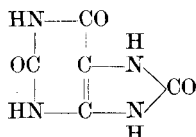


29. Eine Methode zum Austausch des leichten Wasserstoffs gegen Deuterium in schwerlöslichen Substanzen

von A. Loebenstein.

(31. I. 40.)

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um bei Substanzen, die sich in Wasser nur schwer lösen, einwandfrei den in ihnen enthaltenen, beweglichen Wasserstoff gegen Deuterium auszutauschen. Als Substanz wurde Harnsäure gewählt, deren Wasserlöslichkeit rund 0,025 g in 1000 g Wasser beträgt. Nach der Formel¹⁾



enthält sie vier H-Atome an Stickstoff gebunden, die nach den Erfahrungen, die andere Autoren mit NH-Gruppen gemacht haben, sämtlich austauschbar sein müssen (*Erlenmeyer* und Mitarbeiter: Barbitursäure und Phenacetin²⁾, *Bonhoeffer*: Eiweiss³⁾, *Ogawa*: Glykokoll, Glutaminsäure und Asparagin⁴⁾, *Harada* und *Titani*: Anilin und Pyrrol⁵⁾). Für eine Isotopenanalyse sind mindestens 20—25 mg erforderlich, so dass man, um diese Menge vollständig in Lösung zu bringen, ein sehr grosses Volumen schweren Wassers anwenden müsste. Schüttelt man die Substanz aber nur mit schwerem Wasser, so ist man nicht sicher, ob der maximal mögliche Austausch auch wirklich erfolgt ist, da nach *Bankowsky*⁶⁾ und *Erlenmeyer* und *Lobeck*⁷⁾ der Bodenkörper in einer Lösung nicht unbedingt austauschen muss. Deshalb brachten wir in einer Extraktionsapparatur die Harnsäure nach und nach mit einer verhältnismässig kleinen Menge Deuteriumoxyd in Lösung.

Diese Apparatur, bestehend aus einem kleinen Kolben zur Aufnahme des schweren Wassers, einem Zwischenstück mit einer Einsatzkerze aus Glasfrittenmasse zur Aufnahme der Harnsäure und einem Rückflusskühler, war an ein Pumpenaggregat angeschlossen, so dass

¹⁾ *H. Fromherz* und *A. Hartmann*, B. **69**, 2420 (1936).

²⁾ *H. Erlenmeyer*, *A. Epprecht*, *H. Lobeck* und *H. Gärtner*, Helv. **19**, 354 (1936).

³⁾ *K. E. Bonhoeffer*, Z. El. Ch. **40**, 469 (1934).

⁴⁾ *E. Ogawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 367 (1937).

⁵⁾ *M. Harada* und *T. Titani*, Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 465 (1937).

⁶⁾ *O. Bankowsky*, M. **65**, 262 (1935).

⁷⁾ *H. Erlenmeyer* und *H. Lobeck*, Helv. **18**, 1213 (1935).

der Versuch unter vermindertem Druck bei 25° vor sich ging. Die Siedekapillare, die durch einen seitlichen Ansatz in den Kolben eingeführt wurde, bildete die Fortsetzung eines mit Calciumchlorid und Phosphorpenoxyd beschickten Rohres, so dass die in die Apparatur eintretende Luft trocken war und die Deuteriumoxyd-Konzentration des Wassers nicht herabsetzen konnte.

Zu der Extraktion wurden reinste Harnsäure und 25 cm³ 99,55-proz. Deuteriumoxyd verwendet. Das schwere Wasser brachten wir durch Eintauchen des Reaktionskolbens in ein Wasserbad von ungefähr 45° bei 20 mm Druck zum Sieden; der Dampf kondensierte sich im Rückflusskühler, dessen Kühlwasser eine Temperatur von 1—3° aufwies, und tropfte durch die Einsatzkerze in den Kolben zurück. Die dabei gelöste Harnsäure fiel im Kolben wieder aus, sobald dort eine gesättigte Lösung entstanden war.

Die Versuchsdauer betrug 111 Stunden. In dieser Zeit wurde eine Ausbeute von 73,5 mg Harnsäure erzielt.

Zur Isotopenanalyse wurde die Harnsäure nach der Halbmikromethode von *Sonderhoff* und *Thomas*¹⁾ verbrannt. Es ergab sich, dass sie 99,17 Molprozent D₂O enthielt. Die Annahme, dass alle vier H-Atome der Harnsäure austauschbar sind, bestätigt sich also.

Der gleiche Versuch wurde auch in saurer Lösung vorgenommen. Dabei befand sich im Reaktionskolben eine ungefähr vierfach normale „schwere“ Salzsäure, die wir durch wiederholte Vakuumdestillation einer Lösung von reinstem, wasserfreiem Phosphortrichlorid in 94,9-proz. Deuteriumoxyd darstellten. Es zeigte sich auch hier ein weitgehender Austausch der Wasserstoffatome der Harnsäure, da diese jedoch nicht so rein wie aus neutraler Lösung erhalten wurde, kann nicht mit Sicherheit angegeben werden, ob hier gleichfalls alle vier H-Atome in Reaktion treten.

Die Arbeit wurde am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Dr. *Fromherz* für die Anregung dazu und ihm und Herrn Prof. Dr. *Clusius* für viele fördernde Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt.

¹⁾ *R. Sonderhoff* und *H. Thomas*, A. **530**, 195 (1937).