauigkeit unserer Methode soll an dem schon weiter oben erörterten Beispiele eines Gemisches isotoper Benzole veranschaulicht werden. Liegt z. B. ein Benzol von der ungefähren Zusammensetzung  $C_6H_5^1H_1^2$  vor, so entsprechen die gerade noch messbaren Schwankungen im  $H^1-H^2$ -Gehalt, ausgedrückt durch Werte von  $x$ , den Formeln  $C_6H_{4,995}^1H_{1,005}^2$  und  $C_6H_{5,005}^1H_{0,995}^2$ .

Eine Anwendung dieser Methode zur genauen Isotopenanalyse synthetisch gewonnener  $H^1-H^2$ -Verbindungen wird in der folgenden Arbeit gebracht.

Abschliessend möchten wir darauf hinweisen, dass die mit der geschilderten Methode erreichte Genauigkeit es in einfacher Weise möglich macht, in Verbindungen von unbekannter Konstitution die Anzahl der austauschfähigen Wasserstoffatome und damit die Zahl gewisser charakteristischer Gruppen zu ermitteln.

#### *Zusammenfassung.*

1. Es wurde die Verwendbarkeit der üblichen organischen Elementaranalyse zur genauen Ermittlung des  $H^1-H^2$ -Gehaltes einer organischen Substanz geprüft. Die Ergebnisse wurden formelmässig und graphisch zusammengefasst. Es ergibt sich, dass nur in seltenen Fällen eine Änderung der Isotopenzusammensetzung in einer Verbindung  $R \cdot H_n^1H_m^2$  mit einer grösseren Genauigkeit als  $m = 1$  ermittelt werden kann. Die bei synthetischen Arbeiten jedoch am häufigsten zu erwartenden Fälle mit einer gebrochenen Anzahl von  $H^1$ - bzw.  $H^2$ -Atomen — das sind statistisch aufzufassende Werte — sind mit dieser Methode nicht mehr zu analysieren.

2. Es wird Apparatur, Verfahren und Berechnungsweise einer genauen Methode zur Isotopenanalyse angegeben. Die Empfindlichkeit dieser Methode geht daraus hervor, dass bei einem Gemisch isotoper Benzole von der ungefähren Formel  $C_6H_5^1H_1^2$  im günstigsten Fall gerade noch entschieden werden kann zwischen den Werten von  $C_6H_{4,995}^1H_{1,005}^2$  und  $C_6H_{5,005}^1H_{0,995}^2$ .

3. Eine experimentelle Prüfung der Methode wurde durchgeführt.

Anstalt für anorganische Chemie, Basel.

---

<sup>1)</sup> Diese Genauigkeit ist im wesentlichen gebunden an die Genauigkeit der Temperaturablesung bei der Dichtemessung mit Hilfe des Schwimmers.