

Über den Gehalt der Kohlenhydrate an schwerem Sauerstoff.⁽¹⁾

Von Noriyoshi MORITA, Kokiti GOTO und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 20. Dezember 1937.)

Inhaltsübersicht. Eine isotopische analytische Methode, nach der der Gehalt des gegebenen Wassers an schwerem Wasserstoff bzw. schwerem Sauerstoff im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser ermittelt werden kann, wird angegeben. Nach dieser Methode wurde das Wasser, das bei der Verbrennung von Zucker, Baumwolle und Zedernholz in Luft, sowie von Zucker in elektrolytischem Sauerstoff gebildet worden war, isotopisch analysiert. Daraus fanden wir, dass die grössere Dichtigkeit des Wassers, das bei der Verbrennung dieser Substanzen in Luft gebildet wird, gewöhnlichem Wasser gegenüber fast ausschliesslich von der Anreicherung der schweren Isotope von Sauerstoff im ersteren herrührte. Zugleich wurde gefunden, dass der Wasserstoff im bei der Verbrennung gebildeten Wasser, infolgedessen im Zucker selbst, in der Form von Wasser gemessen, um etwa 1 γ schwerer als gewöhnlicher Wasserstoff ist. Zum Schluss ergab sich aus der isotopischen Analyse des Wassers, das durch die Reduktion des Sauerstoffs im Zucker mittels Wasserstoffs gewonnen wurde, dass der Sauerstoff im Zucker in der Form von Wasser gemessen um $5 \pm 1 \gamma$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist. Um die so aufgefundene Anreicherung der schweren Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff im Kohlenhydrat zu deuten, werden einige Möglichkeiten angegeben.

Einleitung. Einige Autoren fanden bei ihren Versuchen, dass das Wasser, das bei der Verbrennung verschiedener Arten von wasserstoffhaltigen Substanzen, wie z.B. Kohlenwasserstoffe⁽²⁾ und Kohlenhydrate⁽³⁾ in Luft gebildet wurde, um 5 bis 8 γ dichter als gewöhnliches Wasser war,

(1) Vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, **11** (1936), 695.

(2) R. D. Snow und H. L. Johnston, *Science*, **80** (1934), 210; C. H. Greene und R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1649; M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 999; *J. Chem. Phys.*, **2** (1934), 337, 548; N. S. Filippova, *J. Chem. Phys.*, **3** (1935), 316; *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, **3** (1935), 29; S. H. Bertram und H. Mendel, *Chem. Weekblad*, **33** (1936), 687; A. Maillard, *Compt. rend.*, **203** (1936), 804.

(3) H. J. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1207, 1948; T. Titani und M. Harada, dies Bulletin, **10** (1935), 205, 261; K. Okabe und T. Titani, dies Bulletin, **10** (1935), 465.

und führten dies auf die Anreicherung des schweren Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs in den untersuchten Verbindungen zurück. Aber diese Schlüsse sind durch den Befund⁽⁴⁾ zum mindesten sehr fraglich geworden, dass der Luftsauerstoff um $7 \pm 1 \gamma$ schwerer als der Wassersauerstoff, d.h. der im Wasser chemisch verbunden vorhandene Sauerstoff, ist. Nach diesem Befund kann das Wasser, das bei der Verbrennung der Substanz, die keinen Sauerstoff in sich enthält, wie z.B. Kohlenwasserstoff, in Luft gebildet wird, immer um einige γ schwerer als gewöhnliches Wasser sein, auch wenn der Wasserstoff in der Substanz gewöhnliche isotopische Zusammensetzung besitzt. Auf diese Möglichkeit haben wir schon in unserer früheren Abhandlung⁽⁵⁾ hingewiesen. Aber die Sache liegt etwas anders bei der Verbindung, die Sauerstoff als einen Bestandteil in sich selbst enthält, weil sich in diesem Fall auch dieser Sauerstoff bei der Verbrennung der betreffenden Substanz an der Wasserbildung beteiligen kann. Dies ist z.B. der Fall bei verschiedenen Arten von Kohlenhydraten und kohlenhydrathaltigen Substanzen. Von diesen Substanzen fanden wir bei unseren früheren Versuchen,⁽⁶⁾ dass das bei deren Verbrennung in Luft gebildete Wasser immer um 5 bis 8 γ schwerer als gewöhnliches Wasser war. Aber bloss aus diesem Befund können wir aus dem eben erwähnten Grund nicht ohne weiteres schliessen, dass es sich dabei in diesen Substanzen um die wirkliche Anreicherung der schweren Isotope des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs handelte. Ebenso wenig kann man den Schluss ziehen, dass die grössere Dichtigkeit des zur Verbrennung benutzten Luftsauerstoffs dem Wassersauerstoff gegenüber dabei eine Rolle spielte. Um auf diese Fragen einen sicheren Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir in der vorliegenden Arbeit drei Reihen von Versuchen durchgeführt. Im ersten Versuch wurde das Wasser, das bei der Verbrennung einiger Arten von Kohlenhydrat bzw. kohlenhydrathaltigen Substanzen in Luft gebildet wurde, nach dessen Gehalt an schweren Isotopen des Wasserstoffs und Sauerstoffs isotopisch analysiert. Dann im zweiten Versuch wurde das Wasser, das bei der Verbrennung von Rohrzucker in elektrolytischem Sauerstoff gebildet wurde, ebenfalls isotopisch analysiert. Und zum Schluss im dritten Versuch wurde der Gehalt des Zuckers an schwerem Sauerstoff im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser bestimmt,

(4) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 36, 414; M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2731; *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 268; E. R. Smith und H. Matheson, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **17** (1936), 625; T. O. Jones und N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 259.

(5) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 419.

(6) T. Titani und M. Harada, dies Bulletin, **10** (1935), 205, 261; K. Okabe und T. Titani, dies Bulletin, **10** (1935), 465.

indem wir den Sauerstoff im ersteren zunächst durch Reduktion mit Wasserstoff möglichst vollständig in Wasser verwandelten und dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff durch die isotopische analytische Methode direkt mit dem des gewöhnlichen Wassers verglichen.

Versuch I. Isotopische Analyse des bei der Verbrennung von Rohrzucker, Baumwolle und Zedernholz in Luft gebildeten Wassers. Bei unseren früheren Versuchen⁽⁶⁾ fanden wir, dass die drei Arten von Wasser, die bei der Verbrennung von Rohrzucker (7.4 γ), Baumwolle (5.7 γ) und Zedernholz (4.5 γ) alle in Luft gebildet wurden, um den in den Klammern angegebenen Betrag schwerer als gewöhnliches Wasser waren. Da aber eben diese drei Arten von Wasser seitdem separat in Glasröhren aufbewahrt worden waren, wurden sie je nach deren Gehalt an schwerem Sauerstoff und Wasserstoff im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser analysiert. Die analytische Methode besteht darin, dass das Probewasser und das damit zu vergleichende gewöhnliche Wasser beide durch Elektrolyse fast vollständig in ihre Bestandteile gespalten und der dabei entwickelte Sauerstoff separat in überschüssigem Protiumgas, d.h. praktisch deuteriumfreiem Wasserstoff, über erhitztem Platindraht katalytisch bis zu Wasser verbrannt wird.⁽⁷⁾ Auf diese Weise erhält man zwei Arten von Protowasser, das eine aus dem Probewasser und das andere aus gewöhnlichem Wasser. Da aber in diesem Protowasser der Sauerstoff des respektiven Wassers als Ganzes enthalten sein muss, lässt sich der geringste Unterschied in der Isotopenzusammensetzung zwischen beiden Arten von Sauerstoff des Probe- und gewöhnlichen Wassers durch den Vergleich der Dichte der so gewonnenen beiden Arten von Protowasser ohne weiteres herausfinden. Falls z.B. das Protowasser aus dem Probewasser um Δs_2 schwerer als das aus gewöhnlichem Wasser wäre, dann muss dieser Dichteüberschuss auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs im untersuchten Probewasser zurückgeführt werden. Wir haben nach dieser Methode die oben angegebenen drei Arten von Wasser nach dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate geben wir in Tabelle 1 wieder.

In dieser Tabelle zeigt Δs_1 in der ersten Vertikalreihe die früher gefundene Dichtezunahme des originalen Probewassers, das direkt bei der Verbrennung der betreffenden Substanz in Luft gebildet wurde, gewöhnlichem Wasser gegenüber. Deshalb muss Δs_1 offenbar von der Anreicherung der beiden schweren Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs im untersuchten Wasser herrühren. Dagegen zeigt Δs_2 in der zweiten

(7) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 403.

Tabelle 1. Die isotopische Analyse des bei der Verbrennung von einigen Kohlenhydraten in Luft gebildeten Wassers.

Substanz	Δs_1 in γ	Δs_2 in γ	$\Delta s_1 - \Delta s_2$ in γ
Rohrzucker	+ 7.4	+ 6.2	+ 1.2
„	+ 7.4	+ 5.8	+ 1.6
Baumwolle	+ 5.7	+ 5.0	+ 0.7
Zedernholz	+ 4.5	+ 3.4	+ 1.1

Vertikalreihe die in dem vorliegenden Versuch gefundene Dichtezunahme des Protowassers, das aus dem betreffenden Probewasser hergestellt wurde, dem gewöhnlichen Protowasser gegenüber, das aus gewöhnlichen Wasser bereitet wurde. Notwendigerweise ist Δs_2 aus dem oben erwähnten Grund ausschliesslich auf die Anreicherung des schweren Sauerstoffs im untersuchten Wasser zurückzuführen. Infolgedessen kann man die Differenz $\Delta s_1 - \Delta s_2$ in der letzten Vertikalreihe der Tabelle als die Dichtezunahme des Probewassers gegen gewöhnliches Wasser wegen der Anreicherung des schweren Wasserstoffs im ersteren, folglich in der verbrannten Substanz selbst, ansehen. Auf diese Weise fanden wir, dass die grössere Dichtigkeit des Wassers, das bei der Verbrennung von Kohlenhydraten bzw. kohlenhydrathaltigen Substanzen in Luft gebildet wird, gewöhnlichem Wasser gegenüber grösstenteils von der Anreicherung des schweren Sauerstoffs im gebildeten Wasser herrührt. Dagegen kann der Wasserstoff in demselben Wasser, also im verbrannten Kohlenhydrat selbst, in der Form von Wasser gemessen nur um etwa 1 γ schwerer als der Wasserstoff in gewöhnlichem Wasser sein.

Versuch II. Isotopische Analyse des bei der Verbrennung von Rohrzucker in elektrolytischem Sauerstoff gebildeten Wassers. In diesem Versuche II haben wir denselben Rohrzucker, den wir im vorhergehenden Versuch I untersuchten, statt in Luft im elektrolytischen Sauerstoff verbrannt und das dabei gebildete Wasser auf dieselbe Weise wie oben isotopisch analysiert. Dazu wird 30 g. Zucker auf einem eisernen Schiffchen in ein Ende des Pyrexglasrohres hineingeschoben. Im anderen Ende des Rohres befindet sich eine Menge von Kupferoxyd, das aus reinem Kupfer und demselben elektrolytischen Sauerstoff, wie zur Verbrennung benutzt wird, hergestellt worden ist. Durch dieses Rohr wird der Sauerstoff, durch die Elektrolyse mit gewöhnlichem Wasser entwickelt, in der Richtung von Zucker nach Kupferoxyd mit einer Geschwindigkeit von ca. 300 c.c.

pro Minute geleitet, und zugleich wird das Rohr von aussen langsam erhitzt. Dadurch entsteht eine allmähliche Verbrennung des Zuckers und das dabei gebildete und abdestillierte Wasser wird in der mit Kohlen-säureschneegemisch abgekühlten Flasche kondensiert abgefangen.

Auf diese Weise erhielten wir in zwei Experimenten, die wir beide mit 30 g. Zucker durchführten, jedesmal 15 g. Wasser. Dies entspricht 87% des theoretischen Wertes. Nachdem wir diese beiden Arten von Wasser separat gereinigt hatten, fanden wir das eine um 0.2 γ und das andere 1.0 γ schwerer als gewöhnliches Wasser. Da aber die Menge der beiden Wasser sich als zu wenig erwies, um weitere genauere Messungen auszuführen, wurden sie vereinigt und das so gewonnene Wasser nach dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff und Wasserstoff auf dieselbe Weise wie beim Versuch I mit gewöhnlichem Wasser verglichen. Das Resultat ergab, dass das Protowasser aus diesem vereinigten Wasser um 0.2 γ leichter als gewöhnliches Protowasser war, wie in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Die isotopische Analyse des bei der Verbrennung von Rohrucker im elektrolytischen Sauerstoff gebildeten Wassers.

Substanz	Δs_1 in γ	Δs_2 in γ	$\Delta s_1 - \Delta s_2$ in γ
Rohrzucker	+ 0.2	} - 0.2	+ 0.8
„	+ 1.0		

Da aber das untersuchte Wasser als Ganzes um 0.6 γ ($= (0.2 + 1.0)/2$) schwerer als gewöhnliches Wasser angesehen werden darf, folgt sofort, dass solch ein Anteil des Dichteüberschusses, der auf die Anreicherung des schweren Wasserstoffs im untersuchten Wasser, folglich im verbrannten Zucker selbst, zurückzuführen ist, gleich 0.8 γ ($= 0.6 + 0.2$) sein muss. Dieser Wert stimmt mit dem im Versuch I gefundenen innerhalb des Messfehlerbereichs sehr gut überein (vgl. Tabelle 1).

Der in diesem Versuch zur Verbrennung des Zuckers benutzte Sauerstoff wurde, wie oben erwähnt, durch die Elektrolyse mit gewöhnlichem Wasser hergestellt. Infolgedessen muss er in der Form von Wasser gemessen um etwa 1.6 γ leichter als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein, wenn man den Trennfaktor der Sauerstoffisotope $k = 1.01^{(8)}$ setzt. Unter Benutzung dieses spezifisch leichten Sauerstoffs zur Verbrennung des Zuckers fanden wir aber den Sauerstoff im dabei gebildeten Wasser,

(8) N. Morita und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 414, 419.

wie oben erwähnt, nur um 0.2 γ leichter oder fast gleich schwer wie gewöhnlicher Wassersauerstoff. Dies weist ohne weiteres darauf hin, dass der Sauerstoff im verbrannten Zucker selbst auch um einige γ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein konnte. Diese Erwartung wurde tatsächlich im nächsten Versuch III einwandfrei bewiesen.

Versuch III. Isotopische Analyse des bei der Reduktion des Zuckers mittels Wasserstoffs gebildeten Wassers. Eine grosse Menge von Rohrzucker, den wir im Wasserstoffstrom erhitzen, wurde so vollständig zersetzt. Darauf wurde der im Zersetzungsprodukt gebildete Sauerstoff möglichst vollkommen in Wasser verwandelt und dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser bestimmt. Die zur Zersetzung des Zuckers im Wasserstoffstrom benutzte Apparatur ist in der nebenstehenden Abb. schematisch angegeben. Der Destillierkolben Z, der aus langhalsigen Pyrexglaskolben besteht und den Inhalt von ca. 100 c.c. besitzt, enthält eine kleine Menge (ca. 25 g.) von Zucker, der von aussen langsam erhitzt wird, indem man den Wasserstoff durch das

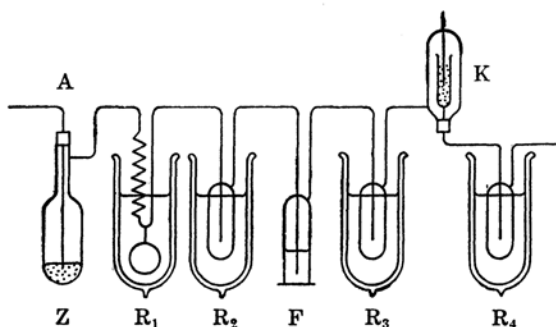


Abb. Zersetzungsapparatur des Zuckers.

Rohr A in den Kolben hineinleitet. Durch diese Prozedur wird der Zucker allmählich zersetzt und die dadurch gebildeten flüchtigen Substanzen, die hauptsächlich aus Wasser, Teer und einigen gasförmigen Verbindungen bestehen, werden zusammen mit dem Wasserstoffgas durch die Kühlflaschen R_1 bis R_4 nacheinander geleitet. Da die erste Flasche R_1 mit Eis und die zweite R_2 mit Kohlensäureschneegemisch je von aussen gut abgekühlt ist, wird dort Wasser und Teer aus dem Zersetzungsprodukt vollständig kondensiert angefangen, und zwar grösstenteils in der ersten Flasche R_1 . Der hier nicht kondensierte gasförmige Anteil des Zersetzungsprodukts, der hauptsächlich aus Kohlendioxyd und -monoxyd zusammen mit dem zugesetzten Wasserstoffgas besteht, wird dann, nachdem das Gasgemisch in der Flasche F mit Benzol gewaschen und von

dessen Dampf in der nächsten mit Kohlensäureschneegemisch abgekühlten Flasche R_3 befreit wird, durch das erhitzte Katalysatorrohr K und die Kühlflasche R_4 nacheinander geleitet. In diesem Katalysatorrohr, das mit Ni-ThO₂-Katalysator gefüllt ist, wird das Kohlendioxyd und -monoxyd mit dem zugleich befindlichen Wasserstoffgas bis zu Wasser reduziert und das so gebildete Wasser wird in der letzten mit Kohlensäureschneegemisch abgekühlten Flasche R_4 ausgefroren.

Am Ende jeder solchen Destillation, die wir immer mit einer Menge von 25 g. Zucker durchführten, fanden wir im Destillierkolben Z 7 bis 8 g. Zuckerkohle, in der Flasche R_1 10 bis 11 g. von gelb gefärbter stinkender Flüssigkeit, in der nächsten Flasche R_2 ebenfalls einige Tropfen von derselben Flüssigkeit, und in der letzten Flasche R_4 ca. 3 g. von fast reinem Wasser. In der Tat wiederholten wir dieselben Destillationen sechs bis elf mal nacheinander und sammelten die aus jeder Destillation erhaltene Flüssigkeit und Wasser zusammen. Die auf diese Weise aus den beiden Flaschen R_1 und R_2 gewonnene Flüssigkeit nennen wir zusammengefasst das Kondensat K_{12} und das Wasser aus der Flasche R_4 das Wasser W_4 . Wir erhielten z.B. in einer Reihe von Versuchen, wo wir die Destillationen sechsmal wiederholten und deshalb insgesamt 150 g. Zucker zersetzt wurden, 45 g. Zuckerkohle, 65 g. von K_{12} und 18 g. von W_4 .

Da das Wasser W_4 fast reines Wasser war, wurde es unmittelbar zur isotopischen Analyse verwendet. Dagegen, weil das Kondensat K_{12} neben Wasser noch eine beträchtliche Menge von organischen Verbindungen enthielt, wurde es einem weiteren Reinigungsprozess unterworfen. Zu diesem Zweck wird das Kondensat K_{12} unter dem Zusatz von einigen Tropfen von Schwefelsäure angesauert und zwischen Platinelektroden elektrolytisch gespalten. Das dabei entwickelte Knallgas enthält eine beträchtliche Menge von Kohlensäure, die durch die anodische Oxydation der im Kondensat befindlichen organischen Substanzen entsteht. Deshalb wird das Knallgas zuerst durch die Abkühlung mit flüssiger Luft von dieser beigemengten Kohlensäure befreit und dann unter dem Zusatz von einem kleinen Überschuss von Wasserstoff über erhitzter Kupferfolie bis zu Wasser rekombiniert. Das dadurch aus dem Kondensat K_{12} gebildete Wasser nennen wir Wasser W_{12}^o . Die bei dieser Elektrolyse aus dem Elektrolyseurgas abgeschiedene Kohlensäure wird für sich auf dem Ni-ThO₂-Katalysator mittels Wasserstoffs bis zu Wasser reduziert. Das so gewonnene Wasser nennen wir Wasser W_{12} . Auf diese Weise erhielten wir, alles zusammen genommen, drei Arten von Wasser aus dem Zucker, nämlich W_{12}^o , W_{12} je aus dem Kondensat K_{12} und das in der Flasche R_4 angefangene W_4 . Das Mengenverhältnis dieser drei Arten von Wasser bei drei Reihen von Versuchen, die wir je mit 150 g., 280 g. und 250 g.

Zucker durchführten, geben wir in den dritten Vertikalreihen der Tabellen 3 wieder. Wie man daraus ersieht, konnten wir nach der oben angegebenen Methode 69 bis 73% des gesamten Sauerstoffs des Zuckers zu Wasser verwandeln.

Tabelle 3. Die isotopische Analyse des bei der Reduktion des Zuckers mittels Wasserstoffs gebildeten Wassers.

Versuch 1.

1. Menge des Zuckers in g.	2. Menge des Kondensats in g.	3. Menge der Arten von Wasser in g.	4. Δs in γ	5. Mittlerer Δs in γ
150	$K_{12} = 65$	$W_{12}^* = 33$	2.6	3.9
		$W_{12} = 12$	4.2	
		$W_4 = 18$	5.9	

Summe = 63 (73% des theoretischen Wertes)

Versuch 2.

1. Menge des Zuckers in g.	2. Menge des Kondensats in g.	3. Menge der Arten von Wasser in g.	4. Δs in γ	5. Mittlerer Δs in γ
280	$K_{12} = 107$	$W_{12}^* = 80$	4.6	5.6
		$W_{12} = 19$	8.2	
		$W_4 = 15$	7.6	

Summe = 114 (69% des theoretischen Wertes)

Versuch 3.

1. Menge des Zuckers in g.	2. Menge des Kondensats in g.	3. Menge der Arten von Wasser in g.	4. Δs in γ	5. Mittlerer Δs in γ
250	$K_{12} = -$	$W_{12}^* = 71$	4.1	4.4
		$W_{12} = 21$	4.7	
		$W_4 = 13$	5.2	

Summe = 105 (72% des theoretischen Wertes)

Die so gewonnenen drei Arten von Wasser wurden dann separat nach dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff isotopisch analysiert. Die analytische Methode war genau dieselbe wie die im vorhergehenden Versuche I und II verwendete. Nämlich das Wasser wird zuerst elektrolytisch fast

vollständig in dessen Bestandteile gespalten und der dabei entwickelte Sauerstoff im überschüssigen Protiumgas bis zu Wasser verbrannt. Das so gewonnene Wasser wird hierauf sorgfältig gereinigt und dessen Dichte mit dem gewöhnlichen Protowasser, das aus gewöhnlichem Wasser auf ähnliche Weise wie oben hergestellt wird, mittels eines Quarzschwimmers verglichen. Auf diese Weise kann man die Dichtezunahme Δs des gegebenen Wassers wegen der Anreicherung des schweren Sauerstoffs in demselben im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser finden. Die nach dieser Methode gefundene Dichtezunahme Δs der drei Arten von Wasser W_{12}° , W_{12} und W_4 ist in den vierten Vertikalreihen der Tabellen 3 wiedergegeben. Die dabei leicht ersichtliche grössere Dichtigkeit von W_{12} und W_4 , die beide bei der Reduktion der Kohlensäure mittels Wasserstoffs gebildet wurden, im Vergleich mit W_{12}° , das bei der Rekombination des Knallgases erzeugt wurde, kann man dadurch erklären, dass die schweren Isotope des Sauerstoffs beim Austauschgleichgewicht zwischen Wasser und Kohlensäure stets in der letzteren angereichert werden. Aus diesem Grund errechneten wir den Mittelwert von Δs der drei Arten von Wasser W_{12}° , W_{12} und W_4 unter Berücksichtigung ihres Mengenverhältnisses und erhielten dadurch die Werte, die in den letzten fünften Vertikalreihen der Tabellen 3 wiedergegeben sind.

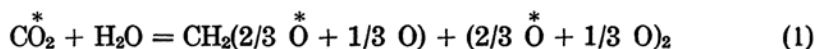
Aus den Ergebnissen der Tabellen 3 ersehen wir, dass der Sauerstoff in den untersuchten Arten von Wasser durchschnittlich um $5 \pm 1 \gamma$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist, falls man beide in der Form von Wasser vergleicht. Aber weil wir in diesen Versuchen, wie unter jeder Tabelle angegeben ist, mehr als zwei Drittel des gesamten Sauerstoffs im Zucker in Wasser verwandeln konnten, darf man wohl schliessen, dass der Sauerstoff im Zucker selbst auch den Dichteüberschuss von mindestens derselben Grössenordnung wie dem oben gefundenen gewöhnlichem Wassersauerstoff gegenüber besitzen muss.

Diskussion. *Wir haben aus den Versuchen I und II den Wasserstoff im Zucker um etwa 1γ , dagegen aus dem Versuch III den Sauerstoff in demselben um etwa 5γ , beide in der Form von Wasser gemessen, schwerer als der Wasserstoff bzw. Sauerstoff in gewöhnlichem Wasser gefunden. Um diese Anreicherung der schweren Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Zucker zu deuten, gibt es offenbar viele Erklärungsmöglichkeiten. Eine der wahrscheinlichsten Ursachen für die Anreicherung des schweren Wasserstoffs im Zucker ist, dass schwerer Wasserstoff durch den Isotopenaustausch zwischen Zucker und Wasser im ersteren akkumuliert wird. Harada⁽⁹⁾ fand nämlich, dass beim Austauschgleichgewicht*

(9) M. Harada, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 391.

des schweren Wasserstoffs zwischen Zucker und Wasser dieser um einen kleinen Betrag im Zucker angereichert wird, und der Verteilungsquotient der D-Atome zwischen den Hydroxylgruppen des Zuckers und Wasser $k = 1.10 \pm 0.1$ ist. Nach diesem Befund muss der gesamte Wasserstoff im Zucker in der Form von Wasser gemessen durchschnittlich um 0.7γ schwerer als der Wasserstoff in gewöhnlichem Wasser sein, wenn die beiden Substanzen sich im Isotopenaustauschgleichgewicht befinden. Dieser Wert (0.7γ) stimmt mit dem in den Versuchen I und II gefundenen Dichteüberschuss des Wasserstoffs im Zucker dem gewöhnlichen Wasserstoff gegenüber (1γ) hinreichend gut überein. Auf die Frage, ob man die grössere Dichtigkeit des Sauerstoffs im Zucker im Vergleich mit dem gewöhnlichen Wassersauerstoff auf ähnliche Weise wie oben mit der Austauschreaktion von O-Atome zwischen Zucker und Wasser deuten kann, können wir nicht sofort unumwunden antworten. In diesem Fall liegt auch die Möglichkeit vor, dass schwerer Sauerstoff bei der Assimilation der Kohlensäure von Pflanzen im gebildeten Kohlenhydrat angereichert wird.

Diese letzte Möglichkeit wurde auch schon von Greene und Voskuyl⁽¹⁰⁾ angenommen, um die grössere Dichtigkeit des Luftsauerstoffs dem Wassersauerstoff gegenüber zu deuten. Die beiden Autoren nahmen an, dass atmosphärische Kohlensäure sich mit Wasser im Austauschgleichgewicht befindet, so dass der Sauerstoff in der ersteren um $10 \pm 1 \gamma$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist. Weiter nahmen sie an, dass die Pflanzen bei der Assimilation zwei O-Atome von CO_2 und ein O-Atome von H_2O aufnehmen und daraus ein Molekül von Sauerstoff an die Atmosphäre zurückgeben, so dass das übriggebliebene eine Sauerstoffatom in der Pflanzensubstanz Verwertung findet. Die Assimilationsreaktion verläuft demnach gemäss dem Schema (1).

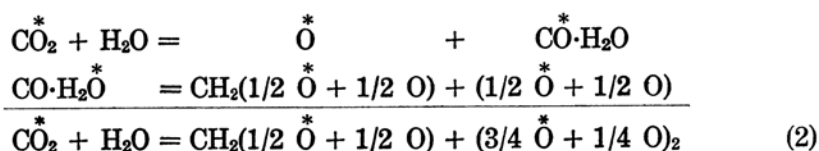


Unter dieser Annahme ergibt sich sofort, dass sowohl der Sauerstoff im gebildeten Kohlenhydrat (CH_2O) als auch im abgegebenen Sauerstoffmolekül (O_2) schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein muss und zwar beide um $7 \pm 1 \gamma (= 10 \times 2/3 + 0 \times 1/3)$. Diesen letzten Wert benutzten die beiden Autoren dazu, um den Dichteunterschied zwischen Luft- und Wassersauerstoff (7γ) zu deuten.

Nach dem oben angegebenen Chemismus der Assimilation muss der Sauerstoff im Kohlenhydrat, falls dieser weiter nicht ausgetauscht wird,

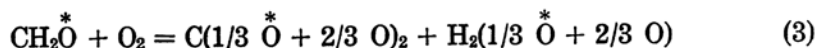
(10) C. H. Greene und R. J. Voskuyl, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 693.

ebenfalls um 7γ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein. Dagegen fanden wir in der vorliegenden Arbeit den Dichteüberschuss des Sauerstoffs im Zucker gewöhnlichem Wassersauerstoff gegenüber nur $5 \pm 1 \gamma$. Die Diskrepanz zwischen diesen beiden Werten kann man eventuell durch den weiteren Austausch der O-Atome im Zucker gegen etwa die des Wassers erklären. Schliesst man aber diese Möglichkeit aus, so lässt sich der Unterschied auch wie folgt erklären: Man könnte z.B. annehmen, dass bei der Assimilation nicht die sämtlichen O-Atome von Kohlensäure und Wasser, sondern nur die Hälfte der O-Atome aus Kohlensäure, dagegen alle O-Atome aus Wasser von den Pflanzen aufgenommen werden, wie das Schema (2) zeigt.⁽¹¹⁾



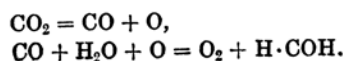
Aus diesem Reaktionsschema findet man ohne weiteres, dass der Sauerstoff im gebildeten Kohlenhydrat um $5 \pm 1 \gamma (= 10 \times 1/2 + 0 \times 1/2)$, dagegen der im abgegebenen Sauerstoffmolekül um $8 \pm 1 \gamma (= 10 \times 3/4 + 0 \times 1/4)$ schwerer als gewöhnlicher Wassersauerstoff sein muss. Der erste Wert stimmt offenbar mit dem im Versuch III von uns für Zucker experimentell gefundenen ($5 \pm 1 \gamma$) und der letztere mit dem bekannten Dichteunterschied ($7 \pm 1 \gamma$) zwischen Luft- und Wassersauerstoff hinreichend gut überein.

Bei der Verbrennung des Kohlenhydrates, der Gegenreaktion der Assimilation, treten dagegen die sämtlichen O-Atome in demselben gleich in der Reaktion ein, wie das Schema (3) zeigt.



Nach diesem Reaktionsschema (3) muss das Wasser, das bei der Verbrennung des Zuckers in Luft gebildet wird, um $7 \pm 1 \gamma (= 5 \times 1/3 + 7 \times 2/3 + 1)$ schwerer als gewöhnliches Wasser sein, weil der Sauerstoff im Zucker um 5γ , der in Luft um 7γ und der Wasserstoff in Zucker um 1γ , alles in der Form von Wasser gemessen, schwerer als der Sauerstoff bzw. Wasserstoff in gewöhnlichem Wasser ist. Der so be-

(11) Prinzipiell diesähnlicher Chemismus der Assimilation wurde schon so früh wie 1870 von A. v. Baeyer (*Ber.*, 3 (1870), 63) angegeben. Nach ihm verläuft die Reaktion nach dem folgenden Schema:



rechnete Wert ($7 \pm 1 \gamma$) stimmt mit dem im Versuch I experimentell gefundenen gut überein. Falls man dagegen zur Verbrennung des Zuckers, wie im Versuch II, den elektrolytischen Sauerstoff benutzt, dessen Dichte um 1.6γ kleiner als gewöhnlicher Wassersauerstoff ist, dann kann das dabei gebildete Wasser nur um etwa $1 \pm 1 \gamma (= 5 \times 1/3 + (-1.6) \times 2/3 + 1)$ dichter als gewöhnliches Wasser sein. Dieses Resultat stimmt wieder mit dem im Versuch II experimentell gefundenen gut überein.

Zum Schluss sprechen wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei Ausführung dieser Versuche unseren wärmsten Dank aus.

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