

ISOTOPENAUSTAUSCH ZWISCHEN WASSER UND EINIGEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.⁽¹⁾

Von Masao HARADA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 27. März 1936. Ausgegeben am 28. Juli 1936.

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion von D-Atomen zwischen Wasser und einigen organischen Verbindungen wurde untersucht. Mit CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ konnten wir keinen Austausch finden. Dagegen mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, wo eine Austauschreaktion gefunden wurde, bestimmten wir die Gleichgewichtskonstante K sowie den Verteilungsquotienten k der D-Atome zwischen ihnen und Wasser bei Zimmertemperatur. Die beiden Konstanten K und k änderten sich nicht, nicht einmal bei langer Erwärmung der Verbindungen mit Wasser. Daher vermuten wir, dass nur solche H-Atome, die mit O oder N verbunden sind, mit D-Atomen des Wassers ausgetauscht wurden.

Die Beziehung zwischen dem Verteilungsquotienten k und der Dissoziationskonstante der Verbindung, die ionisierbare H-Atome enthält, wurde theoretisch überlegt und an Hand der vorliegenden Experimentalresultate geprüft.

Einleitung. Eine der interessantesten Anwendungen von Deuterium liegt darin, dass man D-Atome beim Versuche von Austausch der H-Atome als eine Art von Indikatoren verwenden kann. Wenn man z.B. eine H-haltige Verbindung in schwerem Wasser löst, oder, falls sie nicht löslich ist, damit vermischt und schüttelt, findet ein Austausch von H- bzw. D-Atomen zwischen beiden Substanzen statt. Diese Austauschreaktion wird dadurch nachgewiesen, dass die Dichte des verwendeten schweren Wassers während des Versuchs abnimmt, und eventuell zum Schluss ein Gleichgewichtszustand, Austausch- oder Isotopengleichgewicht erreicht wird. Aus solch einem Versuch kann man über die Austauschbarkeit der H-Atome in den betreffenden Substanzen Schlüsse ziehen. Auf diesem Wege hat man einige interessante Ergebnisse über den Austausch von H-Atomen zwischen Wasser und organischen Verbindungen, hauptsächlich dank den Arbeiten von Bonhoeffer und seinen Mitarbeitern,⁽²⁾ erhalten. Es wurde nämlich gefunden, dass nur solche H-Atome, die an O oder N gebunden sind, durch blosses Lösen oder Vermischen direkt mit H-Atomen von Wasser ausgetauscht werden. Dagegen

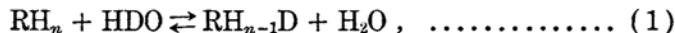
(1) Vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, **10** (1935), 554.

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

sind die an C gebundenen H-Atome ohne Katalysator allgemein nicht austauschbar. Diesen Umstand kann man eventuell dazu benutzen, um die Anzahl von Hydroxyl oder Aminoradikalen in einem gegebenen Molekül zu ermitteln. Aber dabei muss man noch folgende zwei Tatsachen in Betracht ziehen, worauf Bonhoeffer auch schon hingewiesen hat.

(1). Erstens wird die Sachlage etwas komplizierter, wenn die betreffende Substanz in der wässerigen Lösung irgendeine desmotropische Umwandlung erleidet. Ein gutes Beispiel dafür wurde bekanntlich an Azeton von Bonhoeffer und Klar und anderen Forschern⁽³⁾ nachgewiesen. Trotzdem alle H-Atome in dieser Verbindung direkt mit C verbunden zu sein scheinen, werden sie allmählich, besonders deutlich in der alkalischen Lösung, mit denen des Wassers ausgetauscht. Dieses Resultat wurde durch die Keto-Enol-desmotropische Umwandlung von Azeton erklärt. Später wurden noch viele ähnliche Fälle gefunden.

(2). Zweitens zeigen die D-Atome oft die Neigung, aus dem Wasser in die organischen Verbindungen mehr oder weniger absorbiert oder akkumuliert zu werden. Ein merkwürdiger Fall wurde z. B. von Bown⁽⁴⁾ mit Äthylalkohol nachgewiesen. Aber nicht selten gibt es auch den entgegen gesetzten Fall, wie an einem Beispiel weiter unten gezeigt wird. Diese Neigung zur Akkumulation der D-Atome kann man bekanntlich entweder durch den Verteilungsquotienten der D-Atome zwischen beiden Substanzen oder durch die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Austauschreaktion quantitativ ermitteln. Falls die D-Konzentration nicht zu gross ist, kann man die Austauschreaktion zwischen einem organischen Molekül RH_n , das n austauschbare H-Atome von gleicher Natur enthält, und schwerem Wasser durch die folgende Gleichung darstellen :



wobei das D_2O -Molekül und solche wie $RH_{n-2}D_2$ u.s.f. wegen der Kleinheit der D-Konzentration vernachlässigt werden. Die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion ist dann offenbar :

$$K = \frac{[RH_{n-1}D][H_2O]}{[RH_n][HDO]}, \dots \dots \dots \quad (2)$$

und der Verteilungsquotient k der D-Atome wird durch die folgende Formel definiert :

(3) K. F. Bonhoeffer und R. Klar, *Naturwissenschaften*, **22** (1934), 45; R. Klar, *Z. physik. Chem.*, B, **26** (1934), 335; K. Schwarz und H. Steiner, *ibid.*, B, **25** (1934), 153; J. O. Halford, L. C. Anderson und J. R. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 491.

(4) Vgl. M. Polanyi, *Nature*, **135** (1935), 20.

$$k = \frac{(\text{Atomare Konz. von D in den gesamten austauschbaren H der organischen Substanz})}{(\text{Atomare Konz. von D in den gesamten H des Wassers})} \cdot \dots \quad (3)$$

Die so definierten Konstanten K und k stellen beide für eine gegebene Verbindung eine charakteristische Konstante dar, und es gibt eine einfache Beziehung:

$$K = \frac{n}{2} k, \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

so lange als die D-Konzentration genügend klein bleibt. Für den praktischen Zweck ist der Verteilungsquotient 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.

Um die oben geschilderten zwei Möglichkeiten an Hand von einigen organischen Verbindungen näher zu untersuchen, haben wir das vorliegende Experiment durchgeführt, dessen Ergebnisse schon vorläufig in diesem Bulletin mitgeteilt wurden.⁽¹⁾

Versuche. Die zum Versuch benutzten Substanzen waren eine Reihe von aromatischen Verbindungen: Anilin, Phenol, Pyrrol, Benzaldehyd, Benzoesäure und Benzylalkohol. Weil sie fast alle in Wasser schwer löslich waren, wurden sie mit verdünntem schweren Wasser verschieden lange geschüttelt und davon durch blosse Abhebung getrennt. Der Verteilungsquotient k wurde dann entweder aus der Abnahme der D-Konzentration in der Wasserphase oder der Zunahme in der organischen Substanz errechnet. Aber um solch ein Experiment durchzuführen ist zuerst erforderlich, von der Geschwindigkeit der betreffenden Reaktionen, nämlich der desmotropischen Umwandlung und dem Isotopenaustausch, Kenntnis zu haben. Betreffs der ersten darf man wohl annehmen, dass sie nicht sehr gross ist. Dagegen von der Austauschreaktion kann man von vornherein erwarten, dass sie der Kategorie der schnellen Reaktion angehört. Wir haben in einem anderen Experiment gefunden,⁽⁵⁾ dass das Austauschgleichgewicht zwischen Zucker und Wasser sehr schnell erreicht wird. Wenn dies auch bei anderen Verbindungen der Fall wäre, dann brauchte man die organische Verbindung nicht so lange mit schwerem Wasser zusammen zu bringen. Vielmehr muss man auf die Versuchsbedingungen bei der Trennung von beiden Substanzen besonders achtgeben. Dagegen vom Standpunkt der Möglichkeit einer Nebenreaktion, der desmotropischen Umwandlung, ist es wünschenswert, die be-

(5) M. Harada und T. Titani, dieses Bulletin, 11 (1936), 55.

treffende Substanz möglichst lange mit schwerem Wasser zu erwärmen. Infolgedessen sind wir in der Praxis wie folgt verfahren.

Durchschnittlich wurden 2 c.c. von 1 bis 2 prozentigem schweren Wasser mit einer geeigneten Menge von organischer Verbindung in einem Gläsröhrchen eingeschmolzen. Es wurde dann gut evakuiert und bei erhöhter Temperatur verschieden lange geschüttelt. Die Menge der verwendeten organischen Verbindung wurde so gewählt, dass sie im Vergleich mit 2 c.c. Wasser die äquivalente Anzahl von austauschbar zu erwartenden H-Atomen enthielt. Nach einer bestimmten Zeit wurden das Wasser und die organische Substanz von einander abgetrennt. Dies geschah meistens bei Zimmertemperatur durch blosse Abhebung, weil die von uns verwendeten Substanzen fast alle in Wasser schwer löslich waren. Aber weil das abgetrennte Wasser noch eine Menge von organischer Substanz enthielt, wurde es mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Äther oder Chloroform, einige Male gut ausgewaschen. Das so ausgewaschene Wasser wurde im Vakuum mit Pumpenöl nebeneinander aber mit gemeinsamer Gasphase stehen gelassen.⁽⁶⁾ Durch diese Behandlung wurde das im Wasser wenig eingelöste Lösungsmittel vollständig durch das Pumpenöl absorbiert und weggenommen. Das wie oben behandelte Wasser wurde dann sorgfältig gereinigt und dessen Dichte durch die Schwebemethode mittels eines kleinen Quarzschwimmers genau bestimmt, die wir mit d_w bezeichnen wollen. Die Reinigung des Wassers führten wir auf folgende Weise durch. Zunächst wurde es in Dampfform über, bis auf Rotglut erhitztes Kupferoxyd geleitet. Es wurde dann unter Zusatz von Kaliumpermanganat und Ätznatron destilliert und zum Schluss im Vakuum zweimal destilliert. Die vom Wasser abgetrennte feuchte organische Substanz wurde zunächst durch Zusammenschütteln mit geeignetem anorganischen Salz wie z. B. Natriumsulfat oder Natriumkarbonat entwässert, und dann im Vakuum über Chlorcalcium gut getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde dann im Luftstrom mittels erhitzten Kupferoxyds vollständig verbrannt. Das dabei abdestillierte Wasser wurde ebenfalls gut gereinigt und dessen Dichte genau bestimmt, die wir mit d_o bezeichnen. Durch die eben geschilderten Methoden konnten wir die Gefahr für die Verschiebung des Austauschgleichgewichts beim Abtrennen in hohem Masse vermindern. Denn mindestens bei verdünntem schweren Wasser wurde bestätigt, erstens, dass die Löslichkeit des leichten und schweren Wassers in Äther oder desgleichen gleich ist,⁽⁷⁾ und zweitens, dass die Verteilung von Deuterium zwischen dem Krystallisationswasser und der Mutterlauge bei den

(6) J. Horiuti und K. Koyano, noch nicht veröffentlichte Mitteilung.

(7) H. Erlenmeyer und H. Gärtner, *Helv. Chim. Acta*, **17** (1934), 970; *Nature*, **134** (1934), 327.

anorganischen Salzen wie Natriumsulfat oder Natriumkarbonat gleichmässig ist.⁽⁸⁾ Der Verlust an Proben während dieser Behandlung betrug durchschnittlich 2 bis 3% der Anfangsmenge. Diesen Verlust konnten wir durch Vergleich der oben bestimmten zwei Dichten d_w und d_o mit der Anfangsdichte d_a des verwendeten schweren Wassers ermitteln.

Aus den so erhaltenen drei Daten von Dichten d_a , d_w und d_o wurden der Verteilungsquotient k bzw. die Gleichgewichtskonstante K ausgerechnet und zwar durch die Kombination von je zwei aus drei Dichtebestimmungen. Den Wert von k aus d_a und d_w bezeichnen wir mit k_1 , den aus d_w und d_o mit k_2 und den aus d_o und d_a mit k_3 . Dann sollten natürlich k_1 , k_2 und k_3 theoretisch identisch sein. Aber in der Praxis rechneten wir womöglich immer diese drei aus, erstens wegen der Sicherheit und zweitens um durch deren Vergleich über den Verlust an Proben Kenntnis zu gewinnen. Dadurch ergab sich, dass dieser Verlust meistens in der organischen Substanz eintritt. Dieser Sachlage trugen wir beim Ausrechnen des Mittelwerts von k aus k_1 , k_2 und k_3 Rechnung. Die Gleichgewichtskonstante K wurde dann mittels der Gleichung (4) aus k leicht ausgerechnet. Die so ermittelten Daten an k und K sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, wo die fettgedruckten Buchstaben **H** in der zweiten Vertikalreihe die als austauschbar betrachteten H-Atome darstellen.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse.

Substanz	Formel	Verteilungsquot. k	Gleichgewichtskonst. K
Chloroform	CHCl_3	(kein Austausch)	
Äthyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	(kein Austausch)	
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	1.11	1.11
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1.07	0.54
Pyrrol	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$	0.88	0.44
Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	(kein Austausch)	
Benzoesäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1.0	0.5
Benzylalkohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1.10	0.55

Jedes dieser Resultate ist der Durchschnitt aus zwei bis fünf unabhängig von einander ausgeführten Messungen und die Genauigkeit dürfte durchschnittlich $\pm 5\%$ sein, ausgenommen den Fall von Benzoesäure. Wie man

(8) A. Güntherschulze und F. Keller, *Z. Elektrochem.*, **40** (1934), 182; K. Okabe, M. Harada und T. Titani, dieses Bulletin, **9** (1934), 460; H. Erlenmeyer und H. Gärtner, *Helv. Chim. Acta*, **17** (1934), 970; J. N. Friend, *Nature*, **134** (1934), 463; J. N. E. Day, E. D. Hughes, C. K. Ingold und C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1593.

leicht aus der Tabelle ersieht, ist der Verteilungsquotient k in jedem Fall nicht viel von eins verschieden.

Experiment. Die Versuchsmethodik an der einzelnen Substanz ist im folgenden einfach zusammengestellt.

Chloroform und Äthyläther. Diese beiden Substanzen wurden zunächst untersucht, weil sie als Waschflüssigkeit in anderen Experimenten benutzt wurden. Aus einigen Versuchen ergab sich, dass bei Äther mindestens innerhalb einer Stunde und bei Chloroform innerhalb von 25 Stunden bei Zimmertemperatur kein Austausch von H-Atomen mit Wasser eintrat.

Anilin. Drei Versuche wurden durchgeführt: in (1) wurden 0.110 Mol Anilin bei 40°C., in (2) 0.055 Mol bei 0°C. und in (3) ebenfalls 0.055 Mol bei 110°C. je mit 0.111 Mol 0.7 prozentigem schweren Wasser 24 Stunden lang geschüttelt. Die Trennung von Anilin und Wasser geschah in jedem Fall durch blosse Abhebung, und zwar in (1) bei Zimmertemperatur, in (2) bei 0°C. im abgekühlten Zimmer und in (3) bei 60°C. Das Wasser wurde dann mit Chloroform ausgewaschen und mit Pumpenöl nach der in der Einleitung geschilderten Methode behandelt. Das feuchte Anilin wurde zunächst mit Kaliumkarbonat entwässert, dann über Chlorcalcium getrocknet, und schliesslich durch Verbrennung in Wasser verwandelt. Der Verteilungsquotient k wurde dann auf die schon oben erwähnte Weise aus drei Dichtebestimmungen, d. h. aus der des verwendeten schweren Wasser vor und nach dem Experiment sowie der des aus Anilin erhaltenen Wassers ausgerechnet. Dabei wurde angenommen, dass nur zwei H im NH₂-Radikal direkt austauschbar sind. Die so errechneten Werte von k sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt, wobei die Bedeutungen von k_1 , k_2 und k_3 gleich wie die schon oben erklärten sind.

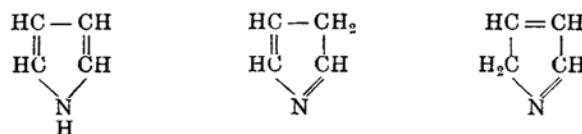
Tabelle 2. Verteilungsquotient für Anilin.

Versuchsnr.	k_1	k_2	k_3	
1	1.11	1.21	1.12	
2	1.10	1.10	1.10	Mittel: $k = 1.11$
3	1.13	1.07	1.04	

Aus diesen Resultaten ersieht man sofort, dass die Temperatur beim Abtrennen, mindestens innerhalb 0° und 60°C., keinen merklichen Einfluss auf die Grösse von k ausübt. Deshalb führten wir die Abtrennung in den folgenden Experimenten meistens bei Zimmertemperatur aus.

Phenol. Weil bei dieser Verbindung die Möglichkeit für eine Keto-Enol-desmotropische Umwandlung besteht,⁽⁹⁾ führten wir fünf Experimente unter verschiedenen Bedingungen durch. Wir erwärmen 0.06 bis 0.17 Mol Phenol je mit 0.11 Mol 2 prozentigem schweren Wasser bei verschiedenen Temperaturen und verschieden lange. Z. B. in einem Experiment dauerte die Erwärmung nur 3 Stunden bei 50°C. aber im anderen extremen Fall dauerte sie 100 Stunden bei Temperaturen zwischen 200° und 300°C. Aber wider Erwarten stimmten die *k*-Werte aus allen Versuchen untereinander gut überein, angenommen dass nur ein H-Atom im OH-Radikal austauschbar ist. Der grösste gefundene Wert von *k* war 1.14, der kleinste 1.03 und als Mittelwert aus fünf Versuchen erwies sich *k* = 1.07. Jedoch darf man keine grosse Genauigkeit verlangen, weil *k* nur aus der Phenolphase errechnet wurde. Wir zogen das Phenol, das in Wasser gelöst vorhanden war, mit Tetrachlor-kohlenstoff aus und trockneten die so erhaltene Lösung in CCl_4 mit Na_2SO_4 . Das Phenol wurde aus dieser Lösung durch die fraktionierte Destillation gewonnen und nachdem wir uns seiner Reinheit durch die Schmelzpunkt-Bestimmung versichert hatten, wurde es schliesslich zu Wasser verbrannt.

Pyrrol. Diese Verbindung besitzt auch die Möglichkeit der desmotropischen Umwandlung wie die folgenden drei möglichen Strukturformeln zeigen:⁽¹⁰⁾



Aber aus drei unabhängig durchgeführten Versuchen ergab sich, dass *k*, das unter Annahme von nur einem einzigen austauschbaren H-Atom berechnet wurde, nicht viel von eins verschieden, sogar etwas kleiner als eins war. Bei den Versuchen wurden 0.071 Mol Pyrrol mit 0.11 Mol 0.7 bis 2 prozentigem schweren Wasser bei 50°C. 5 bis 50 Stunden lang geschüttelt. Sonst arbeiteten wir ähnlich wie beim Anilin. Zum Auswaschen des wenig eingelösten Pyrrols aus dem durch Abhebung davon getrennten Wasser verwendeten wir Äther. Das abgetrennte Pyrrol wurde mit Natriumkarbonat entwässert, über Chlorcalcium getrocknet und dann zu Wasser verbrannt. Das Ausrechnen der *k*-Werte führten wir auch genau so wie beim Anilin durch und erhielten als Mittelwert *k* = 0.88.

Benzaldehyd. Diese Substanz wurde besonders lang mit schwerem Wasser unter Erwärmung geschüttelt, um einen eventuell zu erwartenden

(9) Vgl. „Beilsteins Handbuch der org. Chem.“, 4. Aufl., S. 107.

(10) Vgl. H. Fischer und H. Orth, „Die Chemie des Pyrrols“, Bd. I, Leipzig (1934).

Austausch⁽¹¹⁾ näher zu prüfen. In einem Experiment wurden 0.20 Mol Benzaldehyd mit 0.11 Mol 0.7 prozentigem schweren Wasser bei 60°C. 20 Stunden lang und im anderen dieselbe Menge bei derselben Temperatur 100 Stunden lang geschüttelt. Aber in keinem Fall konnten wir irgendein Anzeichen für den Isotopenaustausch finden. Wir gaben besonders darauf acht, die Reaktionsgefässe vor dem Experiment gut zu evakuieren. Sonst würde das Benzaldehyd während der Schüttelung allmählich oxydiert und das Experimentalresultat erwiese sich als undeutlich.

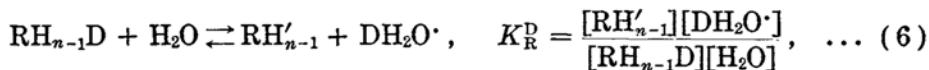
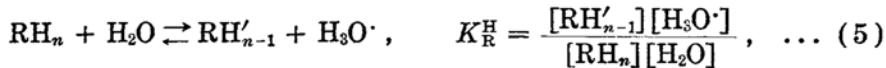
Benzoesäure. Wir führten damit, alles zusammen, vier Versuchen aus. Durchschnittlich 0.05 Mol Benzoesäure wurden mit 0.11 Mol 0.7 bis 2 prozentigem schweren Wasser bei 90°C. bis 130°C. von 16 bis 170 Stunden lang erwärmt. Säure und Wasser wurden dann durch die Destillation im Vakuum abgetrennt. Die abgetrennte Säure wurde zu Wasser verbrannt. Das Ausrechnen von k wurde genau wie beim Anilin auf drei Wegen durchgeführt. Unter der Annahme, dass nur ein H-Atom austauschbar ist, ergab sich der Mittelwert von $k = 1.04$. Aber dieser Wert mag um einige Prozent zu gross sein, weil die Abtrennung durch die Destillation ausgeführt wurde.

Benzylalkohol. Diese Verbindung interessiert uns vom Standpunkt der Akkumulation der D-Atome.⁽⁴⁾ Je 0.096 Mol (10 c.c.) Benzylalkohol wurden mit 0.11 Mol (2 c.c.) 2 prozentigem schweren Wasser im Vakuum auf 60°C. erwärmt. Die Erwärmung dauerte je 4, 5 und 16 Stunden. Nach der Beendigung der Erwärmung wurde das Reaktionsrohr bis zur Zimmertemperatur abgekühlt. Dadurch schieden sich die beiden Substanzen in zwei Phasen und wurden durch Abhebung voneinander getrennt. Der Alkohol wurde dann mit Kaliumkarbonat entwässert, über Chlorcalcium getrocknet und zu Wasser verbrannt. Die Wasserphase wurde zunächst mit Äther ausgewaschen und dann mit Pumpenöl behandelt. Das Ausrechnen von k geschah auf drei Wegen wie beim Anilin. Der Mittelwert von k , der unter der Annahme von einem einzigen austauschbaren H-Atom berechnet wurde, erwies sich als 1.10.

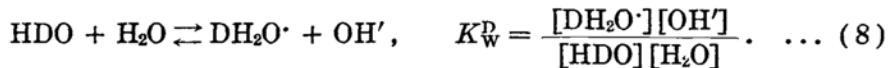
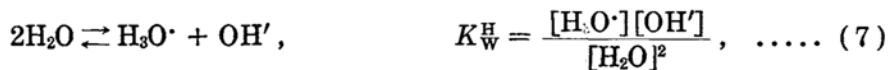
Diskussion. Wie man aus Tabelle 1 ersieht, ist der Verteilungsquotient k in jedem Fall nicht viel von eins verschieden. Jedoch kann man einen kleinen aber unverkennbaren Unterschied zwischen den einzelnen k -Werten bemerken. Diesen Unterschied kann man vielleicht auf die verschiedene Bindungskraft der austauschbaren H-Atome zurückführen. Weil die direkt austauschbaren H-Atome allgemein ionisierbar sind, kann man die Verbindung, die sie enthält, als eine Art von Säure betrachten. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass die Verbindung n austauschbare H-Atome von

(11) Es wurde von Klar (*Z. physik. Chem.*, B, **26** (1934), 335) der Austausch beim Acetaldehyd und Formaldehyd beobachtet.

gleicher Natur enthält und ihre Molekel mit RH_n ausgedrückt werden. Dann kann man für die Dissoziation dieser Verbindung in verdünntem schweren Wasser folgende Gleichgewichte annehmen:



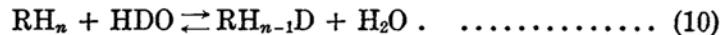
wobei die zweimal ausgetauschten Molekel $\text{RH}_{n-2}\text{D}_2$ u.s.f. wegen der Kleinheit der D-Konzentration vernachlässigt werden. Ebenfalls denken wir uns für leichtes und schweres Wasser folgende zwei Dissoziationsgleichgewichte:



Aus diesen vier Gleichungen (5), (6), (7) und (8) erhalten wir die Beziehung:

$$\frac{K_R^H / K_R^D}{K_W^H / K_W^D} = \frac{[\text{RH}'_{n-1}\text{D}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RH}_n][\text{HDO}]} = K. \quad \dots \dots \dots (9)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung (9) ist nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante K der Austauschreaktion:



Diese Gleichung (10) ist natürlich dieselbe wie Gleichung (1) in der Einleitung. Dort haben wir zwischen der Gleichgewichtskonstante K und dem Verteilungsquotienten k die folgende Beziehung aufgestellt:

$$K = \frac{n}{2}k. \quad \dots \dots \dots (11)$$

Bringt man diese Beziehung (11) in die Gleichung (9), dann folgt:

$$k = \frac{1/n(K_R^H / K_R^D)}{1/2(K_W^H / K_W^D)}. \quad \dots \dots \dots (12)$$

Aus dieser Gleichung (12) ersieht man, dass der Verteilungsquotient k für die Austauschreaktion (10) mit dem Verhältnis $1/n(K_R^H / K_R^D)$ zunimmt, weil das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der beiden Arten von Wasser K_W^H / K_W^D konstant bleibt. Aber weil die Grösse $1/n K_R^H$ offenbar die auf ein bestimmtes H-Atom von RH_n -Molekel bezogene Dissoziationskonstante darstellt, ist die Grösse $1/n(K_R^H / K_R^D)$ nichts anderes als das Verhältnis der

Dissoziationskonstanten von beiden monobasischen Säuren $RH_{n-1}\text{-H}$ und $RH_{n-1}\text{-D}$. Dieses Verhältnis soll aber nach der Überlegung von Halpern⁽¹²⁾ grösser werden, je schwächer die betreffende Säure wird. Infolgedessen, können wir für die Beziehung zwischen dem Verteilungsquotienten und der Dissoziationskonstante einer Verbindung folgende Schlüsse ziehen: Der Verteilungsquotient k von D-Atomen zwischen der Verbindung RH_n und Wasser nimmt zu, je schwächer die betreffende Verbindung als monobasische Säure wirkt und vice versa. Diese Folgerung scheint durch die vorliegenden Versuchsergebnisse bestätigt zu werden. Denn für k haben wir die folgende Reihenfolge:

$$k \text{ (Benzoesäure, 1.0)} < k \text{ (Phenol, 1.07)} < k \text{ (Benzylalkohol, 1.10)} \\ \gtrless k \text{ (Zucker, 1.1)}^{(13)}$$

Dieselbe Reihenfolge, aber gerade in entgegengesetzter Richtung, stimmt mit der des Dissoziationsgrades der H-Atome von einzelnen Verbindungen überein.

Eine ähnliche Überlegung kann man auch mit Basen ausführen, wenn man diese als Protonakzeptor ansieht und statt der üblichen Dissoziation des OH-Radikals die des aufgenommenen H-Atoms in Betracht zieht. Dann folgt, dass der Verteilungsquotient zunimmt, je stärker die Base wird, weil das aufgenommene H-Atom desto stärker gebunden wird. In dem vorliegenden Versuch haben wir nur zwei Beispiele dafür, nämlich Anilin und Pyrol. Aber mindestens für diese beiden ist die Reihenfolge von k gerade wie erwartet, nämlich:

$$k \text{ (Anilin, 1.11)} > k \text{ (Pyrrol, 0.88)}.$$

Zum Schluss sprechen wir Herrn Dr. Morita in unserem Laboratorium für seine Freundlichkeit ein Teil des nötigen schweren Wassers uns zur Verfügung gestellt zu haben, unseren herzlichen Dank aus. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) und der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) sind wir auch für ihre finanzielle Unterstützung zum besten Dank verpflichtet.

*Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Kaiserlichen Universität zu Osaka
und
Schiomi Institut für physikalische
und chemische Forschungen.*

(12) O. Halpern, *J. Chem. Physics*, **3** (1935), 456.

(13) M. Harada und T. Titani, noch nicht veröffentlichte Arbeit.