

ÜBER DEN GEHALT DER KOHLENHYDRATE AN SCHWEREM SAUERSTOFF.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Noriyoshi MORITA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 24. September 1936. Ausgegeben am 28. Oktober 1936.

Einige Autoren fanden bei ihren Versuchen das Wasser, das bei der Verbrennung verschiedener Arten von Kohlenhydrat bzw. kohlenhydrathaltigen Substanzen in Luft gebildet wurde, immer um 5 bis 8 γ dichter als gewöhnliches. Um nun zu sehen, ob es sich dabei in diesen Substanzen um die wirkliche Anreicherung der schweren Isotope des Wasserstoffes bzw. Sauerstoffes handelte, oder ob wie in anderen ähnlichen Fällen⁽¹⁾ die grössere Dichtigkeit des Luftsauerstoffes dem Sauerstoff in gewöhnlichem Wasser (Wassersauerstoff) gegenüber eine Rolle spielte, haben wir drei Versuche ausgeführt.

Im Versuch I haben wir die drei Arten Wasser, von denen das erste bei der Verbrennung von Rohrzucker, das zweite bei der von Baumwolle und das dritte bei der von Zedernholz in Luft gewonnen wurde und die dem gewöhnlichen Wasser gegenüber einen Dichteüberschuss von je 7.4, 5.7 und 4.5 γ besaßen,⁽²⁾ isotopisch analysiert. Die analytische Methode bestand darin, dass wir jedes Probewasser durch Elektrolyse vollständig spalteten und den dabei entstandenen Sauerstoff in überschüssigem Protiumgas, d.h. praktisch deuteriumfreiem Wasserstoff, katalytisch zu Wasser verbrannten. Die Dichte des so gewonnenen Wassers verglichen wir dann je mit dem originalen Probewasser sowie mit dem gewöhnlichen Protowasser, das aus gewöhnlichem Wasser auf ähnliche Weise wie oben hergestellt wurde. Bei diesem Versuch I fanden wir, dass der obenangegebene Dichteüberschuss des aus je Rohrzucker (7.4 γ), Baumwolle (5.7 γ) und Zedernholz (4.5 γ) gewonnenen Wassers fast restlos auf die Anreicherung der schweren Sauerstoffes in diesem Wasser zurückzuführen war, dagegen der Anteil des gefundenen Dichteüberschusses des Wassers, der von der Anreicherung des schweren Wasserstoffes in demselben herrührte, nicht grösser als 1 γ sein konnte. Weil aber, wie leicht zu ersehen ist, der Wasserstoff des gebildeten Wassers nichts anderes als der Wasserstoff der verbrannten Substanz selbst ist, so geht aus diesem letzteren Ergebnis hervor, dass der Wasserstoff im Kohlenhydrat, falls man ihn in Wasser verwandelt, um ca. 1 γ oder weniger schwerer als gewöhnliches

(1) Vgl. N. Morita und T. Titani, dieses Bulletin, **11** (1936), 419.

(2) T. Titani und M. Harada, dieses Bulletin, **10** (1935), 261; K. Okabe und T. Titani, *ibid.*, 465.

Wasser sein kann. Dagegen rührte nach dem ersteren Ergebnis der Dichteüberschuss des gebildeten Wassers fast ausschliesslich von der Anreicherung des schweren Sauerstoffes in demselben her. Doch können wir dabei nichts Bestimmtes über die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffes im Kohlenhydrat sagen, weil mindestens ein Teil des Sauerstoffes im gebildeten Wasser aus dem zur Verbrennung verwendeten Luftsauerstoff besteht, dieser aber bekanntlich $7 \pm 1 \gamma$ dichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist.

Die Ergebnisse des Versuches I wurden durch den Versuch II bestätigt, wo wir denselben Rohrzucker wie im Versuch I statt in Luft im elektrolytischen Sauerstoff, dessen Dichte um $1.6 \gamma^{(3)}$ kleiner als gewöhnlicher Wassersauerstoff angenommen wurde, verbrannten. Das dabei gebildete Wasser erwies sich um ca. 1γ schwerer als gewöhnliches. Aber bei der isotopischen Analyse dieses Wassers fanden wir den Sauerstoff in demselben fast ebenso dicht wie gewöhnlicher Wassersauerstoff, weshalb der gefundene Dichteüberschuss von 1γ des Probewassers restlos auf die Anreicherung des schweren Wasserstoffes in demselben, folglich im verbrannten Zucker, zurückzuführen ist. Dieses letztere Resultat entspricht gut dem oben beim Versuch I angegebenen Schlusse. Dagegen weist das erste Resultat des Versuches II, dass nämlich das gebildete Wasser trotz der kleinen Dichtigkeit des zur Verbrennung verwendeten Sauerstoffes fast dieselbe Dichte wie gewöhnliches Wasser zeigte, ohne, weiteres darauf hin, dass der Sauerstoff im Zucker selbst auch um einige γ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein muss. Dieses wurde durch den Versuch III direkt bewiesen, wo wir 150 g. Zucker der Trockendestillation im Wasserstoffstrom unterwarfen und dadurch vollständig zersetzten. Die Zersetzungsprodukte bestanden aus Kohle, einer öligen Flüssigkeit und Gas. Allen in diesen Zersetzungsprodukten enthaltenen Sauerstoff verwandelten wir in Wasser. Wir erhielten auf diese Weise insgesamt 63 g. reines Wasser, nämlich 73% des theoretisch berechneten, und bei der isotopischen Analyse dieses Wassers fanden wir, dass der Sauerstoff in demselben, folglich im Zucker selbst, um $4 \pm 1 \gamma$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist.

Der Dichteüberschuss des Sauerstoffes im Kohlenhydrat dem gewöhnlichen Wassersauerstoff gegenüber wurde schon von Greene und Voskuyl⁽⁴⁾ erwartet und von ihnen theoretisch berechnet. Dabei nahmen sie an, dass atmosphärische Kohlensäure sich mit Wasser im Austauschgleichgewicht befindet, so dass der Sauerstoff in CO_2 um $10 \pm 1 \gamma$ schwerer als gewöhnlicher

(3) Diese sowie die anderen weiter unten zitierten Werte von Dichtezu- bzw. abnahme der verschiedenen Sauerstoffarten sind, wie sich bei der isotopischen Analyse direkt ergab, in der Tat die des aus dem betreffenden Sauerstoff und Protiumgas hergestellten Wassers dem gewöhnlichen Protowasser gegenüber.

(4) C. H. Greene und R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 693.

Wassersauerstoff ist. Weiter nahmen sie an, dass die Pflanzen bei der Assimilation zwei Atome von CO_2 -Sauerstoff und ein Atom von H_2O -Sauerstoff aufnehmen und daraus ein Molekül von Sauerstoff an die Atmosphäre zurückgeben, so dass das übriggebliebene eine Sauerstoffatom in der Pflanzensubstanz Verwertung findet. Unter diesen Annahmen ergab sich, dass sowohl der Sauerstoff im gebildeten Kohlenhydrat als auch der im abgegebenen O_2 schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein müssen, und zwar um $7 \pm 1\gamma$. Diesen letzteren Wert benutzten die beiden Autoren dazu, um den Dichteunterschied von $7 \pm 1\gamma$ zwischen Luft- und Wassersauerstoff zu erklären. Die Diskrepanz zwischen diesem von Greene und Voskuyl berechneten (7γ) und dem von uns experimentell gefundenen Dichteüberschuss ($4 \pm 1\gamma$) des Sauerstoffes im Zucker dem gewöhnlichen Wassersauerstoff gegenüber kann von Versuchsfehlern herrühren. Schliesst man diese Möglichkeit aus, so lässt sich der Unterschied wie folgt erklären: Man könnte z.B. annehmen, dass bei der Assimilation nicht die sämtlichen O-Atome von CO_2 und H_2O , sondern nur die Hälfte der O-Atome aus CO_2 , dagegen alle O-Atome aus H_2O von den Pflanzen aufgenommen werden.⁽⁵⁾ Führt man nun unter sonst gleicher Annahme wie oben die Rechnung durch, so findet man ohne weiteres, dass der Sauerstoff im gebildeten Kohlenhydrat um $5 \pm 1\gamma$, dagegen der im abgegebenen O_2 um $8 \pm 1\gamma$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein muss. Der erstere Wert stimmt offenbar mit dem für Zucker experimentell gefundenen und der letztere mit dem Dichteüberschuss des Luftsauerstoffes dem Wassersauerstoff gegenüber hinreichend gut überein. Bei der Verbrennung des Kohlenhydrats, der Gegenreaktion der Assimilation, treten vielleicht sämtliche O-Atome gleich in der Reaktion ein. Unter dieser Annahme muss der Sauerstoff des Wassers, das bei der Verbrennung von Zucker in Luft gebildet wird, um $6 \pm 1\gamma$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein. Falls man dagegen zur Verbrennung den elektrolytischen Sauerstoff benutzt, dessen Dichte z.B. um 1.6γ kleiner als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist, kann der Sauerstoff im gebildeten Wasser nur um 0.2γ dichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein. Alle diese Werte stimmen mit den beim Versuch I und II experimentell gefundenen innerhalb des Messfehlerbereichs hinreichend gut überein. Die ausführliche Mitteilung der vorliegenden Arbeit folgt später in diesem Bulletin.

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

(5) Ein diesem ähnliches Reaktionsschema wurde schon so früh wie 1870 von A. v. Baeyer (*Ber.*, **3** (1870), 63) angegeben.