

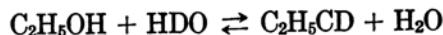
## Zur Kenntnis der Austauschgeschwindigkeit der Wasserstoffatome zwischen Zucker und Wasser.

Von Masao KOIZUMI\* und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 27. Mai 1938.)

**Inhaltsübersicht.** Um über die Geschwindigkeit der Austauschreaktion der H-Atome zwischen der organischen Hydroxylgruppe und Wasser nähere Kenntnis zu gewinnen, führten wir mit Glucose, Fructose, Glycerin und Glykol Experimente aus, indem wir den D-Gehalt des Wassers, das aus der Lösung der betreffenden organischen Substanz in schwerem Wasser abdestilliert wurde, zu verschiedenen Zeiten nach der Herstellung der Lösung bestimmten. Durch diesen Versuch fanden wir, dass die Austauschreaktion im allgemeinen sehr schnell verläuft und das Austauschgleichgewicht spätestens in einer Minute (die kürzeste Zeit, die wir erzielen konnten) erreicht wird, gleichgültig ob wir dabei neutrale, saure bzw. alkalische Lösung benutzten. Weiter bestimmten wir den („scheinbaren“) Verteilungsquotient  $\alpha$  der D-Atome zwischen der Hydroxylgruppe einiger Hexosen und Wasser und fanden ihn als Mittelwert von  $\alpha = 1.15$ . Der „wahre“ Verteilungsquotient dürfte um einige Prozent kleiner als dieser sein.

**Einleitung.** Wir teilten früher vorläufig mit,<sup>(1)</sup> dass die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Glucose sowie Fructose und Wasser sehr schnell verläuft und es zum Austauschgleichgewicht, ohne Unterschied in neutraler, saurer bzw. alkalischer Lösung, spätestens innerhalb einer Minute komme. Zugleich fanden wir, obwohl nicht mitgeteilt wurde, dass der Verteilungsquotient der D-Atome zwischen Glucose bzw. Fructose und Wasser  $\alpha = 1.1$  bis 1.2 ist. Bald darauf wurde aber ein ähnlicher Versuch von Orr<sup>(2)</sup> veröffentlicht, der zu einem dem unseren ganz entgegengesetzten Resultat führte. Er schloss nämlich aus seinem Versuch, dass das Austauschgleichgewicht zwischen Äthylalkohol und Wasser sich bei 25°C. erst nach 18 Stunden einstellt. Aus demselben Versuch fand er weiter, dass die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



$k = 1.11$  ist. Folglich muss der Verteilungsquotient der D-Atome zwischen Äthylalkohol und Wasser  $\alpha = 2.22$  sein.<sup>(3)</sup> Dieser letztere Wert ist aber beträchtlich grösser als die von anderen Autoren für manche Arten der

\* Früher Masao HARADA.

(1) M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 55.

(2) W. J. C. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, **32** (1936), 1033.

(3) Vgl. Gl. (4) in M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 465.

organischen Hydroxylgruppe experimentell<sup>(4)</sup> bzw. rechnerisch<sup>(5)</sup> ermittelten, die im allgemeinen nicht viel von eins verschieden sind. Weiter ist der erste Schluss von Orr, dass die Austauschreaktion zwischen Alkohol und Wasser äusserst langsam verläuft, durch die späteren Versuche von Bonhoeffer und seinen Mitarbeitern<sup>(6)</sup> sehr fraglich geworden. Diese Autoren fanden nämlich, dass die Austauschreaktion zwischen Alkohol und Wasser ebenso leicht wie die zwischen leichtem ( $H_2O$ ) und schwerem ( $D_2O$ ) Wasser verläuft und das Austauschgleichgewicht fast unmessbar so schnell eingestellt wird.

In Anbetracht dieser Sachlage wird es nicht ganz zwecklos sein, die von uns früher durchgeföhrten und teils schon vorläufig mitgeteilten Versuche ausführlich zu beschreiben.

**Versuche über die Austauschgeschwindigkeit.** Wir führten diese Versuche mit Glucose, Fructose, Glycerin und Glykol aus. Beim Versuch mit Glucose verführen wir folgendermassen. Zuerst wird in einem mit geschliffener Mündung versehenen Glasrohr eine Lösung aus 2 bis 3 g. Glucose und 2 g. gewöhnlichem Wasser bzw. 1.5 N  $H_2SO_4$  oder 0.5 N NaOH hergestellt. Die so hergestellte neutrale, saure oder alkalische Lösung von Glucose wird dann mit 1 c.c. von ca. 5 prozentigem schwerem Wasser versetzt und schnell damit gemischt. Nachdem unmittelbar darauf das Glasrohr mittels der geschliffenen Mündung mit einer Vakuumdestillationsanordnung verbunden worden, wird 50 bis 100 mg. Wasser aus der Lösung in das andere Glasrörchen schnell abdestilliert, wozu durchschnittlich eine Minute erforderlich ist. Die so abdestillierte Wasserprobe wird zur Dichtebestimmung gesondert aufbewahrt. Dann werden aus derselben Lösung drei bis fünfmal zu verschiedenen Zeiten nach der Herstellung der Lösung kleine Wassermengen abdestilliert. Die letzte Probe wird frühestens nach zwanzig Stunden entnommen. Jede der so gesammelten Wasserproben wird durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt und die Dichte des gereinigten Wassers mittels eines kleinen Glasschwimmers genau bestimmt. Die auf diese Weise mit Glucose durchgeföhrten Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die erste Horizontalreihe jeder Tabelle ( $t$ ) gibt den mittleren Zeitpunkt jeder Abdestillation einer kleinen Menge des Wassers und die

(4) W. H. Hamill und W. Freudenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 1427; A. I. Brodski, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, **9** (1937), 755; vgl. auch M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 465.

(5) K. Wirtz, *Z. physik. Chem.*, B, **34** (1936), 121.

(6) J. C. Jungers und K. F. Bonhoeffer, *Z. physik. Chem.*, A, **177** (1936), 430; K. Wirtz, *Z. Physik*, **104** (1937), 613; vgl. auch J. C. Jungers und K. Wirtz, *Bull. soc. chim. Belg.*, **4** (1936), 679.

zweite ( $\Delta s$ ) den Dichteüberschuss des so abdestillierten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber wieder. Dabei wurde der Dichteüberschuss des abdestillierten Wassers bei  $t = 0$ , d.h. vor dem Austausch, sowie der bei  $t = \infty$ , d.h. nach dem vollständigen Austausch, je rechnerisch ermittelt, indem wir den Verteilungsquotient der D-Atome zwischen der organischen Hydroxylgruppe und Wasser  $\alpha = 1.1$  (vgl. weiter unten) und den zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf  $\alpha = 1.04^{(7)}$  setzten.

*Experiment 1.* 2.3 g. Glucose wurden in 2.0 c.c. gewöhnlichen Wassers aufgelöst, und dieser Lösung wurde 1.0 c.c. von 4.7 prozentigem schwerem Wasser zugesetzt.

$t$ in Min.	0	1	$2\frac{1}{2}$	1200	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(163)	123	130	122	(124)

*Experiment 2.* 2.8 g. Glucose wurden in 2.0 c.c. 1.5 N  $H_2SO_4$  aufgelöst, und dieser Lösung wurde 1.0 c.c. von 4.7 prozentigem schwerem Wasser zugesetzt.

$t$ in Min.	0	$1\frac{1}{6}$	12	70	1200	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(163)	123	122	123	122	(118)

*Experiment 3.* Genau wie Experiment 2, nur mit dem Unterschied, dass anstatt  $H_2SO_4$  1.5 N NaOH verwendet wurde.

$t$ in Min.	0	$1\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	40	3 Tage	4 Tage	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(163)	120	128?	120	123	121	(118)

Aus diesen Versuchen ersieht man ohne weiteres, dass das aus der Lösung bei verschiedenen Zeiten nach ihrer Herstellung, sogar möglichst unmittelbar nach der Vermischung des schweren Wassers, abdestillierte Wasser, innerhalb des Messfehlerbereichs immer denselben Dichteüberschuss besitzt und dieser direkt bestimmte Dichteüberschuss mit dem berechneten Wert beim vollständigen Austausch ( $t = \infty$ ) hinreichend gut

(7) Vgl. J. Horiuti und G. Okamoto, dies Bulletin, **10** (1935), 503.

übereinstimmt, ohne Unterschied ob man dabei neutrale, saure bzw. alkalische Lösung benutzt. Wir können deshalb wohl schliessen, dass es zum Austauschgleichgewicht zwischen Glucose und Wasser spätestens in einer Minute (höchstwahrscheinlich noch viel schneller) kommt, gleichgültig ob man neutrale, saure oder alkalische Lösung verwendet.

Ähnliche Versuche führten wir auch mit Fructose aus. Aber in diesem Fall erwies sich der Dichteüberschuss des abdestillierten Wassers nicht so konstant wie bei der Glucose, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

*Experiment 4.* 2.8 g. Fructose lösten wir in 2.0 c.c. gewöhnlichen Wassers auf und setzten dieser Lösung 1.0 c.c. von 4.7 prozentigem schwerem Wasser zu.

$t$ in Min.	0	$4\frac{1}{2}$	15	60	140	450	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(163)	106	106	115	117	118	(118)

*Experiment 5.* Genau wie Experiment 4, nur mit dem Unterschied, dass anstatt gewöhnlichen neutralen Wassers 1.5 N  $H_2SO_4$  verwendet wurde.

$t$ in Min.	0	$1\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	11	45	160	310	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(163)	99	99	111	109	123	119	(118)

*Experiment 6.* Nachdem 2.8 g. Fructose in 2.0 c.c. 1.5 N NaOH aufgelöst worden, setzten wir dieser Lösung 1.0 c.c. 1.6 prozentigen schweren Wassers zu.

$t$ in Min.	0	$1\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	45	135	1620	3060	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(55)	15	22	30	37	42	42	(40)

Also fanden wir in diesen Versuchen mit Fructose am Anfang jedes Experiments immer einen abnorm kleinen Dichteüberschuss des abdestillierten Wassers, obwohl diese Abnormalität mit den weiteren einzelnen Destillationen nach und nach verschwand, bis schliesslich das abdestillierte Wasser den mit dem berechneten Wert gut übereinstimmenden

Dichteüberschuss zeigte. Um die Ursache hiervon festzustellen, führten wir einen Kontrollversuch unter Benutzung gewöhnlichen Wassers anstatt schweren Wassers aus.

*Experiment 7.* 2.8 g. Fructose wurden in 2.0 c.c. gewöhnlichen Wassers aufgelöst und dieser Lösung 1.0 c.c. gewöhnlichen Wassers zugesetzt.

$t$ in Min.	0	1	4	15	90	1200	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(0)	-30	-11	-4	0	0	(0)

Bei diesem Kontrollversuch wurde gefunden, dass das am Anfang des Experiments abdestillierte Wasser deutlich eine kleinere Dichte als gewöhnliches Wasser besass, dass aber dieser Unterschied der Dichte des abdestillierten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber mit den weiteren einzelnen Destillationen nach und nach verschwand. Dieses Resultat legt die Vermutung sehr nahe, dass die benutzte Fructose irgendeine flüchtige Verunreinigung bzw. Verunreinigungen enthielt und diese mit dem Wasser zusammen abdestillierte und so allmählich entfernt wurde, obwohl die Fructose genau wie die Glucose im voraus im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei ca. 80°C. gut getrocknet worden war. Durch diese Annahme kann man den abnorm kleinen Dichteüberschuss des am Anfang der Experimente 4 bis 6 mit Fructose abdestillierten Wassers wohl erklären, weil wir dabei, genau so wie beim Kontrollversuch (Experiment 7), das aus der Lösung abdestillierte Wasser wegen seines kleinen Volumens nach zweimaliger Destillation im Vakuum ohne weitere besondere Reinigung direkt zur Dichtebestimmung benutzten. Zieht man diese Tatsache in Rechnung, so darf man auch von der Fructose schliessen, dass das Austauschgleichgewicht sich ebenso schnell wie bei der Glucose einstellt.

Wir führten die Versuche weiter mit Glycerin und Glykol aus. Die Versuchsanordnung war im grossen und ganzen dieselbe wie bei Glucose und Fructose, nur mit dem Unterschied, dass Glycerin bzw. Glykol ohne weiteres mit verdünntem schwerem Wasser vermischt und aus der so gebildeten Lösung eine kleine Menge von Wasser zu verschiedenen Zeiten nach der Vermischung im Vakuum abdestilliert wurde.

*Experiment 8.* Nachdem 6.065 g. Glycerin mit 2.0 c.c. von 3.3 prozentigem schwerem Wasser vermischt worden, destillierten wir aus der so hergestellten Lösung eine kleine Menge von Wasser zu verschiedenen Zeiten im Vakuum ab.

$t$ in Min.	0	2	6	13	23	1350	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(347)	167	153	166	172	169	(175)

*Experiment 9.* Wir lösten 5.8 g. Glykol in 2.0 c.c. von ca. 4 prozentigem schwerem Wasser und destillierten aus dieser Lösung eine kleine Menge von Wasser zu verschiedenen Zeiten im Vakuum ab. Der Anfangs-D-Gehalt des benutzten Wassers wurde leider nicht genau bestimmt.

$t$ in Min.	0	3	9	220	360	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(ca. 420)	215	211	206	222	(ca. 210)

Dass das Wasser beim Experiment 8 durch die Destillation im Vakuum hinreichend rein vom Glycerin abgetrennt werden konnte, wird aus dem folgenden Kontrollversuch ersichtlich.

*Experiment 10.* Ca. 6 g. Glycerin wurde in 2.0 c.c. gewöhnlichen Wassers aufgelöst und aus dieser Lösung eine kleine Menge von Wasser zu verschiedenen Zeiten im Vakuum abdestilliert. Die Dichte des so abdestillierten Wassers wurde, genau so wie bei den Hauptversuchen, erst dann bestimmt, nachdem es durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt worden.

$t$ in Min.	0	3	60	$\infty$
$\Delta s \times 10^5$	(0)	-3	0	(0)

Aus diesen Experimenten 8 bis 10 darf man wohl schliessen, dass die Austauschreaktion zwischen Glycerin bzw. Glykol und Wasser ebenso leicht wie zwischen Glucose bzw. Fructose und Wasser verläuft und das Austauschgleichgewicht sehr schnell, höchstwahrscheinlich augenblicklich, eingestellt wird.

**Bestimmung des Verteilungsquotienten der D-Atome zwischen Zucker und Wasser.** Der Verteilungsquotient  $\alpha$  der D-Atome zwischen Zucker und Wasser, der bekanntlich durch die folgende Gl. (1) definiert wird, wurde von Hamill und Freudenberg<sup>(4)</sup> unter Benutzung verhältnismässig konzentrierten schweren Wassers (10 bis 90%) für manche Arten von

Hexosen und ihren Derivaten bestimmt:

$$\alpha = \frac{D/H \text{ in Zucker}}{D/H \text{ in Wasser}} \quad (1).$$

Dabei fanden die ebengenannten Autoren, dass ein einziger Verteilungsquotient nämlich  $\alpha = 1.30$  mit genügender Genauigkeit auf alle von ihnen untersuchten Zuckerarten anwendbar war. Da aber konzentrierte schweres Wasser ausser Protiumdeuteriumoxyd (HDO) noch eine beträchtliche Menge von Deuteriumoxyd ( $D_2O$ ) enthält, so liegt die Sache beim Austauschgleichgewicht in konzentriertem schwerem Wasser viel komplizierter als beim verdünnten schweren Wasser. Aus diesem Grunde benutzten wir in der vorliegenden Arbeit möglichst verdünntes schweres Wasser (ca. 1.5%) und bestimmten dadurch den Verteilungsquotienten der D-Atome zwischen Glucose, Fructose, Mannose sowie Rohrzucker und Wasser. Die sonstige Arbeitsweise war im grossen und ganzen dieselbe wie die von Hamill und Freudenberg. Eine abgewogene Menge von Zucker wird in eine ebenfalls abgewogene Menge des verdünnten schweren Wassers, vom wohl bekannten D-Gehalt, aufgelöst. Darauf wird das Wasser sofort, oder nachdem die Lösung verschiedene Zeit lang erwärmt worden, durch die Destillation im Vakuum möglichst vollständig vom Zucker abgetrennt. Das abgetrennte Wasser reinigten wir, indem wir es unter Zusatz von Kaliumpermanganat und Natriumperoxyd einige Stunden lang sieden liessen, es dann durch Destillation vom Zusatz befreiten und zum Schluss im Vakuum zweimal destillierten. Die Dichte, folglich der Gehalt an D, des so gereinigten Wassers wurde mittels eines Quarzschwimmers genau bestimmt. Der Verteilungsquotient  $\alpha$  wurde dann durch die Gleichung:

$$\alpha = \frac{2M_w}{nM_z} \frac{D_a - D_e}{D_e} \quad (2)$$

ohne weiteres berechnet. In dieser Gleichung bedeutet  $M_w$ : Molzahl des verwendeten schweren Wassers,  $M_z$  die des Zuckers,  $n$ : Anzahl der Hydroxylwasserstoffe in einem Zuckermolekül und  $D_a$  und  $D_e$ : D-Gehalt des Wassers vor und nach dem Versuch. Die so erhaltenen Versuchsergebnisse geben wir in Tabelle 1 wieder, wo  $D_a$  und  $D_e$  durch den Dichteüberschuss des betreffenden Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber ausgedrückt sind. Die beim Versuch verwendeten Zuckerarten wurden im voraus immer im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei ca. 80°C. gut getrocknet.

Tabelle 1. Bestimmung des Verteilungsquotient  
einiger Zuckerarten

Zucker	Verwärmung der Lösung	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^3$	$D_a$ in $\gamma$	$D_e$ in $\gamma$	Molzahl des abgetrennten Wassers $\times 10^3$	$\alpha$
Glucose	80°C., 2 Stdn.	55.5	9.45	1475	999	48.5	1.12
	60°C., einige Zeit	148.7	16.5	1470	1129	139.	1.09
Fructose	ohne Erwärmung	55.5	4.55	1853	1493	50.7	1.18
	100°C., 20 Stdn. (unter vermin- dertem Druck)	55.5	22.2	1477	675	52.	1.18
Mannose	80°C., 2 Stdn.	54.5	12.7	1470	891	—	1.12
Rohrzucker	ohne Erwärmung	111.	10.3	1484	1025	107.	1.21

Wie aus der letzten Vertikalreihe der Tabelle 1 ohne weiteres ersichtlich ist, unterscheiden sich die einzelnen Werte von  $\alpha$  für die verschiedenen Zuckerarten nur wenig voneinander, so dass ein einziger Mittelwert von Verteilungsquotienten nämlich  $\alpha = 1.15 \pm 0.05$  mit genügender Genauigkeit für alle oben angegebenen Zuckerarten gilt. Dieser Wert ist um ein wenig kleiner als der von Hamill und Freudenberg gefundene, nämlich  $\alpha = 1.30$ . Was diesen Unterschied anbetrifft, liegt aber die Vermutung nahe, dass der experimentell bestimmte Verteilungsquotient vom D-Gehalt des zum Versuch benutzten schweren Wassers abhängig ist, weil der D-Gehalt des von uns benutzten schweren Wassers nur ca. 2%, dagegen der des von Hamill und Freudenberg verwendeten Wassers viel grösser war und zwischen 10 bis 90% lag. Wir teilten deshalb die Versuchsergebnisse der eben genannten Autoren nach dem D-Gehalt des bei jedem Versuch benutzten schweren Wassers in zwei Gruppen und berechneten aus jeder Gruppe den resp. Verteilungsquotient. Das so erhaltene Resultat geben wir zusammen mit dem von uns in der vorliegenden Arbeit gefundenen Verteilungsquotient in Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2. Abhängigkeit des experimentell bestimmten Verteilungs-  
quotient vom D-Gehalt des benutzten Wassers.

D-Gehalt des benutzten Wassers	Verteilungsquotient	Beobachter
1.5%	1.15	Koizumi und Titani
10—20%	1.26	Hamill und Freudenberg
20—33%	1.40	„ „

Aus dieser Tabelle ersieht man ohne weiteres, dass der experimentell bestimmte Verteilungsquotient ziemlich deutlich vom D-Gehalt des benutzten Wassers abhängig ist und zwar mit zunehmendem D-Gehalt des Wassers allmählich zunimmt. Über die Ursache dieser Abhängigkeit des gefundenen Verteilungsquotient vom D-Gehalt des benutzten schweren Wassers können wir augenblicklich nichts Sichereres<sup>(8)</sup> sagen. Aber wenigstens aus den in Tabelle 2 angegebenen Experimentalatsachen zu urteilen, möchten wir lieber den Verteilungsquotient, der unter Benutzung möglichst verdünnten schweren Wassers bestimmt wurde, nämlich  $\alpha = 1.15$ , als wahrscheinlicher annehmen.

Dieser kleinste Wert von Verteilungsquotient ( $\alpha = 1.15$ ), der direkt experimentell bestimmt wurde, muss aber noch von „wahren“ Verteilungsquotient so weit abweichen, als wir das schwere Wasser vom darin gelösten Zucker durch Destillation abtrennen und aus der Dichte des so abgeschiedenen Wassers den Verteilungsquotient berechneten. Bekanntlich erleidet das schwere Wasser durch die Destillation eine mehr oder weniger starke isotopische Fraktionierung und der zurückbleibende Anteil wird nach und nach mit den schweren Arten von Wasser angereichert. Deshalb muss der so bestimmte sozusagen „scheinbare“ Verteilungsquotient offensichtlich um einen gewissen Grad grösser als der „wahre“ Verteilungsquotient sein. Über die Absolutgrösse dieses Unterschiedes zwischen dem direkt bestimmten „scheinbaren“ Verteilungsquotient und dem „wahren“ Verteilungsquotient können wir im allgemeinen nichts Bestimmtes sagen, weil dieser Unterschied von vielen Faktoren, wie z.B. dem D-Gehalt des benutzten schweren Wassers, der Geschwindigkeit der Abdestillation des Wassers u.s.w. beeinflusst werden kann. Jedoch kann diese Abweichung des „scheinbaren“ Verteilungsquotient vom „wahren“ Verteilungsquotient nicht sehr gross sein, wenn man die Abdestillation des Wassers, wie in der vorliegenden Arbeit, ziemlich schnell ausführt, weil durch solch eine schnelle hochirreversible Destillation die isotopische Fraktionierung des Wassers in weitestem Masse begrenzt bzw. verhindert wird. Aus diesem Grunde dürfen wir wohl mit Recht annehmen, dass der „wahre“ Verteilungsquotient zwischen Zucker und Wasser nicht viel von  $\alpha = 1.1$  verschieden sein kann.

Okamoto<sup>(9)</sup> hat aus der von ihm direkt experimentierten Verteilung der D-Atome zwischen gasförmigem Wasserstoff und Wasser sowie Methylalkohol indirekt geschlossen, dass die D-Atome zwischen Wasser

(8) Vgl. M. Harada, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 391; A. I. Brodski, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)*, **9** (1937), 755.

(9) G. Okamoto, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **31** (1937), 211; vgl. auch G. Okamoto und T. Kwan, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 1179.

und der Hydroxylgruppe des Methylalkohols, innerhalb des Messfehlerbereichs, gleichmässig verteilt werden müssen. Der Verteilungsquotient der D-Atome zwischen Methylalkohol und Wasser wurde auch von Wirtz<sup>(5)</sup> aus spektroskopischen Daten rechnerisch ermittelt. Dabei schätzte er, dass der Verteilungsquotient etwa  $\alpha = 1.1$  sein soll. Dieser Wert stimmt mit dem von uns in der vorliegenden Arbeit für Hexosen gefundenen bzw. geschätzten Wert sehr gut überein.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren besten Dank aussprechen.

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

---