

kameradschaftlichen Verkehrs im Sinne der Volksgemeinschaft zu machen, die in unserem Berufe zu verwirklichen ja schon immer die Aufgabe des sich aus allen Chemikerkreisen zusammensetzenden Vereins deutscher Chemiker war.

Zur Stärkung der Bezirksvereine wird auch der Umstand beitragen, daß auf Grund der neuen Satzung alle Mitglieder dem Bezirksverein angehören, in dessen Bereich sie wohnen. Alle Bezirksvereine werden es sich daher angelegen sein lassen müssen, die hierdurch, sowie durch das eingangs erwähnte Abkommen neu erfaßten Mitglieder zu tätiger Mitarbeit heranzuziehen.

Das Aufbauprogramm der Regierung gibt auch uns Gelegenheit, gemeinsam mit anderen technischen Verbänden in Fachausschüssen an diesen großen Aufgaben mitzuarbeiten. Solche Gemeinschaftsarbeit soll besonders gefördert werden. Wir rechnen hierhin auch die Betätigung zahlreicher Fachgenossen im Luftschutzdienst. Der Verein veranstaltet für dieses Gebiet Sonderlehrgänge, um weit umfangreicher als bisher, Chemiker in dieses Sondergebiet einzuführen und sie als sachkundige Berater den örtlichen leitenden Behörden zur Verfügung zu stellen.

Die sozialen Einrichtungen des Vereins — Hilfskasse, Karl Goldschmidt-Stelle, Zentralstellennachweis — bestehen zur Zeit unverändert weiter, wenn auch für letztere sich noch nicht mit Sicherheit absehen läßt, in welchem Umfang sie künftig fortgeführt werden können. Es muß hierfür die Klärung der jetzt noch im Fluß befindlichen Organisationsfragen im Bereich der Arbeitsfront und des wirtschaftsständischen Aufbaus abgewartet werden. Wir sehen es aber als eine ganz vordringliche, ja als die erste Verpflichtung des Vereins an, den stellungslosen Fachgenossen wieder einen Zugang zu ihrem Beruf zu öffnen. Der nationalsozialistische Staat hat auf der ganzen Linie der Arbeitslosigkeit den schärfsten Kampf angesagt und mit bewundernswertem Erfolg bis heute durchgeführt. Da muß es mit seiner Unterstützung gelingen, wertvollen Fachgenossen, die durch jahrelange Stellungslosigkeit in Gefahr sind, jede Berufsverbindung zu verlieren, wieder eine angemessene Arbeitsmöglichkeit zu schaffen. Wir werden kein Mittel unversucht lassen, um hierin zum Ziel zu gelangen und haben vorbereitende Schritte bereits eingeleitet. Naturgemäß können solche Bemühungen nur zum Ziel führen, wenn ein den normalen Bedarf übersteigender Zustrom zum Chemiestudium abgestellt und hierin dauernd eine wirksame Kontrolle seitens der zuständigen Stellen ausgeübt wird.

Zusammenfassend sei zum Schluß nochmals hervorgehoben: in der neuen Satzung ist erhalten geblieben, was in der Vergangenheit sich bewährt hat; — die großen Gedanken der neuen Zeit haben darin ihren Ausdruck gefunden, um eine gesunde kräftige Weiterentwicklung zu sichern —. Auch für die fernere Zukunft soll damit eine Grundlage gelegt sein, auf der der Verein deutscher Chemiker die oben umrissenen Aufgaben immer vollkommener zu erfüllen vermag, zur Förderung unseres Standes, der deutschen Chemie, und im Dienst der alle wertvollen Elemente umschließenden vaterländischen Arbeit.

Paul Duden.

## Schweres Wasser.

Von Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER, Frankfurt a. M.

Institut für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 24. November 1933.)

Vorgetragen auf der Schulungstagung der Reichsfachgruppe Chemie des DTV. am 19. November 1933.

Welchen Stoff dachten wir besser zu kennen als das Wasser? Keiner ist uns im täglichen Leben geläufiger, keiner öfter in den wissenschaftlichen Laboratorien verwandt und studiert. Auf das Wasser sind darum viele unserer Definitionen bezogen. Wir wählen seinen Gefrierpunkt zum Nullpunkt der Temperaturmessung, wir definieren nach Celsius seinen Siedepunkt zu 100°. Wir definieren die Gewichtseinheit das Gramm als das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser, wir nehmen zur Wärmeinheit diejenige Wärmemenge, die ein Gramm Wasser um einen Grad erwärmt und nennen sie eine Calorie. Alle diese Festsetzungen wurden in der stillschweigenden Voraussetzung gemacht, daß man etwas ganz Bestimmtes und wohl Definiertes im Sinne hat, wenn man das Wort „Wasser“ ausspricht. Die Entdeckungen des letzten Jahres haben uns etwas vorsichtig in diesem Glauben gemacht. Wie das geschehen ist, darüber soll ich Ihnen heute berichten.

Jeder, der in die Schule gegangen ist, hat gelernt, daß die chemische Formel für Wasser  $H_2O$  ist. Zur Beruhigung will ich gleich hier sagen, daß sich daran nichts geändert hat, und daß auch das neue Wasser diese Formel besitzt. Der Unterschied beruht in folgendem:

Seit etwa 20 Jahren wissen wir, daß die Atome ein und desselben Elementes untereinander nicht gleich zu sein brauchen. Insbesondere brauchen sie untereinander

nicht gleich schwer zu sein. Man bezeichnet diese Erscheinung als Isotopie und die Elemente, die aus verschiedenen schweren Atomen zusammengesetzt sind, auch als Mischelemente. Da das Atomgewicht, die Masse des Atoms, im allgemeinen nur einen sehr kleinen Einfluß auf das chemische Verhalten hat, benehmen sich die Mischelemente praktisch so einheitlich, als ob sie gar nicht aus verschiedenen Atomen bestünden. Deshalb war es auch bis vor einem Jahr noch nicht gelungen, größere Mengen von Mischelementen in die Komponenten zu zerlegen. Im allgemeinen ist aus demselben Grunde auch das Mischungsverhältnis, in welchem die Isotopen eines Elementes auftreten, eine konstante Größe und wird unabhängig von Vorkommen und Art der Verbindung gefunden. Es ist aber nicht richtig, zu sagen, daß die Isotopen sich in chemischer Beziehung völlig gleich verhielten. Die Ursache dafür, daß man dieses lange Zeit behauptet hat, beruhte im wesentlichen darauf, daß die Unterschiede in den Atomgewichten der Isotopen nicht sehr groß waren. Der größte prozentuale Unterschied lag beim Lithium vor, wo wir Lithiumatome mit der Masse 6 und mit der Masse 7 kannten. Im Prinzip muß aber daran festgehalten werden, daß Unterschiede in der Masse kleine Unterschiede im chemischen Verhalten bewirken müssen, und daß bei sehr großer Verschiedenheit der Atomgewichte man beinahe die beiden Isotopen in

mancher Beziehung direkt als verschiedene Elemente auffassen kann.

Die Untersuchungen, die *Aston* vor etwa 15 Jahren begonnen hat, haben nun ergeben, daß die meisten Elemente Mischelemente sind und aus verschiedenen schweren Atomen bestehen. Allerdings glaubte man bis vor kurzem, daß gerade der Sauerstoff und der Wasserstoff, also die Elemente, aus denen das Wasser zusammengesetzt ist, Reinelemente seien und nicht aus Isotopen bestünden. Das lag aber nur daran, daß die zugemischten Komponenten so selten sind, daß man sie nicht gleich fand. Vor vier Jahren ist dann aber zuerst von *Giauque*<sup>1)</sup> gezeigt worden, daß wir in dem gewöhnlichen Sauerstoff neben den Atomen vom Atomgewicht 16 geringe Mengen (nach *Mecke*<sup>2)</sup> weniger als 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub>) Sauerstoff von dem Atomgewicht 18 und noch weniger von dem Atomgewicht 17 besitzen. Damit war der Sauerstoff als Mischelement erkannt. Bei Wasserstoff wurde der entscheidende Schritt von *Urey*<sup>3)</sup> getan, der zunächst spektroskopisch Wasserstoffatome mit dem Atomgewicht 2 entdeckte. Die Häufigkeit dieser schweren Wasserstoffatome erwies sich später als schwankend und abhängig von den untersuchten Wasserstoffverbindungen. Gewöhnlich ist es etwa in Mengen von 0,2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> vorhanden<sup>4)</sup>. Der Nachweis von Wasserstoffatomen mit der Masse 2 war sicher das interessanteste Ergebnis, das die Isotopenforschung zutage gebracht hat, zu einem Teil deswegen, weil alle Erscheinungen, die man beim Wasserstoffatom auffinden kann, wegen dessen einfachen Bau besonders wichtig sind. So wird die Frage, durch welche Kräfte der Wasserstoffatomkern dieses neuen schweren Wasserstoffs mit der Masse 2 zusammengehalten wird, für das Verständnis des Aufbaus der Elemente sich als entscheidend erweisen. Ein anderer Grund ist aber der, daß der große Unterschied im Massenverhältnis 1 : 2 eine verhältnismäßig leichte Trennung der beiden Wasserstoffsorten erlauben mußte. Und schließlich ist natürlich auch wesentlich, daß gerade der Wasserstoff ein Element ist, welches ungeheuer viele und wichtige Verbindungen eingeht, die dann alle gleichfalls physikalisch und chemisch etwas verschieden sein müssen, je nachdem sie schweren oder leichten Wasserstoff enthalten. Nehmen wir zum Beispiel das eben erwähnte Wassermolekül, so werden wir drei Sorten zu unterscheiden haben, nämlich  $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}$ ,  $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}$ , bei denen das Sauerstoffatom nun seinerseits das Atomgewicht 16, 18 oder 17 haben kann, womit eine weitere Verdreifachung erzielt wird. Sie sehen hiermit auch gleich, daß die Bezeichnung „schweres Wasser“ keineswegs eindeutig ist.

Beim Methan entstehen z. B. durch die Isotopie des Wasserstoffs vier weitere Methansorten — soviel wie es etwa Chlorsubstitutionsprodukte gibt —, und von diesen insgesamt fünf Methanarten gibt es wieder wegen der Isotopie des Kohlenstoffs — wir kennen Kohlenstoff mit dem Atomgewicht 13 — eine weitere Verdoppelung. Beim Benzol erhält man so schon über 100 Arten. Diese Rechnungen hätten den Charakter einer Spielerei, wenn die Unterschiede im Verhalten dieser verschiedenen Arten so gering wären, daß sie praktisch keine Rolle spielen. Aber

das ist jedenfalls bezüglich der durch die Wasserstoffisotopie verursachten Erscheinungen nicht der Fall.

Es ist eine ganze Reihe von Methoden versucht worden, um die Isotopen des Wasserstoffs zu trennen. Von vornherein war z. B. zu erwarten, daß der Siedepunkt des gewöhnlichen und des schweren Wasserstoffs verschieden sein mußte. Man konnte also daran denken, durch Destillation von flüssigem Wasserstoff eine Trennung zu versuchen. Dies wurde von *Urey*<sup>5)</sup> gleich bei der Entdeckung der Isotopen in Angriff genommen, und es ergab sich tatsächlich, daß sich der schwere Wasserstoff beim Destillieren im Rückstand anreicherte. Eine vollständige Trennung auf diesem Wege zu erreichen, schien aber zu umständlich und viel zu kostspielig.

Ein analoger Weg besteht darin, daß man an Stelle des flüssigen Wasserstoffs Wasser destilliert<sup>6)</sup>. Auch der Siedepunkt des schweren Wassers mußte von dem gewöhnlichen verschieden sein, allerdings war ein wesentlich geringerer Unterschied zu erwarten. In der Tat ergab sich auch hier in Versuchen, die von *Lewis* mit einer 6 m hohen Fraktionierkolonne ausgeführt wurden, eine Anreicherung des schweren Wassers im Rückstand. Hierbei entsteht allerdings eine Komplikation, da sich neben dem schweren Wasserstoffisotop mit der Masse 2 auch schwerer Sauerstoff mit der Masse 18 anreichert. Ein weiterer aussichtsreicher Weg besteht ferner darin, die leichteren von den schwereren Molekülen durch ihr größeres Diffusionsvermögen zu trennen, wie das von *Hertz* schon in z. T. weniger günstig liegenden Fällen mit Erfolg ausgeführt worden ist.

Die zur Zeit beste Methode wurde aber gleichfalls von dem Entdecker *Urey* in einer gemeinsamen Arbeit mit *Washburn*<sup>7)</sup> gegeben. Hier wurde beobachtet, daß bei der Elektrolyse von Wasser sich das schwere Isotop allmählich in der Lösung anreichert, da der entwickelte Wasserstoff verhältnismäßig arm an schwerem Wasserstoff ist. Dies Verfahren wurde von *Lewis*<sup>8)</sup> in seiner großen Bedeutung erkannt und ausgebaut. Es gelang diesem, damit zu einer vollständigen Isolierung des reinen schweren Wassers zu kommen.

Die Methode, die es gestattet, den Gehalt an schwerem Wasser zu ermitteln, besteht in einer Dichtemessung. Wie groß muß also die Dichte des schweren Wassers von der Formel  $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{16}$  sein? Das gewöhnliche Wassermolekül hat das Gewicht 18, das ebenbenannte 20. Es ist also um etwa 11% schwerer. Da man annehmen kann, daß praktisch dieselbe Zahl von Molekülen im Kubikzentimeter vorhanden ist, ob man nun schweres oder gewöhnliches Wasser vor sich hat, so wird also das Kubikzentimeter Wasser ebenfalls um 11% schwerer sein, das reine schwere Wasser wird also die Dichte 1,11 haben. Diese Schätzung ist allerdings nicht vollkommen genau, da wir die Temperaturabhängigkeit der Dichte nicht berücksichtigt haben und nicht exakt gleich viel Moleküle im Kubikzentimeter vorhanden zu sein brauchen.

Die Methode, mit der *Lewis* arbeitete, ist im Prinzip sehr einfach. Es wird eine größere Menge Wasser, sagen wir 100 l, so lange elektrolysiert, bis nur noch wenige Kubikzentimeter übrigbleiben. Diese wenigen Kubikzentimeter bestehen dann aus praktisch reinem schwerem Wasser von der Dichte 1,1. Das Verfahren erscheint so

<sup>1)</sup> *W. F. Giauque u. Johnston*, *Nature* 123, 831 [1929].

<sup>2)</sup> *R. Mecke u. W. H. Childs*, *Ztschr. Physik* 68, 344, 362 [1931].

<sup>3)</sup> *H. C. Urey, Brickwedde u. Murphy*, *Physical Rev.* 40, 1 [1932]. Auf die Existenz von H-Atomen mit der Masse 2 schloß bereits kurz vorher *Allison* auf Grund seiner Versuche, *Ind. Engin. Chem.* 4, 9 [1932].

<sup>4)</sup> *W. Bleakney u. A. J. Gould*, *Physical Rev.* 44, 265 [1933].

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> *G. N. Lewis u. Cornish*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 55, 2616 [1933]. *G. N. Lewis*, ebenda 55, 3502 [1933].

<sup>7)</sup> *Washburn u. Urey*, *Proceed. National Acad. Sciences*, Washington 18, 496 [1932].

<sup>8)</sup> *G. N. Lewis u. Macdonald*, *Journ. chem. Phys.* 1, 341 [1933]; *Journ. Amer. chem. Soc.* 55, 3057 [1933].

einfach, daß man sich fragt, wieso es möglich ist, daß dieser Effekt nicht früher beobachtet wurde. Denn Dichtemessungen sind ja mit großer Genauigkeit auszuführen, ohne weiteres etwa auf ein Hunderttausendstel genau, mit Sorgfalt auf ein Millionstel. Unter normalen Bedingungen steigt z. B. bei einer Einengung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens die Konzentration auf das 1,6fache. Wenn das gewöhnliche Wasser eine Konzentration von 1:5000 hat, so errechnet man sich leicht, daß schon bei einer solchen gar nicht so weitgehenden Elektrolyse eine merkliche Dichteerhöhung (um etwa 0,01 ‰) eintritt.

Die einzige Komplikation, die bei dem Verfahren auftritt, ist die folgende:

Natürlich ist das Salz oder der Elektrolyt, den man dem Wasser zusetzen muß, um es leitend zu machen, ein störender Ballast. Man hat bisher die besten Resultate beim Arbeiten mit Natronlauge und Nickelelektroden erzielt. Im Laufe des Elektrolysierens werden die Lösungen zu konzentriert, so daß man gelegentlich das Wasser abdestillieren und neue Elektrolysen ansetzen muß. Das Destillieren muß um so häufiger geschehen, je konzentrierter die Lösungen sind, mit denen man arbeitet.

Man wählt daher verdünnte Lösungen, also etwa 1%. Diese aber leiten den elektrischen Strom schlecht und führen daher zu starker Erwärmung der Lösung, wenn nicht durch Schlangenkühler das Bad intensiv gekühlt wird. Das ist um so mehr der Fall, als man allein zur Zeitersparnis genötigt ist, hohe Stromstärken zu verwenden. Eine starke Erwärmung würde zu großen Wasserverlusten führen und muß deshalb unbedingt vermieden werden. Stromdichte und Laugenkonzentration müssen außerdem so gewählt werden, daß die Elektroden nicht angegriffen werden. Schließlich hängt die Wirksamkeit des ganzen Verfahrens sehr von der Beschaffenheit der Elektroden ab<sup>9)</sup>.

Auf solchem Wege haben Herr *Brown*, Herr *Klar* und ich hier in Frankfurt gleichfalls schweres Wasser hergestellt, und ich habe hier verschiedene Proben mitgebracht. Besonderes zu sehen ist daran natürlich nicht. Um Ihnen zu zeigen, daß die beiden Wassersorten verschieden schwer sind, sei hier demonstriert, daß derselbe Körper, der in gewöhnlichem Wasser untergeht, auf diesem Wasser schwimmen kann. Es ist ein hohles Glaskölbchen, dessen Gewicht gerade richtig abgestimmt ist. Man kann diese Schwimmermethode zu einer bequemen Methode der Dichtemessung ausgestalten, wenn man etwa die Temperatur bestimmt, bei der der Schwebekörper in der betreffenden Flüssigkeit im Gleichgewicht ist. Das läßt sich leicht auf ein Zehntel Grad genau messen, was einer Dichtegenauigkeit von einem Millionstel entspricht. Diese Methode ist gleichfalls von *Lewis* vorgeschlagen worden.

Man hat die verschiedensten Wässer natürlicher Herkunft auf den Gehalt an schwerem Wasserstoff untersucht, bis jetzt aber keine wesentlichen Unterschiede gefunden. Dagegen hat sich, was zu erwarten war, ergeben, daß häufig in technischen Elektrolytlaugen der schwere Wasserstoff beträchtlich angereichert ist<sup>10)</sup>. Dies geht so weit, daß zur Zeit solche technischen Laugen der weitaus geeignetste Ausgangsstoff zur Herstellung des schweren Wasserstoffes sind. Daraus ergibt sich andererseits von selbst, daß der technische Elektrolytwasserstoff verhältnismäßig arm an schwerem Material ist. Dies hat sich auch übereinstimmend überall ergeben, wo man ihn untersucht hat. Wie stark die Anreicherung in den technischen Laugen bzw. die Verarmung im Elektrolyt-

wasserstoff sein kann, hängt von dem Wirkungsgrad der Elektrolyse, dem Trennfaktor, ab. Nehmen wir an, der schwere Anteil im sich entwickelnden Gase sei fünfmal geringer als in der Lösung. Solche Verhältnisse kann man ohne weiteres realisieren. Dann reichert sich in einem Elektrolysiergefäß, zu welchem man dauernd Ersatzwasser nachfließen läßt, die Lösung so lange an, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Dieser liegt bei einer fünffachen Anreicherung gegenüber dem zufließenden Wasser<sup>11)</sup>. Solches fünffach angereicherte Wasser stellt als Ausgangsmaterial schon eine große Ersparnis an Zeit und Stromkosten dar. Durch elektrolytisches Einengen kann man eine solche Anreicherung nur erzielen, wenn man die ursprüngliche Lösung, ohne nachfließen zu lassen, etwa auf den 7. bis 8. Teil hinunterelektrolysiert. Geht man also von etwa fünffach angereichertem Wasser aus, so erniedrigen sich die Stromkosten zur Herstellung des reinen schweren Wassers auf  $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{8}$ .

Ganz roh kann man sagen, daß man bei der elektrolytischen Einengung auf den zehnten Teil meist etwa ein Drittel des schweren  $H^2$  verliert, daß man also aus 100 l gewöhnlichem Wasser bei einem Gehalt an schwerem Wasser von 1:5000 etwa 2 cm<sup>3</sup> schweres Wasser machen kann.

Was ist nun der Grund für die verschiedene elektrolytische Zersetzlichkeit der beiden Wassersorten? Sicherlich nicht die verschiedene reversible Zersetzungsspannung. Denn erstens kann man theoretisch zeigen, daß diese Zersetzungsspannung für beide Wasserstoffarten sich wohl nur um einige Hundertstel Volt unterscheiden wird<sup>12)</sup>. Und zweitens müßte diese Zersetzungsspannung vom Elektrodenmaterial unabhängig sein, während sich experimentell, wie erwähnt, gerade ein großer Unterschied für den Trenneffekt bei verschiedener Elektrodenbehandlung ergibt. Der Unterschied muß also auf der Tatsache beruhen, daß die Wasserstoffatome eine höhere kathodische Überspannung brauchen. Dies deutet darauf hin, daß die schweren Wasserstoffatome reaktions-träger als die normalen Wasserstoffatome sind.

Da wir in Deutschland verhältnismäßig wenig Wasserstoff elektrolytisch herstellen, haben wir keinen so großen Vorrat an Ausgangsmaterial wie andere Länder. Man wird sich daher umsehen, ob nicht irgendwo anders im technischen Betrieb sich zufällig schwerer Wasserstoff anreichert. So haben wir z. B. das Kreislaufgas bei der synthetischen  $NH_3$ -Herstellung, welches in der Hauptsache aus  $N_2$ - und  $H_2$ -Gemisch besteht, daraufhin untersucht, ob sich in ihm, infolge der größeren Reaktionsträgheit des schweren  $H_2$ , dieser allmählich anreichert. Die bisherigen Analysen haben aber ergeben, daß dies nur in kleinem, gerade nachweisbarem Maß tatsächlich der Fall ist.

Worin unterscheidet sich nun das schwere Wasser von dem gewöhnlichen außer durch seine Dichte? Es ist bezeichnend für unsere Unkenntnis über die Struktur der Materie und insbesondere der Flüssigkeiten, daß wir eigentlich theoretisch hier fast nichts voraussagen können und alles dem Experiment offen bleibt. Allenfalls kann man erwarten, daß der Siedepunkt höher ist, und das ergibt sich tatsächlich. Er beträgt 101,42°, ist also etwa 1½° höher als der des gewöhnlichen Wassers<sup>13)</sup>. Es ist auch die Dampfspannungskurve des schweren Wassers

<sup>11)</sup> In Wirklichkeit kann der stationäre Zustand beträchtlich geringere Anreicherung zeigen wegen des Wärmeverlustes durch Verdampfen.

<sup>12)</sup> H. C. Urey u. Rittenberg, Journ. chem. Phys. 1, 137 [1933].

<sup>13)</sup> G. N. Lewis u. Macdonald, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3057 [1933]; Nature 132, 248 [1933].

<sup>9)</sup> Nach mündlicher Mitteilung von P. Harteck.

<sup>10)</sup> Washburn u. Urey, loc. cit.

gemessen worden, bei 20° unterscheiden sich die Dampfdrucke um 13%. Dies weist darauf hin, daß eine fraktionierte Destillation besonders bei niederen Drucken durchaus nicht aussichtslos ist.

Der Gefrierpunkt des reinen schweren Wassers liegt bei 3,8°.

Das gewöhnliche Wasser verhält sich bekanntlich in seiner Dichte insofern abnormal, als sich Wasser von 0° bei Erwärmen zunächst zusammenzieht und erst von etwa 4° an sich wieder ausdehnt. Ein ähnlich abnormales Verhalten zeigt das schwere Wasser, nur liegt das Dichtemaximum nicht bei 4°, sondern bei 11,6°.

An weiteren Unterschieden ist das Lösungsvermögen für Salze zu nennen. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, muß man natürlich gleiche Volumina und nicht gleiche Gewichtsteile vergleichen. Die Löslichkeit für Kochsalz ist bei Zimmertemperatur um 7,2% geringer, für Bariumchlorid etwa um 11%<sup>14)</sup>.

Die Zähigkeit des schweren Wassers ist größer. Als quantitatives Maß wird der Koeffizient der inneren Reibung genommen, welcher den des gewöhnlichen Wassers um etwa 40% übertrifft.

Wie dieses schwere Wasser auch in anderen physikalischen Daten, z. B. in Zähigkeit, Oberflächenspannung, in dielektrischen, in optischen und magnetischen Eigenschaften vom normalen abweicht<sup>15)</sup>, dafür muß auf die Literatur verwiesen werden. Jedoch werden einige Versuche vielleicht in chemischer Beziehung gewisses Interesse bieten.

Stellen wir uns eine wäßrige Lösung vor, in der eine wasserstoffhaltige Substanz, also etwa ein Ammoniumsalz oder Rohrzucker gelöst ist. Es wäre an und für sich denkbar, daß in solchen Lösungen dauernd ein Austausch zwischen den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes stattfindet. Hat man zum Beispiel eine wäßrige Lösung von Salzsäure, so ist dies über den Umweg der elektrolitischen Dissoziation sicher stets der Fall. Solche Austauschreaktionen konnte man aber früher nicht nachweisen, jetzt gibt sich dazu eine Möglichkeit. Man hat z. B. gerade diese Versuche mit Am-

moniumsätzen und mit Rohrzucker gemacht<sup>16)</sup> und festgestellt, daß beim Lösen gewöhnlichen Rohrzuckers und gewöhnlichen Ammoniumchlorids in schwerem Wasser das Wasser und die Verbindung mittelschwer werden, was man durch Abdestillieren des Wassers nachweisen kann. Man kann auf diese Weise also auch schweres Ammoniak und schweren Rohrzucker herstellen. Es scheint allerdings, als ob in letzterem Fall auf diesem Wege nur die H-Atome der Hydroxylgruppen ersetzbar sind. Mit quantitativen Schlüssen muß man allerdings hier besonders vorsichtig sein, da bei solchen Versuchen die stillschweigende Voraussetzung gemacht wird, daß sich die beiden verschiedenen Atomsorten in ihren chemischen Affinitäten völlig gleich verhalten, was sicher nur ungefähr richtig ist<sup>17)</sup>. Vielleicht werden aber diese Austauschversuche uns gerade die Möglichkeit geben, die verschiedenen Affinitäten zu studieren. Auf jeden Fall werden sie aber in dieser oder jener Richtung uns manchen Aufschluß über die Rolle des Wasserstoffs in chemischen Verbindungen geben.

Natürlich wird es dazu auch erforderlich sein, erst einmal quantitativ die Chemie des reinen schweren Wasserstoffs zu verfolgen. Etwas läßt sich aber schon jetzt voraussehen, nämlich, daß man in biologischer Beziehung viel interessante Ergebnisse bekommen wird. Von Lewis<sup>18)</sup> wurde bereits gezeigt, daß Tabaksamen in reinem schwerem Wasser nicht keimt, und nach Versuchen von anderen<sup>19)</sup> sollen Kaulquappen und kleine Fische in wenigen Stunden, Pantoffeltierchen in etwas längerer Zeit eingehen. Die Ursache dieser Wirkung ist noch unklar. Wenn man aber an die große Rolle denkt, die Quellungsprozesse und hydrolytische Reaktionen bei biologischen Vorgängen spielen, so brauchen einen diese Beobachtungen nicht zu verwundern. Auf jeden Fall eröffnet sich uns hier ein weites Arbeitsgebiet, und ich glaube, es wäre falscher Stolz, wenn wir hier in Deutschland uns nur darum davon fernhielten, weil wir hier nicht die ersten waren, die den Weg dazu fanden.

[A. 121.]

<sup>16)</sup> Bonhoeffer u. Brown, Ztschr. physikal. Chem. (B) 23, 171 [1933]. Siehe auch G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3502 [1933].

<sup>17)</sup> Siehe dazu Urey u. Rittenberg, loc. cit.

<sup>18)</sup> G. N. Lewis, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3503 [1933].

<sup>19)</sup> Taylor, Swingle, Eyring u. Frost, Journ. chem. Phys. 1, 751 [1933].

## Vulkanasche — Zement.

Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER und Dr. W. BUBAM, Jena.  
Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.

(Eingeg. 13. Juni 1933.)

Das Niedergehen großer Mengen vulkanischer Asche über weite Gebiete Argentiniens vom 11. bis 13. April 1932 hat das Interesse für eine Möglichkeit der praktischen Verwertung solcher Aschen geweckt. Wir haben schon im Jahre 1927 darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß vulkanische Asche, sofern sie einen genügend hohen Prozentsatz an aufgeschlossenen reaktionsfähigen Silicaten enthält, in geeigneter Mischung mit gebranntem oder gelöschtem Kalk bzw. mit Portlandzement als hydraulisches Bindemittel verwendet werden kann. Sie eignet sich hierzu infolge ihrer Staubfeinheit auch ganz besonders gut, da sie nicht, wie z. B. Puzzolan, Traß oder Hochofenschlacke, gemahlen zu werden braucht. So hinterläßt die am 25. Juni 1925 niedergegangene Asche des Vulkans Acetenango in Guatemala auf dem 4900-Maschen-Sieb nur

9,8% Rückstand, während die vom 11. bis 13. April 1932 bei Buenos Aires gefallene Asche ohne Rückstand dieses Sieb passiert.

Unsere Beobachtung der Autoxydation des Sulfids und Schwefels, die in vulkanischen Aschen enthalten sein können, zu Sulfat, insbesondere bei längerem Lagern eines abgeordneten Vulkan-Asche-Zements an feuchter Atmosphäre, veranlaßte uns damals, zur Vorsicht bei der etwaigen Verwendung eines solchen Zements zu raten, zumal aus den damals angestellten, allerdings wenigen Druckfestigkeitsproben eine geringe Abnahme der Druckfestigkeit nach längerem Lagern der Probewürfel in feuchter Atmosphäre hervorzugehen schien. Wir haben inzwischen unsere Versuche über die Druckfestigkeit solcher Zemente nach einer verbesserten Anordnung wiederholt und nun keine Abnahme der Druckfestigkeit durch längeres Lagern an feuchter Luft mehr feststellen können.

<sup>1)</sup> H. Brintzinger u. W. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 93 [1927].