

Ein Versuch zur Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen Carbonat-Ion und Wasser. (Vorläufige Mitteilung.)

Von Toshizo TITANI, Noriyoshi MORITA und Kokiti GOTO.

(Eingegangen am 28. Februar 1938.)

Die Untersuchung der Austauschreaktion der O-Atome zwischen verschiedenen Arten der Anionen und Wasser ist für uns insofern von Interesse als sie über die chemische Struktur des betreffenden Anions einiges Licht werfen kann. Aus diesem Grunde führten wir jetzt die Versuche mit einigen anorganischen Anionen aus. Obwohl diese unsere Versuche noch nicht ganz zum Abschluss gekommen sind, wollen wir dennoch eins der bisher gewonnenen Versuchsergebnisse vorläufig kurz mitteilen, weil über denselben Gegenstand schon einige Versuche von anderen Forschern vorliegen.⁽¹⁾ Das hier mitzuteilende Experiment haben wir mit Kaliumcarbonat durchgeführt. Dabei verfahren wir folgendermassen. Etwa 10 g. von K_2CO_3 wurde zunächst im Vakuum bei ca. 250°C. fünf Stunden lang vollkommen getrocknet und dann in 20 c.c. schweres Wasser aufgelöst, dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff durch fraktionierte Destillation um einen gewissen Betrag vergrössert worden war. Die so erhaltene Lösung wurde bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen, und dann das Wasser durch die Destillation im Vakuum vom Carbonat abgetrennt. Das so abgeschiedene Wasser versetzte man abermals mit 10 g. gut getrocknetem K_2CO_3 und behandelte es genau wie oben. Auf diese Weise wurde ein und dasselbe schwere Wasser (20 c.c.) dreimal mit 10 g. K_2CO_3 , also insgesamt mit 30 g. K_2CO_3 , behandelt. Nach dieser Behandlung wurde das Wasser richtig gereinigt und dessen Dichte mittels eines Quarzschwimmers genau bestimmt. Die Ergebnisse der zwei Reihen der Versuche geben wir in der folgenden Tabelle wieder.

Austauschreaktion der O-Atome zwischen K_2CO_3 und Wasser.

Δs_a in γ	$\Delta(s_a)_o$ in γ	Δs_e in γ	$\Delta s_a - \Delta s_e$ gef.	$\Delta s_a - \Delta s_e$ ber.
35.4	22.6	35.2	0.2	9.3
33.7	22.2	33.3	0.4	9.1

(1) E. Blumenthal und J.B.M. Herbert, *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937), 849; S.C. Datta, J.N.E. Day und C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1963.

In dieser Tabelle drücken Δs_a und Δs_e den gesamten Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber vor und nach dem Experiment und $\Delta(s_a)_0$ solch einen Anteil des gesamten Dichteüberschusses Δs_a vor dem Experiment aus, der auf die Anreicherung der schweren Sauerstoffisotope zurückzuführen ist. Dieser letzte Wert $\Delta(s_a)_0$ wurde durch die isotopische Analyse des betreffenden Wassers⁽²⁾ bestimmt. Aus dieser Tabelle ersieht man sofort, dass der anfängliche Dichteüberschuss des benutzten Wassers Δs_a durch die oben angegebene Behandlung mit K_2CO_3 nur um 0.2 bis 0.4 γ abnahm, wie aus der vierten Vertikalreihe der Tabelle offensichtlich ist. Hingegen müsste dann, falls es sich um den vollkommenen Austausch der O-Atome zwischen der gegebenen Menge des Carbonat-Ions und Wassers handelt, der Dichteüberschuss des benutzten Wassers durch diese Behandlung um 9.3 bis 9.1 γ abnehmen, wie in der letzten Vertikalreihe der Tabelle gezeigt ist. Diese theoretischen Werte berechneten wir aus dem Mengenverhältnis des Carbonat-Ions und Wassers unter der höchstwahrscheinlichen Annahme, dass der Verteilungsquotient der O-Atome zwischen diesen beiden Substanzen nahe gleich eins ist. Aus dem hier angegebenen Versuchsergebnis kann man daher sicher schliessen, dass es mindestens unter den hier benutzten Versuchsbedingungen zu keiner Austauschreaktion der O-Atome zwischen Carbonat-Ion und Wasser kam.

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

(2) Vgl. z.B. N. Morita, K. Goto und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 99.