

ISOTOPENAUSTAUSCH ZWISCHEN WASSER UND EINIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Masao HARADA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 19. Oktober 1935. Ausgegeben am 28. November 1935.

Eine der interessantesten Anwendungen von Deuterium liegt darin, dass die D-Atome beim Versuch über den Austausch von H-Atomen als Indikatoren verwendet werden. Wenn z.B. eine H-haltige Verbindung in schwerem Wasser gelöst, oder falls sie nicht löslich ist, damit vermischt und geschüttelt wird, findet ein Austausch von H- bzw. D-Atomen zwischen beiden Substanzen statt. Dieser Austausch wird dadurch nachgewiesen, dass die Dichte des verwendeten schweren Wassers während des Versuchs abnimmt, bis ein Gleichgewichtszustand, ein Austausch- oder Isotopengleichgewicht, erreicht wird. Infolgedessen kann man aus solch einem Versuch Schlüsse ziehen über die Austauschbarkeit von H-Atomen in der betreffenden Substanz. Bonhoeffer und seine Schüler haben auf diesem Wege zahlreiche Versuche über die Austauschreaktion zwischen Wasser und organischen Verbindungen ausgeführt.⁽¹⁾ Aus diesen Versuchen ergab sich, dass nur solche H-Atome, die an O oder N gebunden sind, mit denen des Wassers ausgetauscht werden, aber die an C gebundenen H-Atome allgemein nicht direkt austauschbar sind. Diesen Umstand kann man eventuell dazu benutzen, um die Anzahl von Hydroxyl- oder Aminogruppen in einem gegebenen Molekül zu ermitteln.

(1) Vgl. z.B. K. F. Bonhoeffer, *Z. Elektrochem.*, **40** (1934), 469.

Aber dabei muss man, wenn quantitative Schlüsse gezogen werden sollen, auch die Verteilung von D-Atomen zwischen Wasser und verwendeten Verbindungen in Betracht ziehen, worauf Bonhoeffer schon hingewiesen hat. Denn die D-Atome zeigen oft die Neigung aus dem Wasser in die organischen Verbindungen mehr oder weniger absorbiert zu werden. Aber nicht selten gibt es auch einen entgegengesetzten Fall, wie an einem Beispiel weiter unten gezeigt wird. Diese Neigung zur Akkumulation der D-Atome kann man entweder durch den Verteilungskoeffizienten der D-Atome zwischen beiden Substanzen oder durch die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Austauschreaktion quantitativ messen.

Falls die D-Konzentration nicht zu gross ist, kann die Austauschreaktion zwischen einem organischen Molekül RH_n , das n austauschbare H-Atome von gleicher Natur enthält, und schwerem Wasser durch die folgende Gleichung dargestellt werden.



wobei das D_2O -Molekül und solche wie $\text{RH}_{n-2}\text{D}_2$ u.s.f. wegen der Kleinheit der D-Konzentration vernachlässigt werden. Die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion ist dann offenbar:

$$K = \frac{[\text{RH}_{n-1}\text{D}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RH}_n][\text{HDO}]},$$

und der Verteilungskoeffizient k der D-Atome wird durch die folgende Formel definiert.

$$k = \frac{(\text{Atomare Konz. von D in den gesamten austauschbaren H der organischen Substanz})}{(\text{Atomare Konz. von D in den gesamten H des Wassers})}.$$

Die so definierten Konstanten K und k stellen beide für eine gegebene Verbindung eine charakteristische Konstante dar, so lange wie die D-Konzentration genügend klein bleibt. Aber für den praktischen Zweck ist der Verteilungskoeffizient k anschaulicher. Denn falls $k = 1$ ist, verteilen sich die D-Atome gleichmässig zwischen dem Wasser und der organischen Verbindung, dagegen wenn $k > 1$ ist, werden sie in die organische Substanz akkumuliert und vice versa. Wir haben die oben genannten beiden Konstanten k und K für einige organische Verbindungen experimentell bestimmt. Die Ergebnisse dieses Experiments wollen wir vorläufig mitteilen.

Durchschnittlich 2 c.c. von 1 bis 2 prozentigem schweren Wasser wurde mit einer geeigneten Menge von organischer Verbindung im

zugeschmolzenen Glasröhrenchen verschiedene lange erwärmt. Dann wurde das Wasser von der organischen Verbindung auf verschiedene Wege, je nach der verwendeten Substanz, meistens bei Zimmertemperatur abgetrennt und gereinigt.⁽²⁾ Die Dichte des so gereinigten Wassers wurde durch Schwebe-methode mittels eines kleinen Quarzschwimmers genau bestimmt. Die vom Wasser abgetrennte organische Substanz wurde zunächst gut getrocknet und dann im Luftstrom mittels Kupferoxyds verbrannt. Das abdestillierte Wasser wurde sorgfältig gereinigt und dessen Dichte ebenfalls genau bestimmt. Sicherheitshalber haben wir aus diesen beiden Daten sowie der Anfangsdichte des verwendeten Wassers k und K ausgerechnet, und zwar durch die Kombination von je zwei aus drei Dichtebestimmungen. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo die festgedruckten Buchstaben **H** in der zweiten Vertikelreihe austauschbare H-Atome darstellen. Jedes dieser

Versuchsergebnisse

Substanz	Formel	Verteilungskoeff. k	Gleichgewichtskonst. K
Chloroform	CH ₃ Cl		(kein Austausch)
Äthyläther	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅		(kein Austausch)
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	1.11	
Phenol	C ₆ H ₅ OH	1.07	0.54
Pyrol	C ₄ H ₄ NH	0.88	0.44
Benzaldehyd	C ₆ H ₅ CHO		(kein Austausch)
Benzoesäure	C ₆ H ₅ COOH	1.04	
Benzylalkohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	1.10	0.55

Resultate ist der Durchschnitt aus zwei bis fünf unabhängig durchgeföhrten Messungen und die Genauigkeit dürfte durchschnittlich $\pm 5\%$ sein. Wie man leicht aus der Tabelle ersieht, ist der Verteilungskoeffizient k in jedem Fall nicht viel von eins verschieden, mindestens unter den vorliegenden Versuchsbedingungen.

Zum Schluss möchten wir Herrn Dr. Morita in unserem Laboratorium, der uns einen Teil des verwendeten schweren Wassers zur Verfügung gestellt hat, besten Dank aussprechen. Zugleich ist es unsere angenehme Pflicht der Hattori Hohkohkai (Hattori-Stiftung) sowie der

(2) Die ausführliche Publikation über die Arbeitsmethode wird später in diesem Bulletin erfolgen.

Gakujutsu-Shinkokai (Notgemeinschaft der japanischen Wissenschaft) für ihre finanzielle Unterstützung unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

*Schiomi Institut für Physikalische
und Chemische Forschungen,
und
Physikalisch-Chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka.*
