

l'extrait à l'éther de pétrole, filtrer, distiller la fraction soluble: fr. 1, Eb. 83°/0,002 Torr, 0,102 g; fr. 2, Eb. 82–81°/0,002 Torr, 0,551 g; fr. 3, Eb. 81–82°/0,002 Torr, 0,141 g; résidu 0,23 g.

La fraction 2 présente les propriétés suivantes: $n_D^{25} = 1,4669$; $D_4^{22} = 0,9924$.

$C_{14}H_{22}O_3$ Calc. C 70,55 H 9,31 OC_2H_5 18,91% Tr. C 70,49 H 9,25 OC_2H_5 18,50%

Il s'agit du *trans*-pentène-2'-yl-2-oxo-3-cyclopentylacétate d'éthyle (XIVa).

d) *Trans*-pentène-2'-yl-2-oxo-3-cyclopentylacétate de méthyle (XIVb). Porter à reflux durant 75 min 680 mg (2,86 mmoles) de céto-ester éthylique XIVa avec 12 ml de potasse alcoolique 0,5N. Concentrer à sec sous vide, reprendre à l'eau et extraire 2 fois à l'éther. Lavages de la phase organique: avec potasse à 5% (1 fois) puis à l'eau (3 fois). Acidifier et réépuiser à l'éther les eaux alcalines. Après traitement usuel, on obtient 610 mg de fraction acide. Dissoudre celle-ci dans 18 ml d'alcool méthylique absolu contenant 1,2 ml d'acide sulfurique concentré et faire bouillir le tout 2 h à reflux. Concentrer sous vide, reprendre le concentrat à l'eau et extraire 2 fois à l'éther. Lavages de la phase organique: avec hydrogencarbonate de sodium à 5% (2 fois) puis à l'eau (3 fois). Distillation de l'extrait éthéré: fr. 1, Eb. 105°/0,002 Torr, 76 mg; fr. 2, Eb. 105°/0,002 Torr, 398 mg; fr. 3, 105–115°/0,002 Torr, 90 mg.

Les fractions 1 à 3 représentent un rendement de 88% en *trans*-pentène-2'-yl-2-oxo-3-cyclopentylacétate de méthyle (XIVb) par rapport à l'ester éthylique XIVa. Analyse de la fractions 2: $n_D^{25} = 1,4700$; $D_4^{22} = 1,020$.

$C_{13}H_{20}O_3$ Calc. C 69,61 H 8,99 OCH_3 13,84% Tr. C 69,82 H 9,14 OCH_3 13,91%

Micro-ozonolyse: obtention d'aldéhyde propionique, identifié par la chromatographie sur papier de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone.

Hydrogénation de XIVb en dihydrojasmonate de méthyle (VIII). Hydrogéner 0,261 g (1,16 mmoles) de céto-ester XIVb en présence de 12 mg de PtO_2 dans 10 ml d'alcool méthylique. L'absorption d'hydrogène s'arrête à 0,99 équ. après 12 min à la température ambiante. Le produit hydrogéné, distillé, présente les caractéristiques suivantes: $n_D^{20} = 1,4588$; $D_4^{22,5} = 0,9986$.

$C_{13}H_{22}O_3$ Calc. C 68,99 H 9,80 OCH_3 13,71% Tr. C 69,13 H 10,00 OCH_3 13,88%

SUMMARY

Racemic methyl jasmonate (methyl *cis*-2-pent-2'-enyl-3-oxo-cyclopentylacetate), an odoriferous component of jasmine oil (*Jasminum grandiflorum* L.), has been synthesized. The synthesis of two related jasmine-like smelling keto-esters is also described.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches, Genève

83. Mikro-Austauschmethode zur massenspektrometrischen Bestimmung des Deuteriums in Wasser

von P. Jordan und C. Tgetgel-Schelling

(19. XII. 61)

Einleitung. – Da bei der Deuteriumbestimmung im Massenspektrometer bekanntlich die Einführung von Wasser allgemein unbeliebt ist, reduziert man letzteres meist über Zink, Magnesium oder Uran zunächst zu Wasserstoff, dessen Isotopenzusammensetzung dann ermittelt wird.

Die entsprechenden Methoden sind anderweitig beschrieben worden¹⁾; hier seien nur kurz die Gründe angeführt, die uns bewogen, nach einer anderen Methode zu suchen:

¹⁾ Z. B.: R. F. GLASCOCK, *Isotopic Gas Analysis for Biochemists*. Academic Press, New York 1954.

Bei der üblichen Zink-Reduzierungsmethode^{2) 3)} passieren die Proben stets den gleichen Zinkofen, wobei sich allmählich Verseuchung und Zinkverdampfung nachteilig auswirken. – Mit der eleganten Mikromethode von DUBBS⁴⁾ sind in unserm Laboratorium befriedigende Resultate erzielt worden, allerdings mit mehr Arbeitsaufwand als mit der hier zu beschreibenden Methode. – Wir haben auch mehrere Jahre die Magnesium-Reduktionsmethode von DEN BOER & BORG⁵⁾ routinemässig angewendet, sind aber schliesslich von ihr abgegangen, weil ihr folgende prinzipielle und wesentliche Streuungsursache innewohnt, die nicht zu umgehen ist: Bei jeder Bestimmung gelangt der Reduktionskolben samt Inhalt in den Ofen bei 450°. Nun ist es unmöglich, selbst bei vorherigem Ausheizen des Kolbens unter Hochvakuum dessen Wände vom absorbierten Wasser so weitgehend zu befreien, dass im Ofen nachträglich kein Wasser mehr abgegeben wird. Da es sich um fremdes Wasser handelt, das gleichzeitig mit der Probe reduziert wird, wird der zu bestimmende Deuteriumgehalt der Probe entsprechend herabgesetzt. Zudem müssen die erforderlichen speziellen Kolben jedesmal an zwei Stellen geschmolzen bzw. gebrochen werden. Die Notwendigkeit ihrer Widerinstandsetzung erfordert bei der Reihenbestimmung den Einsatz einer grösseren Anzahl dieser Kolben (z. B. 50 Stück). Die wiederholte drastische Ofenbehandlung bewirkt ferner mit der Zeit eine Porosität, die erst allmählich und unauffällig auftritt, so dass eine ständige, sorgfältige Prüfung auf Dichtigkeit unumgänglich ist.

Wir suchten deshalb nach einer Methode, bei der eine Behandlung bei höherer Temperatur überflüssig wäre. Dabei drängte sich die schon früher vorgeschlagene Äquilibrierungsmethode auf, die auf folgendem Prinzip beruht: Zwischen einer Dhaltigen Wasserprobe und mit ihr in Kontakt stehendem Wasserstoff wird in Gegenwart eines Katalysators Deuterium bis zu einem Gleichgewicht ausgetauscht. Die zugrundeliegenden theoretischen Ansätze sind genau bekannt und stimmen mit der experimentellen Erfahrung überein. Diese ist besonders reichhaltig, da diese Methode im Rahmen des Manhattan Projects in den USA als Präzisionsmethode ausgearbeitet wurde.⁶⁾

Um die Methode so anzuwenden, wie sie in der Literatur beschrieben wurde, muss man über mindestens 1 ml Wasser verfügen. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, die nötige Wassermenge ohne wesentliche Verringerung der Genauigkeit bzw. Erhöhung des Arbeitsaufwandes auf ca. 2 mg zu reduzieren. Nach der Erläuterung einiger prinzipieller Fragen wird die ausgearbeitete Arbeitsweise beschrieben.

Der katalytische Austausch des Deuteriums zwischen Wasser und molekularem Wasserstoff. – Da der interessierende Deuteriumgehalt der Wasserproben zwischen 0,5 und 20 At.-% liegt, treten alle möglichen Molekelarten (H_2 , HD, D_2 , H_2O , HDO, D_2O) in merklichen Konzentrationen auf. Dementsprechend hat die Berechnung der Verteilung der Wasserstoffisotope zwischen dem Gas und dem Wasser unter Anwendung der für den allgemeinen Fall (beliebige D-Konzentration) abge-

²⁾ Ref. 1), S. 147.

³⁾ J. KIRSHENBAUM, *Physical Properties and Analysis of Heavy Water*, McGraw-Hill 1951, S. 197.

⁴⁾ Ref. 1), S. 149.

⁵⁾ *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 77, 120 (1952).

⁶⁾ KIRSHENBAUM³⁾, S. 205 u. ff.

leiteten Formeln⁷⁾ zu erfolgen. Bei der Makromethode gilt für die Berechnung der Isotopenverteilung der vereinfachende Umstand, dass die Menge (H + D) im Gas gegenüber derjenigen im Wasser vernachlässigbar klein ist.

Im Fall der Mikromethode trifft das nicht mehr zu, so dass die Isotopenverteilung auf Grund einer exakten Stoffbilanz im ganzen System berechnet werden muss. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das betreffende System aus einer Komponente in kondensierter Phase (Wasser) und zwei Komponenten in der Gasphase (Wasserstoff und Wasserdampf) besteht, die sich alle im Gleichgewicht voneinander unterscheiden. Auf diese Frage wird weiter unten bei der Erörterung der Auswertung der Messergebnisse näher eingegangen. Ausserdem haben wir festgestellt, dass das als Katalysator verwendete Platinoxid im Laufe des Austauschs durch H_2 reduziert wird, so dass selbst beim Einsatz von nur etwa 1 mg Katalysator eine durchaus nicht vernachlässigbare Menge Wasser auf Kosten des Wasserstoffs gebildet wird. Dem wurde begegnet, indem das Platinoxid vorher reduziert wurde.

Experimentelle Einzelheiten

I. *Makromethode*. Als *Reaktionsgefäss* dienen spezielle Kolben, die von KIRSHENBAUM beschrieben wurden und hier (Fig. 1) abgebildet sind, da das unter ³⁾ zitierte Werk vergriffen ist.

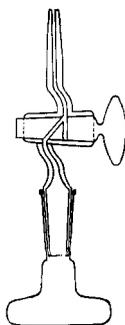


Fig. 1

Reaktionsgefäss nach KIRSHENBAUM

Die spezielle Gestaltung des Hahnkückens ermöglicht es, den Wasserstoff abzusaugen, der sonst beim Füllen des Kolbens bei einem normalen Hahn in dessen Kückenbohrung eingesperrt würde, so dass sich dieses Gas nicht nachträglich mit demjenigen vermischen kann, das im Kolben am Austausch teilnimmt. Volumen des Kolbens bis zum Hahn: 15 ml. Die Toleranz beträgt $\pm 0,1$ ml, falls mehrere Kolben parallel gebraucht werden, ansonsten jeder Kolben mit einem individuellen Volumen-Faktor versehen werden muss.

Als *Hilfsgeräte* werden benötigt:

1. Eine Thermostatisierungsvorrichtung, die die Form wie auf Fig. 2 haben kann.
2. Eine Vakuumlinie mit einem Manometer und einer TÖPLER-Pumpe. Für die Routine hat sich eine Anordnung, wie die auf Fig. 3 skizzierte, bewährt. Ein Hochvakuum ist nicht unbedingt notwendig, und für die Ausführung der Makromethode kann ohne weiteres mit einem Feinvakuum vorgegangen werden. Bei der Mikromethode hängt die erreichbare Genauigkeit direkt von der Menge Fremdwasser ab, das im System vorhanden ist; deshalb empfiehlt es sich, mit dem besten verfügbaren Vakuum zu arbeiten (etwa 10^{-6} Torr an der Pumpe und 10^{-4} oder besser 10^{-5} Torr an den Kolben).

⁷⁾ Ref. ³⁾, S. 234 u. ff.

⁸⁾ R. C. ANDERSON, Y. DELABARRE & A. A. BOTHNER-BY, *Analyt. Chemistry* 24, 1298 (1952).

Als Katalysator wurde das Platinoxid der Firma BAKER (ADAMS catalyst) verwendet. Für die Makroversuche wurde das Handelsprodukt eingesetzt. Für die Mikroversuche wurde ein Vorrat desselben im voraus reduziert und in einer gewöhnlichen Pulverflasche aufbewahrt. Rückoxydation oder Einbusse an Wirksamkeit wurden dabei nicht festgestellt. Die Reduktion wurde im trockenen Zustand bei Zimmertemperatur und mit nur 100 Torr H_2 -Druck vorgenommen (um eine übermäßige Temperaturerhöhung zu vermeiden), wobei man den Wasserstoff mit Hilfe der TÖPLER-Pumpe in einem Kreislauf über dem Präparat zirkulieren liess und das entstehende Wasser fortlaufend ausfrier. Als Gas wurde für die Reduktionen sowie für die Austausche der im Handel erhältliche reinste Wasserstoff ohne weitere Reinigung benutzt.

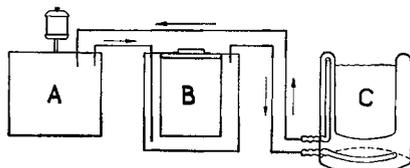


Fig. 2. Schema der Thermostatisierungsvorrichtung

A. Thermostat; B. Doppelwandiges Gefäss, Innenraum 2–5 l, leer; C. Doppelwandiges Glasgefäss, Dimensionen etwa wie ein DEWAR-Gefäss von 500 ml Inhalt, mit H_2O gefüllt

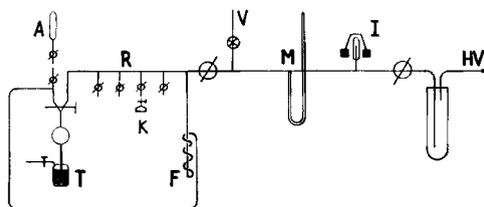


Fig. 3. Schema der Abfüllapparatur

A. Gasampulle; T. TÖPLER-Pumpe; R. Abfüllrampe; K. Austauschkolben; F. Kühlfallen; V. Feinregulierungsventil für Wasserstoffeinlass; M. Hg-Manometer; I. Ionisierungsmanometer; HV. Hochvakuum

Makrobestimmungen und Herstellung von Standarden. In die Spezialkolben (es werden routinemässig vier solche gleichzeitig behandelt) werden ca. 5 mg Platinoxid und 1 ml des zu analysierenden Wassers gegeben, wobei letzteres an der Vakuumlinie durch zweimaliges Ausfrieren in flüssigem Stickstoff und Abpumpen entgast wird. Die Kolben werden sodann bei $25^\circ C$ auf Atmosphärendruck mit Wasserstoff gefüllt und im Thermostatisierungsgefäss bei der gleichen Temperatur mindestens 15 Std. stehengelassen. Bei kürzeren Austauschzeiten kann der Austausch unvollständig sein; so wurde bei dreistündigen Austauschversuchen eine deutliche Streuung der Messwerte festgestellt.

Nach vollzogenem Austausch werden die Kolben wieder an die Vakuumlinie zur Überführung des Wasserstoffs in eine an der Linie angeschlossene Ampulle A angesetzt. Bei der Gasentnahme aus den Kolben ist der Einhaltung der gewählten Austauschtemperatur besondere Sorgfalt zu schenken. Der Kolben wird jeweils in dem Gefäss C (Fig. 1) thermostatisiert und das Gas relativ langsam zunächst in einen kleineren Abschnitt der vorher evakuierten Linie expandiert (z. B. so, dass sich der Enddruck bei etwa einer halben Atmosphäre einstellt). Auf diese Art wird die durch den JOULE-THOMPSON'schen Effekt und die Verdampfung einer grösseren Menge Wasser bedingte Temperaturniedrigung möglichst eingeschränkt. Der mitentführte Wasserdampf wird durch Zirkulierenlassen des Gases durch drei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fallen F ausgefrieren. Das Gas wird in die Ampulle A übergeführt und im Massenspektrometer analysiert.

II. *Mikromethode.* Zur Analyse gelangen in der Regel Wasserproben von ca. 2 mg. Diese stammen aus der Elementaranalyse der betreffenden Substanz nach der Methode von ANDERSON *et al.*⁸⁾ und werden in der Dampfform direkt in einen mit ca. 1 mg reduziertem Katalysator be-

schickten und in flüssigem Stickstoff gekühlten Austauschkolben überführt. Im Hinblick auf die Auswertung der Resultate soll die Menge Wasser auf 1 bis 2% genau bekannt sein, was keine zusätzliche Operation erfordert, da diese Menge anschliessend an die Elementaranalyse an der Analysenapparatur⁸⁾ ohne weiteres gasvolumetrisch ermittelt werden kann. Im Austauschkolben befindet sich das Wasser zum grössten Teil an den Wänden kondensiert, was auf den Verlauf des Austausches ohne Einfluss ist.

Dann wird Wasserstoff bis zu einem Druck von 100 Torr in den inzwischen wieder auf Zimmertemperatur gebrachten Reaktionskolben eingeführt. Dabei darf kein Wasserdampf aus dem Kolben entweichen, was am besten wie folgt erreicht wird: Das Gas wird durch ein Nadelventil V zugeführt und dessen Druck am Manometer kontrolliert. Hat dieser 30 bis 40 Torr erreicht, so wird der Hahn des Austauschkolbens nur ganz wenig geöffnet und genau dann wieder geschlossen, wenn der am Manometer ständig verfolgte Druck den gewünschten Wert von 100 Torr erreicht. Die Gaszufuhr wird darauf unterbrochen. Der Druck des in den Kolben eingefüllten Wasserstoffs soll auf 1 bis 2% genau bekannt sein, was bei hinreichend langsamem Druckanstieg in der Linie keine Schwierigkeiten bereitet. Da das Wasser im Austauschkolben bereits entgast vorliegt, entfällt die bei der Makromethode notwendige Entgasung.

Nach Beendigung des Austausches, der wie bei der Makromethode mindestens 15 Std. bei kontrollierter Temperatur dauern soll, wird der Wasserstoff abgezogen. Dazu wird der Austauschkolben in flüssigen Stickstoff getaucht, wodurch das Wasser augenblicklich gefriert und ein weiterer Austausch somit unmöglich wird. Das Gas kann mit der TÖPLER-Pumpe direkt in eine Ampulle befördert werden.

Ohne auf die anschliessend auszuführende massenspektrometrische Bestimmung des Deuteriums im Wasserstoff näher einzugehen, sei lediglich erwähnt, dass der Deuteriumgehalt auf Grund einer Eichkurve ermittelt wird, welche ihrerseits durch Messung einer Reihe von Standardpräparaten aufgestellt wurde. Diese Wasserstoffpräparate wurden durch Austausch mit 1 ml Wasser bekannter Isotopen-Zusammensetzung nach der Makromethode hergestellt. Bei jeder Bestimmung von Proben unbekanntem D-Gehalts werden zwei Standardpräparate parallel mitgemessen, deren D-Konzentrationen unmittelbar oberhalb und unterhalb derjenigen der unbekanntenen Probe liegen soll.

Auswertung der Messergebnisse. – Bei der Anwendung der Makromethode wird der Deuteriumgehalt der Analysenprobe unmittelbar der Eichkurve entnommen, welche den Quotienten α der den Massen 3 und 2 (HD^+ und H_2^+) zugehörigen Ionenströme mit dem Deuteriumgehalt der entsprechenden Wasserprobe verknüpft. Dabei brauchen die Mengen Wasser und Wasserstoff, welche zum Austausch gebracht wurden, nicht näher bekannt zu sein.

Bei der Mikromethode muss die Änderung der Isotopenkonzentration des Wassers im Laufe des Austausches berücksichtigt werden. Die Ableitung der entsprechenden Korrekturformel soll hier nur in ihren Hauptlinien skizziert werden.

Es wird massenspektrometrisch die Deuteriumkonzentration μ_g des Wasserstoffgases am Austauschgleichgewicht erfasst,

$$\mu_g = 100 \frac{(\text{D})}{(\text{H}) + (\text{D})} [\text{At.}^{\circ}/_0 \text{D}] .$$

Diesem μ_g entsprechen μ_d - und μ_l -Werte:

$$\mu_d = 100 \frac{(\text{D})}{(\text{H}) + (\text{D})}$$

für das Wasser im Damp fzustand

$$\mu_l = 100 \frac{(\text{D})}{(\text{H}) + (\text{D})}$$

für das Wasser im flüssigen Zustand

Gesucht wird die Deuteriumkonzentration der Wasserproben vor ihrer Verarmung an D infolge des Austausches.

Die Gleichung für die Stoffbilanz lautet:

$$\mu_0 (n_d + n_l) = (\mu_g - \mu_g') n_g + \mu_d n_d + \mu_l n_l \quad (1)$$

mit

n_g Anzahl mMol Wasserstoff

n_d Anzahl mMol Wasser im Dampfzustand

n_l Anzahl mMol Wasser im flüssigen Zustand

μ_g' D-Konzentration des Wasserstoffs vor dem Austausch.

Da die Massenspektrometer-Eichkurve μ_l liefert, wird μ_0 durch die Beziehung

$$\mu_0 = \mu_l \cdot \mu_0 / \mu_l \quad (2)$$

erhalten, wobei der Korrekturfaktor μ_0 / μ_l der Gleichung (1) zu entnehmen ist:

$$\frac{\mu_0}{\mu_l} = \frac{\mu_g - \mu_g'}{\mu_l} \cdot \frac{n_g}{n_w} + \frac{\mu_d n_d}{\mu_l n_w} + \frac{n_l}{n_w} \quad (3)$$

mit $n_w = n_d + n_l$.

Für die numerische Auswertung lässt sich (3) wie folgt schreiben:

$$\frac{\mu_0}{\mu_l} = 1 + a \gamma - \delta (1 - \varrho) \quad (4)$$

mit

$$a = \frac{n_g}{n_w}; \quad \delta = \frac{n_d}{n_w}; \quad \gamma = \frac{\mu_g - \mu_g'}{\mu_l}; \quad \varrho = \frac{\mu_d}{\mu_l}.$$

n_g , n_d und n_l sind durch die für den Austausch gewählte Gasmenge, bzw. durch den Kolbeninhalt und die angesetzte Wassermenge gegeben. Die Verteilungskoeffizienten μ_g , μ_d und μ_l sollen ihrerseits in Funktion der Deuteriumkonzentration im Gesamtaustauschsystem berechnet werden. Dies geschieht in der Weise, dass diese Koeffizienten in Funktion des Quotienten $(\text{HD})/(\text{H}_2) = x$ ausgedrückt werden, wobei x als laufender Parameter genommen wird. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen gelangt man zu den folgenden Formeln:

$$\mu_g = 100 \frac{1 + \frac{2}{K_2} \cdot x}{2 \left(1 + \frac{x}{K_2} + \frac{1}{x} \right)} = \frac{50 + 30,7 x}{1 + 0,307 x + \frac{1}{x}} \quad (5a)$$

$$\mu_l = 100 \frac{\frac{K_1 K_4}{K_2} \cdot \frac{K_a}{K_b} \cdot x + \frac{K_1 K_a}{2 K_b}}{\frac{K_1 K_4}{K_2} \cdot \frac{K_a}{K_c} \cdot x + \frac{K_1 K_a}{2 K_b} + \frac{1}{x}} = \frac{194 + 396 x}{3,87 + 3,96 x + \frac{1}{x}} \quad (5b)$$

$$\mu_d = 100 \frac{\frac{K_1 K_4}{K_2} \cdot x + \frac{K_1}{2}}{K_1 + \frac{K_1 K_4}{K_2} x + \frac{1}{x}} = \frac{181 + 346 x}{3,62 + 3,46 x + \frac{1}{x}} \quad (5c)$$

mit den folgenden Werten für die Gleichgewichtskonstanten bei 25°:

$$K_1 = \frac{(\text{HDO})_g (\text{H}_2)}{(\text{H}_2\text{O})_g (\text{HD})} = 3,62; \quad K_2 = \frac{(\text{HD})^2}{(\text{H}_2) (\text{D}_2)} = 3,26$$

$$K_4 = \frac{(\text{D}_2\text{O})_g (\text{H}_2)}{(\text{H}_2\text{O})_g (\text{D}_2)} = 3,11; \quad \frac{K_a}{K_b} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{D}_2\text{O}}} = 1,146$$

Die Gleichungen (5 a-c) wurden für x -Werte von 0,003 bis 0,20 numerisch ausgewertet, was den Bereichen

$$\begin{aligned} 0,579 &\leq \mu_l \text{ [At.-% D]} \leq 28,60 \\ 0,537 &\leq \mu_d \text{ [At.-% D]} \leq 26,88 \\ 0,150 &\leq \mu_g \text{ [At.-% D]} \leq 9,27 \end{aligned}$$

entspricht. Es zeigte sich, dass ϱ von der Deuteriumkonzentration sehr wenig abhängig ist und im betreffenden Bereich als konstant mit $\varrho = 0,939$ angenommen werden kann, so dass (4) folgende Form annimmt:

$$\mu_o/\mu_l = 1 + a\gamma - 0,061 \delta. \quad (6)$$

Für die routinemässige Anwendung der Methode ist es vorteilhaft, das Volumen des jeweils benutzten Austauschkolbens in (6) einzusetzen, worauf die endgültige Korrekturformel lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_o}{\mu_l} &= 1 + A \cdot G \cdot \frac{v}{n_w} \\ &= 1 + 0,00410 G \frac{v}{n_w} \quad \text{für } t = 25^\circ \text{ C} \\ &\quad p = 100,0 \text{ Torr} \end{aligned} \quad (7)$$

mit

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{22,41} \cdot \frac{p - p_{\text{H}_2\text{O}}}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \\ G &= \gamma - 0,633 \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} \end{aligned}$$

v Volumen des Kolbens in ccm, auf $\pm 0,1$ ml

t Arbeitstemperatur in $^\circ\text{C}$

$p, p_{\text{H}_2\text{O}}$ Totaldruck ($\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$) bzw. Wasserpartialdruck in Torr bei der Temperatur t .

Zur Erleichterung der praktischen Korrekturberechnung sind numerische Werte für γ und G für $t = 25^\circ$ und $p = 100$ Torr tabellarisch wiedergegeben. Für μ'_g wurde der gemessene Wert 0,0135 At.-% D eingesetzt.

Es sei ein numerisches Beispiel als praktische Erläuterung der Gesamtprozedur angeführt:

Gesamt-Wassermenge: 1,85 mg = 0,103 mMol
 Menge Wasserdampf: 15,0 ml bei 25°C und 23,76 Torr Sättigungsdruck: 0,0192 mMol
 Menge Wasserstoff: 15,0 ml bei 25°C und 100 Torr Gesamtdruck (am Manometer abgelesen, also 76,2 Torr nach Abzug des Wasserpartialdruckes) = 0,0615 mMol

Massenspektrometrisch gemessener α -Wert: 0,0286; entsprechende D-Konzentration der Wasserprobe (aus Eichkurve): $\mu_l = 5,05$ At.-% D.

nach (4):

$$\mu_o/\mu_l = 1 + 0,597 \cdot 0,2650 - 0,186 \cdot 0,061 = 1,147$$

oder nach (7):

$$\mu_o/\mu_l = 1 + 0,00410 \cdot 0,2505 \cdot \frac{15,0}{0,103} = 1,149$$

$$\mu_o = 5,05 \cdot 1,147 = 5,79 \text{ At.-% D.}$$

γ bzw. G-Werte in Funktion der Deuteriumkonzentration der flüssigen Phase

| μ_l [At.-% D] | γ | G | μ_l | γ | G | μ_l | γ | G |
|-------------------|----------|--------|---------|----------|--------|---------|----------|--------|
| 0,50 | 0,2313 | 0,2168 | 3,00 | 0,2595 | 0,2450 | 14,00 | 0,2875 | 0,2730 |
| 0,52 | 0,2323 | 0,2178 | 3,20 | 0,2601 | 0,2456 | 14,20 | 0,2880 | 0,2735 |
| 0,54 | 0,2334 | 0,2189 | 3,40 | 0,2607 | 0,2462 | 14,40 | 0,2885 | 0,2740 |
| 0,56 | 0,2342 | 0,2197 | 3,60 | 0,2613 | 0,2468 | 14,60 | 0,2890 | 0,2745 |
| 0,58 | 0,2350 | 0,2205 | 3,80 | 0,2618 | 0,2473 | 14,80 | 0,2895 | 0,2750 |
| 0,60 | 0,2358 | 0,2213 | 4,00 | 0,2624 | 0,2479 | 15,00 | 0,2900 | 0,2755 |
| 0,62 | 0,2365 | 0,2220 | 4,20 | 0,2629 | 0,2484 | 15,20 | 0,2905 | 0,2760 |
| 0,64 | 0,2373 | 0,2228 | 4,40 | 0,2634 | 0,2489 | 15,40 | 0,2910 | 0,2765 |
| 0,66 | 0,2380 | 0,2235 | 4,60 | 0,2639 | 0,2494 | 15,60 | 0,2915 | 0,2770 |
| 0,68 | 0,2387 | 0,2242 | 4,80 | 0,2644 | 0,2499 | 15,80 | 0,2920 | 0,2775 |
| 0,70 | 0,2393 | 0,2248 | 5,00 | 0,2649 | 0,2504 | 16,00 | 0,2925 | 0,2780 |
| 0,72 | 0,2399 | 0,2254 | 5,20 | 0,2654 | 0,2509 | 16,20 | 0,2930 | 0,2785 |
| 0,74 | 0,2405 | 0,2260 | 5,40 | 0,2658 | 0,2513 | 16,40 | 0,2935 | 0,2790 |
| 0,76 | 0,2410 | 0,2265 | 5,60 | 0,2663 | 0,2518 | 16,60 | 0,2940 | 0,2795 |
| 0,78 | 0,2415 | 0,2270 | 5,80 | 0,2668 | 0,2523 | 16,80 | 0,2945 | 0,2800 |
| 0,80 | 0,2420 | 0,2275 | 6,00 | 0,2673 | 0,2528 | 17,00 | 0,2950 | 0,2805 |
| 0,82 | 0,2425 | 0,2280 | 6,20 | 0,2678 | 0,2533 | 17,20 | 0,2955 | 0,2810 |
| 0,84 | 0,2429 | 0,2284 | 6,40 | 0,2683 | 0,2538 | 17,40 | 0,2960 | 0,2815 |
| 0,84 | 0,2433 | 0,2288 | 6,60 | 0,2688 | 0,2543 | 17,60 | 0,2965 | 0,2820 |
| 0,88 | 0,2437 | 0,2292 | 6,80 | 0,2693 | 0,2548 | 17,80 | 0,2970 | 0,2825 |
| 0,90 | 0,2442 | 0,2297 | 7,00 | 0,2698 | 0,2553 | 18,00 | 0,2975 | 0,2830 |
| 0,92 | 0,2446 | 0,2301 | 7,20 | 0,2703 | 0,2558 | 18,20 | 0,2980 | 0,2835 |
| 0,94 | 0,2450 | 0,2305 | 7,40 | 0,2708 | 0,2563 | 18,40 | 0,2985 | 0,2840 |
| 0,96 | 0,2454 | 0,2309 | 7,60 | 0,2713 | 0,2568 | 18,60 | 0,2990 | 0,2845 |
| 0,98 | 0,2458 | 0,2313 | 7,80 | 0,2718 | 0,2573 | 18,80 | 0,2995 | 0,2850 |
| 1,00 | 0,2460 | 0,2315 | 8,00 | 0,2723 | 0,2578 | 19,00 | 0,3000 | 0,2855 |
| 1,05 | 0,2467 | 0,2322 | 8,20 | 0,2728 | 0,2583 | 19,20 | 0,3005 | 0,2860 |
| 1,10 | 0,2475 | 0,2330 | 8,40 | 0,2733 | 0,2588 | 19,40 | 0,3010 | 0,2865 |
| 1,15 | 0,2482 | 0,2337 | 8,60 | 0,2738 | 0,2593 | 19,60 | 0,3015 | 0,2870 |
| 1,20 | 0,2489 | 0,2344 | 8,80 | 0,2744 | 0,2599 | 19,80 | 0,3020 | 0,2875 |
| 1,25 | 0,2495 | 0,2350 | 9,00 | 0,2750 | 0,2605 | 20,00 | 0,3025 | 0,2880 |
| 1,30 | 0,2502 | 0,2357 | 9,20 | 0,2755 | 0,2610 | 20,20 | 0,3030 | 0,2885 |
| 1,35 | 0,2509 | 0,2364 | 9,40 | 0,2760 | 0,2615 | 20,40 | 0,3035 | 0,2890 |
| 1,40 | 0,2514 | 0,2369 | 9,60 | 0,2765 | 0,2620 | 20,60 | 0,3040 | 0,2895 |
| 1,45 | 0,2519 | 0,2374 | 9,80 | 0,2770 | 0,2625 | 20,80 | 0,3045 | 0,2900 |
| 1,50 | 0,2524 | 0,2379 | 10,00 | 0,2775 | 0,2630 | 21,00 | 0,3050 | 0,2905 |
| 1,55 | 0,2529 | 0,2384 | 10,20 | 0,2780 | 0,2635 | 21,20 | 0,3055 | 0,2910 |
| 1,60 | 0,2533 | 0,2388 | 10,40 | 0,2785 | 0,2640 | 21,40 | 0,3060 | 0,2915 |
| 1,65 | 0,2537 | 0,2392 | 10,60 | 0,2790 | 0,2645 | 21,60 | 0,3065 | 0,2920 |
| 1,70 | 0,2541 | 0,2396 | 10,80 | 0,2795 | 0,2650 | 21,80 | 0,3070 | 0,2925 |
| 1,75 | 0,2545 | 0,2400 | 11,00 | 0,2800 | 0,2655 | 22,00 | 0,3075 | 0,2930 |
| 1,80 | 0,2549 | 0,2404 | 11,20 | 0,2805 | 0,2660 | 22,20 | 0,3080 | 0,2935 |
| 1,85 | 0,2552 | 0,2407 | 11,40 | 0,2810 | 0,2665 | 22,40 | 0,3085 | 0,2940 |
| 1,90 | 0,2555 | 0,2410 | 11,60 | 0,2815 | 0,2670 | 22,60 | 0,3090 | 0,2945 |
| 1,95 | 0,2558 | 0,2413 | 11,80 | 0,2820 | 0,2675 | 22,80 | 0,3095 | 0,2950 |
| 2,00 | 0,2561 | 0,2416 | 12,00 | 0,2825 | 0,2680 | 23,00 | 0,3100 | 0,2955 |
| 2,10 | 0,2564 | 0,2419 | 12,20 | 0,2830 | 0,2685 | 23,20 | 0,3105 | 0,2960 |
| 2,20 | 0,2567 | 0,2422 | 12,40 | 0,2835 | 0,2690 | 23,40 | 0,3110 | 0,2965 |
| 2,30 | 0,2571 | 0,2426 | 12,60 | 0,2840 | 0,2695 | 23,60 | 0,3115 | 0,2970 |
| 2,40 | 0,2575 | 0,2430 | 12,80 | 0,2845 | 0,2700 | 23,80 | 0,3120 | 0,2975 |
| 2,50 | 0,2578 | 0,2433 | 13,00 | 0,2850 | 0,2705 | 24,00 | 0,3125 | 0,2980 |
| 2,60 | 0,2582 | 0,2437 | 13,20 | 0,2855 | 0,2710 | 24,20 | 0,3130 | 0,2985 |
| 2,70 | 0,2585 | 0,2440 | 13,40 | 0,2860 | 0,2715 | 24,40 | 0,3135 | 0,2990 |
| 2,80 | 0,2589 | 0,2444 | 13,60 | 0,2865 | 0,2720 | 24,60 | 0,3140 | 0,2995 |
| 2,90 | 0,2592 | 0,2447 | 13,80 | 0,2870 | 0,2725 | 24,80 | 0,3145 | 0,3000 |
| | | | | | | 25,00 | 0,3150 | 0,3005 |

Der Messbereich der vorliegenden Methode in Bezug auf die erfassbaren Deuteriumkonzentrationen wird dadurch charakterisiert, dass im Austauschgleichgewicht die D-Konzentration des Wasserstoffs drei- bis viermal geringer ist als diejenige des Wassers. Bei dem uns zur Verfügung stehenden Massenspektrometer CONSOLIDATED-NIER, Modell 21–201, für welches der günstigste Messbereich zwischen 0,1 und 5 At.-% D liegt, entspricht dies für die Wasserproben einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 20 At.-% D.

Die Streuung der analytischen Ergebnisse wurde über einige Messreihen ermittelt. Es wurden folgende für den ganzen Messbereich gültige Werte erhalten:

Standardabweichung der Einzelmessung: Makromethode: 0,25%; Mikromethode: 0,56%, wobei der zur massenspektrometrischen Messung gehörende Fehlerbeitrag mit berücksichtigt ist. Diese Werte beziehen sich auf die Bestimmung der als Standard dienenden Wassermischungen. Bei der Ausführung der eigentlichen Analysen kommt noch die durch die Verbrennung der organischen Präparate verursachte Streuung hinzu, womit sich für die Gesamtstreuung ein Standardfehler von etwa 1% ergibt. Abgesehen davon, dass die Genauigkeit der vorliegenden Methode 2- bis 3-mal grösser ist als diejenige der erwähnten Mg-Reduktionsmethode, kommt noch hinzu, dass auch die Genauigkeit der Vergleichsstandarde noch wesentlich höher liegt, wogegen sie bei den anderen Methoden für Standarde und Analysenproben wenig verschieden ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die massenspektrometrische Deuteriumbestimmung im Wasser wird eine Mikromethode beschrieben, die ohne Einführung von Wasser ins Massenspektrometer arbeitet: Die Analysenprobe wird einem katalytischen Deuteriumtausch mit molekularem Wasserstoff unterworfen, dessen endlicher Deuteriumgehalt massenspektrometrisch bestimmt wird.

Organ.-chem. Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule,
Zürich

84. Application de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude des molécules paraffiniques

par G. Klopman

(21 XII 61)

Quoique la méthode des orbitales moléculaires n'ait pas été, dans son approximation initiale de HÜCKEL, destinée à l'étude de molécules saturées, il semble qu'elle puisse rendre dans ce domaine certains services. C'est ainsi qu'un certain nombre de travaux ont été réalisés, permettant l'obtention de très bons accords entre les données expérimentales et certaines valeurs calculées.

Différentes hypothèses ont été formulées dans le but d'expliquer les différences de second ordre qui existent, pour les paraffines, entre les valeurs observées des