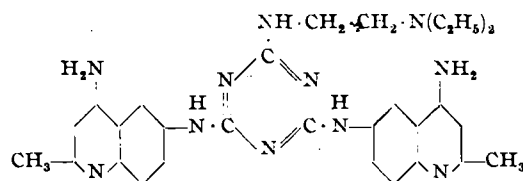


gruppe (16) oder auch die im Benzolkern (18) nicht primär ist. Die trypanocide Wirkung dagegen zeigt eine noch viel stärker ausgeprägte Abhängigkeit von geringen Änderungen der Konstitution, wie dies ja auch aus der Reihe des Germanins bekannt ist. Deutlich ist auch hier die Bedeutung primärer Aminogruppen [(16), (17), (18)]. Es sei aber betont, daß solchen Gesetzmäßigkeiten nur innerhalb einer bestimmten Gruppe, und auch hier nur innerhalb enger Grenzen, Gültigkeit zugesprochen werden kann. Wie wenig sie übertragbar sind, möge zum Schluß ein Beispiel zeigen. Durch Einführung von Aminoalkylgruppen in Aminogruppen des Chinolins bzw. des Acridins kann man bekanntlich Verbindungen mit Malaria-wirkung erhalten. Entsprechende Verbindungen aus der Surfenreihe, wie z. B.



haben aber nicht nur keine Malaria-wirkung, sondern auch keinerlei Trypanosomenwirkung mehr. Derartige Beispiele ließen sich beliebig vermehren. Es läßt sich daher darüber streiten, ob man auf der Suche nach neuen Heilmitteln sich mehr von Einfällen oder von dem gesammelten Erfahrungsschatz leiten lassen soll. Eines aber läßt sich nicht bestreiten: daß in jedem Fall ein sehr hohes Maß von Geduld sich hinzugesellen muß. [A. 105.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft e. V.

#### Diskussionstagung

#### über die Chemie der Deuteriumverbindungen

am 28. und 29. September 1937 im

Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig.

Vorbereitet von K. F. Bonhoeffer.

Die in Deutschland üblichen naturwissenschaftlichen Tagungen leiden fast ausnahmslos mehr oder weniger stark unter einem Zeitmangel, der sich besonders bei der Aussprache bemerkbar macht. Diesem Umstand trug die Diskussionstagung über die Deuteriumchemie weitgehend Rechnung, indem sie sich in der Form an das Vorbild der Faraday-Society anlehnte.

Es hatte sich in erster Linie eine Reihe von Wissenschaftlern — auch aus dem Ausland — eingefunden, die auf dem Gebiet der Deuteriumchemie arbeiten. Der Zeitpunkt zur Einberufung einer derartigen Tagung muß insofern als glücklich bezeichnet werden, als nun, fünf Jahre nach der Entdeckung des schweren Wasserstoffisotops, sowohl die Arbeitsmethoden als auch die Anwendungsmöglichkeiten sich klar abzuzeichnen beginnen. In einem solchen Augenblick kann sich naturgemäß ein Austausch der an verschiedenen Stellen gemachten Erfahrungen besonders fruchtbar auswirken. Die Vorträge und Aussprachen brachten eine ziemlich geschlossene Übersicht über die Arbeiten auf dem Gebiet der Deuteriumchemie (vielleicht mit Ausnahme der heterogenen Katalyse).

Die einzelnen Vorträge waren zusammenfassende Berichte über die verschiedenen Teilgebiete; sie lagen den meisten Tagungsteilnehmern ausführlich gedruckt vor, so daß der eigentliche Vortrag nur dazu diente, denjenigen, die diese Vorberichte nicht studiert hatten, in 5 bis 15 Minuten zu sagen, worum es sich handelte. Für jeden Vortrag stand etwa 1 Stunde zur Verfügung, so daß also gut drei Viertelstunden auf die anschließende Aussprache verwendet werden konnten.

P. Harteck, Hamburg: „Bestimmungsmethoden des schweren Wasserstoffs.“

Es wurde eine Aufstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Isotopengehaltes in schweren Wasserstoffverbindungen gegeben. Durch Verbrennung ist der Wasserstoff aller Verbindungen in Wasser überzuführen. Als quantitative Methoden zur Ermittlung des D-Gehaltes in Wasser werden hauptsächlich verwendet: 1. Dichtebestimmungen (Pyknometermethode, Schwimmermethode), 2. Wärmeleitfähigkeitsanordnungen (Pirani-Manometer), die auf eine Messung des Dampfdruckes bzw. der Dampfdruckunterschiede von schwerem und leichtem Eis hinauslaufen, 3. die Interferometermethode.

Vortr. gab zum ersten Male eine ausführliche Darstellung seiner Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung des D-Gehaltes von schwerem Wasser, welche an anderen Stellen auf seinen Vorschlag schon vielfach angewandt wurde. Es ist mit dieser Methode möglich, D-Gehaltsbestimmungen

mit Wassermengen von  $\frac{1}{2}$  mg bereits durchzuführen. Die Methode eignet sich allerdings nur für Bestimmung größerer D-Gehalte (oberhalb 1%). Die anderen Methoden erfordern meist beträchtlich mehr Wasser, können dann aber genauere Ergebnisse, insbes. bei kleinen D-Gehalten, liefern. Außer der geringen erforderlichen Wassermenge scheint ein weiterer Vorteil der Wärmeleitfähigkeitsmethode der zu sein, daß man verhältnismäßig schnell damit arbeiten kann, was zum größten Teil eben auch wieder an den kleinen anwendbaren Wassermengen liegt. Mit noch wesentlich geringeren Substanzmengen kommt man bei der D-Gehaltsbestimmung von Wasserstoff mit der Farkasschen Mikrowärmeleitfähigkeitsmethode aus.

In der Aussprache wurde besonders darauf hingewiesen, daß in jedem Fall eine weitgehende Reinigung des Wassers erforderlich ist. Es wurden auch noch andere Methoden, insbes. spektroskopische, erwähnt, deren Genauigkeit zu etwa 5% abgeschätzt wurde. — Ussing, Kopenhagen, berichtete über zwei dort entwickelte Dichtebestimmungsmethoden. Die eine besteht in der Messung der Fallgeschwindigkeit genau abgemessener Wassertröpfchen in leichteren Flüssigkeiten, z. B. Petroleum, die andere in der Beobachtung der Schwebhöhe verschiedener Wassertröpfchen in der Mischzone zweier übereinandergeschichteter mischbarer Flüssigkeiten von verschiedener Dichte.

H. Erlenmeyer, Basel: „Herstellung der schweren Wasserstoffverbindungen.“

Die experimentell leicht durchführbare Anreicherung des schweren Wasserstoffisotops im Wasser hat zu einer bereits recht weitgehenden Entwicklung der präparativen Chemie der Deuteriumverbindungen geführt. Von sehr vielen Stoffklassen wurden bereits schwere Wasserstoffverbindungen hergestellt. Häufig sind für eine erwünschte Verbindung verschiedene Darstellungsmöglichkeiten vorhanden. Bei den meisten anorganischen Verbindungen ist der Wasserstoff in austauschbarer Form gebunden. Außer durch Austausch läßt sich eine große Zahl von anderen Synthesen anwenden (z. B.  $\text{ND}_3^1$ ) aus Magnesiumnitrid,  $\text{DCl}^2$ ) aus Magnesiumchlorid und  $\text{D}_2\text{O}$ ). Im Bariumhypophosphit<sup>3</sup>) ist dagegen schwerer Wasserstoff in schwer austauschbarer Form eingebaut. Organische Deuteriumverbindungen sind auf sehr verschiedene Art und Weise synthetisiert worden. Der Bericht gab über all diese Arbeiten eine gute Übersicht. Verbindungen, die infolge der Verschiedenheit von H- und D-Atomen optisch aktiv sind, wurden noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

In der Aussprache schätzte Förster, Leipzig, die Größe der Drehungen in solchen Fällen ab; sie sollte etwa  $\frac{1}{20}$  von der durch eine Methylgruppe an Stelle des D-Atoms hervorgerufenen Drehung betragen. Die wesentliche Schwierigkeit bei der Aufindung solcher optisch aktiven Verbindungen dürfte in der Spaltung des racemischen Gemisches bestehen, das man bei den meisten Synthesen erhält, da sich ja diese Stereoisomeren wegen der nur geringfügigen Unsymmetrie auch nur sehr wenig in ihren Eigen-

<sup>1</sup>) H. S. Taylor u. I. C. Jungers, J. Amer. chem. Soc. 55, 5057 [1933].

<sup>2</sup>) Lewis, Macdonald u. Schutz, ebenda 56, 494 [1934].

<sup>3</sup>) Erlenmeyer, Schönauer u. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 20, 726 [1936].

schaften unterscheiden können. — Hein, Leipzig, schlug auf eine Anfrage von Clusius, München, für die Darstellung von Tri-deuteromethan eine Synthese über Quecksilberdimethyl vor. — Weiterhin wurde festgestellt, daß der Darstellung von reinem, vollständig „schwerem“ Paraffin keine besonderen Schwierigkeiten entgegenstehen.

E. Bartholomé, Göttingen: „Molekülschwingungen in Deuteriumverbindungen“.

Bei der Aufklärung der Bandenspektren hat sich insbes. für die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den einzelnen Normalschwingungen der Ersatz von Wasserstoffatomen durch D-Atome als wertvolles Hilfsmittel erwiesen. Eine derartige Substitution kann sich in zweierlei Weise auswirken. 1. Eine Verschiebung der Frequenzen beweist, daß im wesentlichen das Wasserstoffatom schwingt; wird keine wesentliche Verschiebung beobachtet, so handelt es sich um Schwingungen anderer Gruppen. Erwähnt wurde in diesem Zusammenhang als Beispiel das von Bartholomé u. Sachsse<sup>4)</sup> untersuchte Verhältnis der Normalschwingungen bei  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{OD}$ . 2. Wird durch die Substitution (etwa bei  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) die Symmetrie verringert, so sind Aufspaltungen entarteter Schwingungen zu beobachten. Auch dieses ermöglicht dann eine Zuordnung. Eine Beziehung zwischen sämtlichen Frequenzen von zwei Isotopenmolekülen ergibt die von Teller sowie Redlich<sup>5)</sup> abgeleitete Produktengleichung. Diese kann (etwa bei Benzol) angewendet werden, um die beobachteten Frequenzen den einzelnen Symmetrieklassen zuzuordnen oder (Beispiel  $\text{NH}_3$ ) um fehlende, nicht beobachtete Frequenzen zu errechnen. Für die Bestimmung von Kraftkonstanten bei mehratomigen Molekülen kann die Heranziehung von Frequenzen und Isotopenmolekülen sehr wertvoll sein. Nach Ansicht des Vortr. ist damit aber eine beträchtliche Unsicherheit verbunden.

Aussprache: Förster, Leipzig, glaubt, daß diese Unsicherheiten durch eine vernünftige Auswahl der für die Rechnung benutzten Frequenzen der Isotopenmoleküle beseitigt werden können. — Ein interessanter Fall der Auswirkung der Isotopensubstitution wurde beim Benzol beobachtet, worüber Ingold, London, berichtete. Bei verschiedenen deuterierten Benzolen wurden im Ultrarot- oder Raman-Spektrum Frequenzen gefunden, die bei  $\text{C}_6\text{H}_6$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  nicht aktiv waren. Erst durch die Hereinbringung einer Unsymmetrie waren diese Schwingungen stark aktiv geworden. — Zwischen dem Vortr., E. Hückel, Wagner u. Förster entstand eine Diskussion über die Berücksichtigung des Kernspins für die Symmetriezahl des Äthans.

K. Clusius, München: „Thermische Eigenschaften des  $\text{D}_2$  und seiner Verbindungen“.

Für die Unterschiede in den thermischen Eigenschaften der Verbindungen von schwerem und leichtem Wasserstoff sind verschiedene Größen ausschlaggebend, besonders die (innermolekulare) Nullpunktenergie, die dadurch bedingte Verschiedenheit der Molvolumina, die Nullpunktenergien der zwischenmolekularen Schwingungen, die Anharmonizität der Schwingungen. Ein besonders interessantes Beispiel für den Einfluß der letzteren ist die spezifische Wärme von leichtem und schwerem Wasserstoff im festen Zustand. Infolge der größeren Nullpunktenergien der zwischenmolekularen Schwingungen ist beim leichten Wasserstoff der Einfluß der Anharmonizität besonders groß, so daß dadurch der Anstieg der spezifischen Wärmen, der durch die Anregung der zwischenmolekularen Schwingungen bedingt wird, für  $\text{H}_2$  bei nur wenig höheren Temperaturen erfolgt als für  $\text{D}_2$ .

Bemerkenswert ist ferner, daß aus den thermischen Eigenschaften, den Dampfdrücken usw. der para-, ortho- $\text{H}_2$ - und ortho-, para- $\text{D}_2$ -Modifikationen ganz zweifellos hervorgeht, daß in der kondensierten Phase zwischen den rotierenden (o  $\text{H}_2$ , p  $\text{D}_2$ ) Molekülen größere Kräfte bestehen als zwischen den nicht rotierenden, was sich eben besonders in der Verdampfungswärme und den Dampfdrücken äußert. Die von Steiner<sup>6)</sup> aus einer Änderung der Dampfdrücke über kondensierten  $\text{H}_2$ -HD-

$\text{D}_2$ -Gemischen gefolgerte, der Theorie entgegengesetzte Annahme, daß auch HD in zwei verschiedenen Modifikationen analog den ortho- und para-Zuständen bei  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  vorkommen könnte, ist auch in experimenteller Hinsicht unhaltbar. Der Vorgang wurde vom Vortr. — einer Anregung von Fräulein Dr. E. Cremer folgend — als langsame Einstellung des Mischungsgleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Gas erklärt. Dies Gleichgewicht kann sich nur durch Diffusion zwischen dem Gas über der Flüssigkeit und dem Gas im Manometer einstellen, was bei Anwendung enger Rohre längere Zeit erfordert.

Ganz in Übereinstimmung mit der Theorie sind die Dampfdrucke aller D-Verbindungen bei hohen Temperaturen höher, bei niedrigeren Temperaturen tiefer als die der entsprechenden H-Verbindungen, der Schnittpunkt der Dampfdruckkurven liegt in der Nähe des Siedepunktes. Gesetzmäßigkeiten gerade für die Unterschiede in den Siedepunkten lassen sich also nicht erwarten. Über die Lage der Schmelzpunkte lassen sich nur in einfachen Fällen Regelmäßigkeiten angeben. Die größten beobachteten Unterschiede zwischen Verbindungen von leichtem und schwerem Wasserstoff bestehen (bei Methan, Schwefel- und Selenwasserstoff) bei den Umwandlungen im festen Zustand, die mit dem Einsetzen der Rotation im Kristallgitter verbunden sind. Die Umwandlungswärmen und Umwandlungsentropien sind ganz allgemein bei den schweren Verbindungen größer, ebenso sind die Umwandlungstemperaturen höher. Bei  $\text{CD}_4$  wurden überraschenderweise zwei voneinander um  $5^\circ$  auseinander liegende Umwandlungspunkte gegenüber nur einem bei gewöhnlichem Methan gefunden. Aus den Versuchen über diese Umwandlungsvorgänge muß man schließen, daß die schweren Moleküle fester miteinander gekoppelt sind als die leichten.

E. Lange, Erlangen: „Thermische Eigenschaften und Lösungsvermögen des schweren Wassers.“

Es wird ein Überblick gegeben über die thermischen Eigenschaften des schweren Wassers und der Mischungen von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ . Die Nullpunktenergie von  $\text{H}_2\text{O}$  liegt nicht genau in der Mitte zwischen der von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ ; sie liegt mehr nach der größeren Nullpunktenergie des  $\text{H}_2\text{O}$  hin. Damit kann vielleicht die Wärmetönung der Reaktion  $\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HDO}$  — 32 cal in Zusammenhang gebracht werden. Mischungen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  können im übrigen als ideale Mischungen bezeichnet werden. Es werden weiterhin aus Wasserarten und anderen Stoffen bestehende Stoffsysteme behandelt, wobei besonders auf die Beeinflussung der Lösungswärmen und Sättigungskonzentrationen durch  $\text{D}_2\text{O}$  eingegangen wird. In einzelnen Fällen können die „Isotopenwirkungen“ auf die Lösungswärmen der Anionen und Kationen einzeln ermittelt werden.

In der Aussprache teilte Harteck Versuche über die Diffusion von schwerem gegen leichtes Wasser in festem Zustand mit. Die Diffusion ist so langsam, (mittlere Verschiebung kleiner als 0,1 mm pro Tag), daß sie auch nach Versuchszeiten von einem Vierteljahr noch nicht beobachtet werden konnte, während die Diffusion im flüssigen Zustand von Orr u. Butler<sup>9)</sup> sowie Temkin<sup>10)</sup> größenordnungsmäßig schneller gefunden wurde.

G. Schwarzenbach, Zürich: „Dissoziationskonstanten des schweren Wassers und der in ihm gelösten Elektrolyte.“

In Abwesenheit des Vortr. übernahm Bonhoeffer, Leipzig, das Referat über diesen Vortrag. Es wurde das bei 18 verschiedenen Säuren (einschließlich  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) von verschiedenen Autoren und mit verschiedenen Methoden gemessene Verhältnis  $K_b/K_d$  der Dissoziationskonstanten der Säuren in leichtem und schwerem Wasser zusammengestellt. In den meisten Fällen liegt das Verhältnis um 3 (bei Wasser 5,4, bei  $\text{H}_3\text{O}^+$  1), d. h. die meisten Säuren sind unter sonst gleichen Bedingungen in  $\text{H}_2\text{O}$   $\sqrt{3}$  mal so weitgehend dissoziiert wie in schwerem Wasser. Bei diesem Vergleich muß man berücksichtigen, daß man es ja bei der Auflösung einer Säure in leichtem und in schwerem Wasser mit zwei verschiedenen Substanzen zu tun hat, denn die „sauren“ Wasserstoffatome setzen sich sofort ins Austauschgleichgewicht mit den Wasserstoffatomen des Lösungsmittels, man kann also experimentell nur die Dissoziation von SH in  $\text{H}_2\text{O}$  und SD in  $\text{D}_2\text{O}$  miteinander

<sup>4)</sup> Vgl. a. Redlich, Molekülschwingungen u. Streuspektrum von Deuteriumverbindungen, diese Ztschr. 50, 498 [1937].

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B. 80, 40 [1935].

<sup>6)</sup> Ebenda Abt. B. 28, 371 [1935].

<sup>7)</sup> S. a. Kruis, Popp u. Clusius, Über Umwandlungen in festen Hydriden u. Deuteriden, diese Ztschr. 50, 497 [1937].

<sup>8)</sup> Physik. Z. 86, 659 [1935].

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. London 1935, 1273.

<sup>10)</sup> Nature 186, 552 [1935].

vergleichen. Gemeinhin hatte man angenommen, daß die Protonsäure SH leichter dissoziiert als die Deuteronsäure SD, der Haupteinfluß ist aber nach Schwarzenbach der verschiedenen Basizität (im Brönstedschen Sinne) von  $H_2O$  und  $D_2O$  zuzuschreiben.  $D_2O$  ist in diesem Zusammenhang als schwächere Base zu bezeichnen. Es werden also Wasserstoffionen aus diesem Grunde aus einer undissoziierten Säure leichter an die stärkere Base  $H_2O$  als an die schwächere  $D_2O$  abgegeben. Dieser generelle Einfluß der verringerten Basizität des Lösungsmittels überwiegt meist ganz wesentlich die individuellen Unterschiede der einzelnen Säuren, besonders auch die Unterschiede, die sich für die verschiedene Dissoziation von SH und SD im gleichen Lösungsmittel errechnen lassen. Diese Verhältnisse  $K_H/K_D$  der Dissoziationskonstanten im gleichen Lösungsmittel stehen in direktem Zusammenhang mit der Verteilung des schweren Wasserstoffisotops bei Austauschgleichgewichten. Schließlich wurde ein Weg angegeben, die Verteilung von Wasserstoffionen auf die vier Arten der Hydroxoniumionen  $H_3O^+$ ,  $H_2DO^+$ ,  $HD_2O^+$  und  $D_3O^+$  in beliebigen Mischungen von schwerem und leichtem Wasser zu errechnen. Diese Verteilung ist durchaus keine gleichmäßige, z. B. ist nach diesen Berechnungen in neutralem, 50%igem  $D_2O$  dreimal soviel  $H_3O^+$  wie  $D_3O^+$ , 1,5mal soviel  $H_2DO^+$  wie  $HD_2O^+$  und 2mal soviel  $OH^-$  wie  $OD^-$  vorhanden.

In der *Aussprache* wies Sueß auf die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten in leichtem und schwerem Wasser hin. Bei Essigsäure wird  $K_H/K_D$  anscheinend bei sinkender Temperatur kleiner. — Lange betonte, daß man den Ausdruck: „ $D_2O$  ist eine schwächere Base als  $H_2O$ “ nicht so auffassen dürfte, als ob D-Ionen an  $D_2O$  weniger fest gebunden wären als H-Ionen an  $H_2O$ . Im Gegenteil ist als experimentell gesichert anzusehen, daß im  $D_3O^+$  die Wasserstoffionen um 1 kcal fester gebunden sind als im  $H_3O^+$ . Man muß in den Ausdruck Basizität noch andere Prozesse einbeziehen als die Hydratisierung eines Wasserstoffions, etwa die Hydratisierung der Anionen.

J. A. V. Butler, Edinburgh: „Die elektrolitische Trennung von Wasserstoff und Deuterium und die katalysierte Austauschreaktion  $HD + H_2O = H_2 + HDO$ .“

Die bei der kathodischen Abscheidung von Wasserstoff zu erwartenden Einzelprozesse werden besprochen, und es wird eine Erklärung der verschiedenen Wirksamkeiten verschiedener Elektrodenoberflächen für die Trennung von Wasserstoff und Deuterium bei der Elektrolyse versucht. Die Einzelprozesse, die im Zusammenhang mit den verschiedenen Überspannungstheorien angenommen werden, sind 1. die Übertragung von Elektronen vom Metall zu den  $H_3O^+$ - bzw.  $D_3O^+$ -Ionen; 2. die Übertragung von Protonen oder Deuteronen zu Adsorptionsstellen des Elektrodenmetalls; 3. die Rekombination der adsorbierten Wasserstoffatome und die Desorption des molekularen Wasserstoffs. Die jeweilige Geschwindigkeit des dritten Prozesses im Verhältnis zum ersten ist ausschlaggebend für die Wirksamkeit bei der Trennung von leichtem und schwerem Wasserstoff. Der dritte Prozeß ist sehr schnell bei reversiblen Elektroden, bei denen dann nach Butler die Abscheidung im wesentlichen über den zweiten und dritten Prozeß erfolgt. Vortr. glaubt, daß sich dabei das Gleichgewichtsgas (mit einem verhältnismäßig schlechten Trennungsfaktor) bildet. Bei irreversiblen Elektroden dagegen ist die Desorption von molekularem Wasserstoff so langsam, daß der erste Prozeß der ausschlaggebende sein wird. Der Mechanismus der reversiblen Elektrode kann auf den Austausch von Deuteriumgas mit Wasser angewandt werden.

In der *Aussprache* teilt Wagner die Ableitung einer Beziehung auf Grund der Volmerschen Theorie der Überspannung mit, die es ermöglichen sollte, experimentell die Richtigkeit dieser Vorstellungen an Hand von Austauschversuchen zu überprüfen. — Wirtz vermutet, daß eine derartige Prüfung schwierig ist, da diese abgeleiteten Beziehungen seiner Ansicht nach nur für inaktive, katalytisch wenig wirksame Elektroden gelten und untragbar lange Versuchszeiten zu erwarten sind.

C. K. Ingold u. C. L. Wilson, London: „Austauschreaktionen zwischen leichtem und schwerem Wasserstoff<sup>11)</sup>.“

Es wurde im wesentlichen ein Überblick gegeben über die zahlreichen beobachteten Prozesse, bei denen ein Austausch

stattfindet zwischen Wasserstoffatomen eines gelösten Stoffes und solchen des Lösungsmittels (meist Wasser); derartige Austauschprozesse sind durch Anwendung von Deuterium leicht festzustellen. Gegenstand der Untersuchung war, ob und unter welchen Bedingungen ein Austausch eintritt, ferner die Lage der Austauschgleichgewichte, die Reaktionsgeschwindigkeiten und der Reaktionsmechanismus.

Für O- und N-gebundenen Wasserstoff wird allgemein ein „unmeßbar“ schneller Austausch angenommen, er beruht auf der Ionisierung dieses Wasserstoffs in Lösungsmitteln, die OH-Gruppen enthalten. In vielen Fällen, besonders bei prototropen Umwandlungen (z. B. Keto-Enol), existieren solche Ionisationsvorgänge auch für C-gebundenen Wasserstoff. Ebenso kann man den durch OH-Ionen bewirkten Austausch<sup>12)</sup> zwischen molekularem Wasserstoff und Wasser als auf einem Ionisationsprozeß beruhend verstehen. Neben dem Ionisierungsmechanismus gibt es noch Prozesse zwischen zwei Molekülen, die einen Austausch bewirken. So werden Wasserstoffatome des Benzols und selbst aliphatischer Kohlenwasserstoffe gegen solche von konzentrierter Schwefelsäure ausgetauscht<sup>13)</sup>. Durch direkte Versuche konnte gezeigt werden, daß dieser Austausch beim Benzol nicht auf einer Sulfonierung und Desulfonierung beruht. Dagegen ist offenbar gerade dieser Mechanismus für den Austausch von Äthylen-Wasserstoff-Atomen in  $H_2SO_4$  verantwortlich. Bei Phenolat-Ionen wird der Austausch von drei Kernwasserstoffatomen durch Phenol besser katalysiert als durch Wasser, durch dieses wieder besser als durch OH-Ionen. Aus anderen Versuchen über den Austausch aromatischer Kernwasserstoffatome ergeben sich ähnliche Reihenfolgen für die Katalysatoren, die man in der Reihe  $H_2SO_4$ ,  $H_2SeO_4$ ,  $H_3O^+$ ,  $C_6H_5OH$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$  nach fallender Wirksamkeit anordnen kann. Eine ähnliche Reihe läßt sich aufstellen für Substituenten am aromatischen Kern:  $O^-$ ,  $NR_2$ ,  $OCH_3$ ,  $H$ ,  $SO_3H$ . Der Vortrag behandelte sodann noch kurz Austauschreaktionen mit Wasserstoffatomen und Austauschreaktionen unter dem Einfluß von Oberflächenkatalysatoren.

In der *Aussprache* teilte Münzberg mit, daß er aus Austauschversuchen an Natriumgallat und Resorcyssäuren das Vorhandensein starrer Doppelbindungen im Benzolkern bei den von ihm untersuchten Substanzen annehmen möchte. — Geib fand bei Phenolen (Resorcin und Pyrogallol) auch einen säurekatalysierten Austausch von Kernwasserstoffatomen, der sich zwischen H-Ionen und undissoziiertem Phenol abspielt. Nach seinen Versuchen ist bei diesen beiden Phenolen die Annahme starrer Doppelbindungen nicht erforderlich.

O. Reitz, Leipzig: „Reaktionsgeschwindigkeiten in schwerem Wasser<sup>14)</sup>.“

In schwerem Wasser sind sowohl größere als auch kleinere Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet worden als in gewöhnlichem Wasser. Es lassen sich im wesentlichen drei Gründe für eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch schweres Wasser angeben: 1. der reine Lösungsmittelleffekt des schweren Wassers; 2. der Austausch des Wasserstoffs gegen Deuterium in der reagierenden Substanz; 3. die Teilnahme von Wassermolekülen oder -ionen an der Reaktion selbst. In den meisten Fällen werden mehrere Effekte gleichzeitig bei einer Reaktion auftreten; besonders muß der Lösungsmittelleffekt ja immer vorhanden sein. Die Unterschiede, die durch den Lösungsmittelleffekt hervorgerufen werden, sind — den Unterschieden in den physikalischen Konstanten von schwerem und leichtem Wasser entsprechend — nur gering und mögen etwa 20% betragen. Eine Reaktion, bei der man den reinen Lösungsmittelleffekt beobachten konnte, ist die durch Acetat-Ionen katalysierte Bromierung des Nitromethans. Größer sind die Unterschiede, die durch den Ersatz von Wasserstoffatomen durch D-Atome in der reagierenden Substanz hervorgerufen werden.  $CD_3NO_2$  (in alkalischer Lösung) und  $CD_3COCD_3$  (in saurer Lösung) und  $ND_2NO_2$  (neutral) reagieren beträchtlich langsamer, bei Zimmertemperatur etwa 7mal so langsam wie die entsprechenden leichten Verbindungen. Experimentell ist noch nicht festgestellt worden, ob dieser Unterschied, wie

<sup>11)</sup> Bonhoeffer u. Wirtz, Z. physik. Chem. Abt. B. 177, 1 [1936]; s. a. Wirtz, Das Deuterium als Indicator für den Wasserstoffaustausch, diese Ztschr. 50, 569 [1937].

<sup>12)</sup> Ingold, Raisin u. Wilson, J. chem. Soc. London 1936, 1643.

<sup>14)</sup> Vgl. a. Reitz, Die Bromierung des Acetons in leichtem u. schwerem Wasser, diese Ztschr. 50, 494 [1937].

wohl anzunehmen, auf einer größeren Aktivierungsenergie für die Ablösung eines Deuterons als für die eines Protons beruht.

Durch Säure katalysierte Reaktionen verlaufen sehr häufig mit  $D_3O^+$  schneller als mit  $H_3O^+$ . Derartige Reaktionen sind: die Rohrzuckerinversion, die Verseifung von Methyl- und Äthylacetat, sowie von Acetal und Äthylorthoformiat, der Diazoessigesterzerfall und die Enolisierung von leichtem und schwerem Aceton. Es wird dies zurückgeführt auf die Bildung eines Vergleichgewichtes<sup>16)</sup>. Das Anlagerungsprodukt von Wasserstoffionen an diese Substanzen ist im Gleichgewicht in größerer Konzentration vorhanden, wenn Deuteronen, als wenn Protonen angelagert wurden. Bei anderen Reaktionen, die mit  $D_3O^+$  langsamer verlaufen als mit  $H_3O^+$ , wird wahrscheinlich kein Vergleichgewicht ausgebildet. Ähnlich sind die Verhältnisse allem Anschein nach für Basenkatalysen in schwerem Wasser. Reaktionen mit  $OD^-$  wurden in verschiedenen Fällen 1,2- bis 1,3mal so schnell wie mit  $OH^-$  beobachtet. Die Ausbildung von Vergleichgewichten wird besonders gestützt durch Fermentreaktionen, eine Reihe von  $\beta$ -Glucosiden wurde durch Emulsin in  $D_2O$  schneller gespalten als in  $H_2O$ , jedoch nur in den Konzentrationsbereichen, in denen das Ferment noch nicht mit Substrat gesättigt ist. Bei voller Sättigung ist die Reaktion in  $D_2O$  eher langsamer als in  $H_2O$ <sup>16)</sup>.

In der *Aussprache* wurde von Langé, Ingold, Wirtz, Wagner und dem Vortr. die Frage behandelt, in welchem Ausmaß die beobachteten Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeiten auf Unterschiede in den Aktivierungsenergien zurückzuführen sind. — Nachod, Leipzig, berichtete über Versuche, durch die eine Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichtes in schwerem Wasser festgestellt wurde. Während Acetylaceton in  $H_2O$  bei 0° zu 20% in der Enolform vorliegt, sind in  $D_2O$  nur 12,5% als Enol vorhanden. Dagegen ist bei dem Gleichgewicht der Esterhydrolyse (mit Äthylacetat) kein wesentlicher Unterschied gefunden worden.

K. H. Geib, Leipzig: „Chemische Reaktionen der schweren Wasserstoffatome.“

Bei Untersuchungen homogener Gasreaktionen wurden D-Atome (thermisch, photochemisch oder in der Gasentladung erzeugt) angewandt 1. als Indikatoren zur Feststellung von Austauschvorgängen, 2. zur Ermittlung der Isotopenverschiebung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Die bei  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$  und  $CH_4$  festgestellten Austauschreaktionen mit D-Atomen, die zahlreiche Autoren mit immer wieder verschiedenen Methoden untersuchten, erfordern folgende Aktivierungswärmen:  $NH_3$  11,  $H_2O$  12,  $PH_3$  14,5,  $CH_4$  14 bis 15 kcal. Es wurde ausführlich eingegangen auf die Versuche von Trenner, Morikawa u. Taylor<sup>17)</sup> über die Reaktion von D-Atomen mit Äthan. Die Annahme dieser Autoren, daß die Hauptreaktion  $D + C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3D$ , welche Methan liefert, eine Aktivierungsenergie von 7 kcal erfordert, die zum Äthanaustausch führende Reaktion  $C_2H_6 + D \rightarrow C_2H_5 + HD$  eine solche von 11,5 kcal, gibt die Versuche bei höheren Temperaturen (100—200°) noch nicht richtig wieder. (In der *Aussprache* schlägt Patat vor, zu berücksichtigen, daß möglicherweise voneinander sehr verschiedene sterische Faktoren dabei eine Rolle spielen.) Die Untersuchungen über die Isotopenverschiebungen bei Reaktionsgeschwindigkeiten haben deutlich gezeigt, daß die Unterschiede in den Nullpunktsenergien der reagierenden Moleküle nur selten in voller Höhe als Unterschiede in den Aktivierungsenergien sich auswirken. Meist ist der Unterschied in den Aktivierungsenergien beträchtlich kleiner, etwa in der Größenordnung von 50% des Unterschieds in der Nullpunktenergie. Bei einigen Reaktionen sind diese Verhältnisse auch von theoretischer Seite<sup>18)</sup> mit Erfolg behandelt worden.

In der *Aussprache* berichtete Harteck, daß nach photochemischen Versuchen von Groth bei der Reaktion von Wasserstoffatomen mit Methan auch der Prozeß  $H + CH_3 \rightarrow CH_2 + H_2$  festzustellen ist.

K. F. Bonhoeffer, Leipzig: „Physiologisch-chemische Untersuchungen mit Deuteriumverbindungen.“

Eine besonders interessante Anwendung des schweren Wasserstoffs ist die bei biologischen Versuchen, um das

Schicksal einzelner Verbindungen während des biologischen Geschehens zu verfolgen. Daneben gibt es Untersuchungen, die sich mit den durch schweres Wasser oder schwere Nährstoffe hervorgerufenen Änderungen und Störungen für den Organismus befassen; jedoch sind zweifellos die aufschlußreicheren die, bei denen Deuterium als Indicator verwendet wird. Niedere Organismen wie Algen, Schimmelpilze und Hefe gedeihen in 50%igem schweren Wasser fast ebensogut wie in  $H_2O$ . Nicht nur die autotrophen Algen, sondern auch die heterotrophen, auf leichten Nährstoffen wachsenden Schimmel- und Hefepilze bauen dabei schweren Wasserstoff fest ein. Man kann nun schließen, daß der Austausch zwischen C-gebundenen Wasserstoffatomen gegen solche aus dem schweren Wuchswasser um so weiter gehend ist, je länger der biologische Weg ist, der vom leichten Nährstoff zu der betreffenden organischen Substanz führt. Aus in Zuckerpflanzungen in 50%igem  $D_2O$  gewachsener Hefe<sup>19)</sup>, deren Trockensubstanz nach dem Auswaschen 18,8% Deuterium enthielt, wurde so ein über 20% D enthaltendes Eiweiß gewonnen. Von den aus derartigen Hefe isolierten Polysacchariden war am schwersten stets die Zellwandmembran (15% D). Der D-Gehalt des aus Mannosebausteinen aufgebauten Hefegummis war bei Verwendung von Mannose als Nährstoff nur halb so groß (5,5%) wie bei Ernährung mit Glucose oder Fructose; dagegen wurde wider Erwarten Glykogen auf dem biologisch kürzesten Wege gebildet, wenn mit Fructose ernährt wurde, der D-Gehalt im Glykogen betrug dann 4,5% gegen 9% bei Ernährung mit Glucose oder Mannose. Häufig werden dabei Keto-Enolumwandlungen die Einführung von D-Atomen in die Bindung an Kohlenstoff bewirken. Ein Einbau von D-Atomen findet z. B. auch unter gewissen Bedingungen bei der Umwandlung von Glucose in Fructose unter dem Einfluß von  $D_2O$ -haltigem Kalkwasser statt. Doch kann eine derartige Umwandlung unter anderen Bedingungen auch ohne einen solchen Einbau erfolgen. Der Reaktionsweg mag dann ein ähnlicher sein wie bei der Cannizzaro-Reaktion mit Alkali, bei der kein Einbau von D-Atomen in dem entstandenen Alkohol festgestellt werden konnte, und bei der also H-Atome direkt von einem C-Atom zu einem anderen übertragen wurden.

An der *Aussprache* über den Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion beteiligten sich Wirtz, Geib u. Ingold. — Sonderhoff, München, berichtete über die biologische Umwandlung von schwerer Essigsäure in Bernsteinsäure und Citronensäure: das C-gebundene Deuterium der Essigsäure wird bei der biologischen Synthese zum größten Teil durch leichten Wasserstoff ersetzt. — Reitz verlas eine Mitteilung von Hansen, Oslo, über den Deuteriumgehalt in Organen von Mäusen, die lange Zeit hindurch mit schwerem Wasser ernährt wurden. Besonders D-haltig ist die Leber solcher Tiere. Interessant ist, daß selbst in der zweiten Generation von Tieren, die mit schwerem Wasser lange Zeit ernährt worden waren, Deuterium aufgefunden wurde, wenn auch die dazwischenliegende Generation nur mit leichtem Wasser und leichten Nährstoffen ernährt worden war.

<sup>19)</sup> G. Günther u. K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. Abt. A, 180, 185 [1937].

## Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Tagung am 28. August 1937 in Genf.

A. J. A. van der Wyk, Laboratorium für anorg. u. organ. Chemie der Universität Genf: „Über die Konstitution von Eis und Wasser.“

Die meisten Eigenschaften des Wassers erscheinen im Vergleich mit denen anderer Flüssigkeiten als anormal. Daß die feste Phase (Eis) eine geringere Dichte aufweist als die flüssige, ist auch qualitativ eine seltene Eigenschaft; noch seltener bei einer Flüssigkeit ist das Auftreten eines Dichtemaximums bei einer bestimmten Temperatur.

Die Ergebnisse der in den letzten dreißig Jahren von verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Polymerisationstheorien sind nicht sehr übereinstimmend. Insbesondere haben die für das Wasser charakteristischen Dichteänderungen keine befriedigende Erklärung gefunden. Andererseits schienen die Röntgenuntersuchungen keine Bestätigung der Polymerisationstheorie herbeizuführen. Bragg und Barnes haben die Struktur des Eises sehr genau bestimmt; nach diesen Autoren kann man sie beschreiben als hexagonale Variante

<sup>16)</sup> K. F. Bonhoeffer u. O. Reitz, Z. physik. Chem. Abt. A, 179, 135 [1937].

<sup>17)</sup> F. Salzer, K. F. Bonhoeffer, ebenda Abt. A, 175, 304 [1936].

<sup>18)</sup> J. chem. Physics 5, 203 [1937].

<sup>19)</sup> Z. B. Wheeler, Topley, Eyring, ebenda 4, 178 [1936].