

## Austauschreaktion der Wasserstoffatome zwischen Nitrophenol und Wasser. II. Chemismus der Reaktion.

(Fortsetzung und Schluss.)\*

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 30. August 1938.)

**Einfluss der Alkalikonzentration auf die Austauschgeschwindigkeit der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols.** Unter Benutzung der im vorigen Abschnitt gewonnenen Gl.(15) untersuchten wir zunächst den Einfluss der Veränderung der Alkalikonzentration in Lösung auf die Austauschgeschwindigkeit des *m*- und *p*-Nitrophenols.<sup>(5)</sup> Dabei verfahren wir folgendermassen: Wir bereiten aus verdünntem (etwa 4-prozentigem) schwerem Wasser und wasserfreiem Kaliumhydroxyd die Kalilauge von wohl bekannter Konzentration, die je 1, 2 und 3 N beträgt. Dann wird eine bestimmte Menge dieser Kalilauge zusammen mit der ebensogut abgewogenen Menge Nitrophenols in einem Glasrohr eingeschmolzen und verschiedene Zeitlängen auf 100°C. erwärmt. Nach der Beendigung der Erwärmung wird das schwere Wasser durch Destillation im Vakuum vom Nitrophenol und Alkali abgetrennt und dessen Dichte nach der Schwebemethode genau bestimmt, nachdem es im voraus auf die schon in I. Mitteil. beschriebene Weise gut gereinigt worden war. Wir berechnen jetzt aus dem so bestimmten D-Gehalt  $D_w$  des schweren Wassers nach dem Experiment und dem auf ähnliche Weise bestimmten anfänglichen D-Gehalt  $D_{w0}$  des Wassers, zusammen mit der Molzahl  $M_w$  des Wassers sowie der des Nitrophenols  $M_{ph}$  mittels Gl.(10) das Austauschäquivalent  $na$  bei der betreffenden Versuchsdauer  $t$ . Daraus wird weiter die Quantität  $(-X \log Y)$  gemäss der Gl.(16) errechnet. Das dabei zur Berechnung von  $(-X \log Y)$  erforderliche Volumen  $V$  der Lösung wird unter Benutzung der in Tabelle 1 angegebenen Daten über die Dichte der Lösung des Nitrophenols in Kalilauge, unter Umständen durch Extra- bzw. Interpolation, rechnerisch ermittelt. Diese Daten in Tabelle 1 erhielten wir,

---

\* Fortsetzung aus S. 600 dieses Bandes.

(5) Die *o*-Verbindung wurde nicht untersucht, da sich nicht nur diese Verbindung in konzentrierter Alkalilösung ziemlich merklich zersetzbar erwies, sondern auch ihre Austauschgeschwindigkeit viel zu klein war, um die Geschwindigkeitskonstante genau zu ermitteln.

indem wir die Dichte der Lösung des Nitrophenols in gewöhnlicher (nicht schwerer) Kalilauge direkt pyknometrisch bestimmten.

Tabelle 1. Dichte der Lösung des Nitrophenols in Kalilauge verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen.

Zusammensetzung der Lösung	Gewichtsverhältnis des Nitrophenols ( $G_{ph}$ ) zu Kalilauge ( $G_w$ ) $G_{ph}/G_w$	Temperatur ( $^{\circ}\text{C.}$ )	Dichte der Lösung
<i>m</i> -Nitrophenol+1 N KOH	2.05	100	1.172
„ „	3.07	100	1.197
„ „	3.07	105	1.190
<i>p</i> -Nitrophenol+1 N KOH	2.26	100	1.178
„ „	3.07	100	1.202
„ „	3.07	104	1.198
<i>p</i> -Nitrophenol+3 N KOH	3.07	100	1.232

Die Zusammenstellung der so erhaltenen Versuchsergebnisse finden sich in Tabellen 2 und 3, wo die Zahlenwerte in jeder Vertikalreihe auf folgende Weise bestimmt bzw. berechnet sind:

1. Versuchsnummer.
2. Versuchsdauer  $t$  in Stdn.: vgl. oben.
3. Menge der Kalilauge  $G_w$  in g.: vgl. oben.
4. Konzentration der Kalilauge in N: vgl. oben.
5. Menge des Nitrophenols  $G_{ph}$  in g.: vgl. oben.
6. Volumen der Kalilauge bei  $15^{\circ}\text{C.}$  in Liter: aus 3. und der Dichte der betreffenden Kalilauge berechnet. Diese letztere beträgt bei  $15^{\circ}\text{C.}$  1.05 für 1 N, 1.08 für 2 N und 1.13 für 3 N Kalilauge (vgl. 4.).
7. Volumen der Lösung bei  $100^{\circ}\text{C.}$  in Liter: vgl. oben.
8. (Analytische) Konzentration von KOH in Lösung  $[\text{KOH}]$ : aus 4., 6. und 7. berechnet. Aber weil die Menge des Nitrophenols in Lösung immer überwiegend grösser als die des Alkalis ist und deshalb das letztere (bis auf eine geringe hydrolytische Spaltung) fast ganz durch das erstere neutralisiert wird, haben wir in Wirklichkeit keine Hydroxylionen in der Lösung und wir können die hier angegebene analytische Konzentration des Alkalis  $[\text{KOH}]$  praktisch identisch mit der Konzentration der Phenolationen  $[\text{PhO}^-]$  ansehen.
9. Molzahl des (zum Austausch effektiven) Wassers  $M_w$ : Dies wird unter Berücksichtigung der austauschbaren H-Atome im zugesetzten Kaliumhydroxyd auf folgende Weise berechnet: Handelt es sich z.B. um 1 N KOH-Lösung (Dichte = 1.05 bei  $15^{\circ}\text{C.}$ ), dann wiegt ein Liter

dieser Lösung bei 15°C. 1050 g. und diese Lösung enthält ein Mol d.h. 56 g. KOH und  $(1050 - 56) = 994 \text{ g.} = 55.3 \text{ Mol H}_2\text{O}$ . Da aber ein Mol KOH 0.5 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  äquivalent ist, entspricht ein Liter von 1 N KOH-Lösung  $55.3 + 0.5 = 55.8 \text{ Mol H}_2\text{O}$ . Auf ähnliche Weise ersieht man ohne weiteres, dass ein Liter von 2 N und 3 N KOH-Lösung (Dichte = 1.08 und 1.13 bei 15°C.) resp.  $53.7 + 1.0 = 54.7 \text{ Mol}$  und  $53.4 + 1.5 = 54.9 \text{ Mol H}_2\text{O}$  entspricht. Unter Benutzung dieser Zahlenwerte sowie des Volumens der zum Versuch benutzen Kalilauge (vgl. 6.) können wir deshalb die Molzahl  $M_w$  des zum Austausch effektiven Wassers leicht berechnen.

10. Molzahl des Nitrophenols  $M_{ph}$ : aus 5. und dem Molekulargewicht des Nitrophenols (= 139.05) berechnet.
11. (Gesamt-)konzentration des (zum Austausch effektiven) Wassers  $[[\text{H}_2\text{O}]]$ : aus 7. und 9. berechnet.
12. Konzentration von (neutralen Wassermolekülen)  $\text{H}_2\text{O}$  in Lösung  $[\text{H}_2\text{O}]$ : Dies ist keine Konzentration des zum Austausch effektiven Wassers, sondern die der wirklich in Lösung befindlichen Wassermoleküle. Aber weil das Wasser nicht nur in der zur Lösung zugesetzten Kalilauge befindlich ist, sondern auch durch die Neutralisation von Kaliumhydroxyd durch Nitrophenol (und zwar ein Mol Wasser pro Mol Kaliumhydroxyd) erzeugt wird, so ist die gewünschte Konzentration der wirklich in Lösung befindlichen Wassermoleküle  $[\text{H}_2\text{O}]$ , wie aus den in 9. erwähnten Tatsachen ohne weiteres ersichtlich ist, resp. um den Faktor  $(55.8 + 0.5)/55.8 = 1.009$ ,  $(54.7 + 1.0)/54.7 = 1.018$  und  $(54.9 + 1.5)/54.9 = 1.026$  grösser als die in 11. angegebene Konzentration  $[[\text{H}_2\text{O}]]$ , je nachdem ob es sich dabei um die 1 N, 2 N bzw. 3 N KOH handelt.
13. (Gesamt-)konzentration des Nitrophenols in Lösung  $[[\text{PhOH}]]$ : aus 7. und 10. berechnet.
14. Konzentration von (neutralen Nitrophenolmolekülen)  $\text{PhOH}$  in Lösung  $[\text{PhOH}]$ : Dies können wir aus 8. und 13. leicht berechnen, weil  $[\text{PhOH}] = [[\text{PhOH}]] - [\text{PhO}^-]$  ist.
15. Dichteüberschuss des (benutzten) schweren Wassers vor dem Experiment  $D_{w0}$  in  $\gamma$ : Dies wird, wie schon oben erwähnt wurde, nach Schwebemethode im Vergleich mit gewöhnlichem Wasser bestimmt, nachdem das zu untersuchende schwere Wasser durch die Destillation im Vakuum vom zugesetzten Kaliumhydroxyd befreit worden.
16. Dichteüberschuss des (benutzten) schweren Wassers nach dem Experiment  $D_w$  in  $\gamma$ : ähnlich wie bei 15. bestimmt.
17. Austauschäquivalent  $na$  (des Nitrophenols): mittels Gl.(10) unter Benutzung 9., 10., 15. und 16. berechnet (vgl. oben).

Tabelle 2. Versuch A. Kerndeuterierung des *m*-Nitrophenols bei verschiedener Alkalikonzentration (Temperatur = 100°C.).

1. Versuchs- nr.	2. Versuchs- dauer <i>t</i> in Stdn.	3. Menge der Kalilauge <i>G<sub>w</sub></i> in g.	4. Konzentra- tion der Kalilauge in N	5. Menge des Nitrophenols <i>G<sub>ph</sub></i> in g.	6. Volumen der Kalilauge bei 15°C. $\times 10^3$ in Liter
1	50	1.163	1.00	3.043	1.107
2	150	1.038	„	3.017	0.989
3	260	1.035	„	2.891	0.986
4	48	1.017	2.00	3.030	0.942
5	95	1.008	„	3.001	0.933
6	2	1.115	3.00	3.001	0.987
7	50	1.149	„	3.001	1.016
8	62	1.140	„	3.043	1.009
9	100	1.134	„	3.001	1.003
7. Volumen der Lösung bei 100°C. $\times 10^3$ in Liter	8. Konzentra- tion von KOH in Lösung = [PhO <sup>-</sup> ]	9. Molzahl des Wassers <i>M<sub>w</sub></i>	10. Molzahl des Nitrophenols <i>M<sub>ph</sub></i>	11. Konzentration des Wassers in Lösung [[H <sub>2</sub> O]]	12. Konzentration von H <sub>2</sub> O in Lösung [H <sub>2</sub> O]
3.57	0.311	0.0617	0.0219	17.3	17.45
3.40	0.291	0.0550	0.0217	16.2	16.35
3.30	0.298	0.0549	0.0208	16.6	16.75
	Mittel 0.300			Mittel 16.7	Mittel 16.9
3.36	0.561	0.0515	0.0218	15.5	15.8
3.32	0.562	0.0511	0.0216	15.55	15.8
	0.562			15.5	
3.39	0.873	0.0541	0.0216	16.0	16.4
3.41	0.894	0.0558	0.0216	16.4	16.8
3.44	0.880	0.0554	0.0219	16.1	16.5
3.44	0.875	0.0551	0.0216	16.0	16.0
	0.881			16.1	16.4
13. Konzentra- tion des Nitrophenols in Lösung [[PhOH]]	14. Konzentra- tion von PhOH in Lösung [PhOH]	15. 16. Dichteüberschuss des schweren Wassers		17. Austausch- äquivalent <i>n<sub>x</sub></i>	18. (-X log Y)
		vor dem Experiment <i>D<sub>w0</sub></i> in $\gamma$	nach dem Experiment <i>D<sub>w</sub></i> in $\gamma$		
6.14	5.83	3276	2606	1.45	0.00139
6.38	6.09	3712	2540	2.34	0.00562
6.30	6.00	3276	2180	2.66	0.00748
	Mittel 5.97				
6.48	5.92	4133	2910	1.99	0.00397
6.50	5.94	4133	2753	2.38	0.00601
	5.93				
6.37	5.50	4339	3482	1.23	0.00059
6.34	5.45	4339	2978	2.36	0.00571
6.37	5.49	4339	2886	2.54	0.00686
6.28	5.40	4339	2760	2.92	0.00970
	5.46				

Tabelle 3. Versuch B. Kerndeuterierung des *p*-Nitrophenols bei verschiedener Alkalikonzentration (Temperatur = 100°C.).

1. Versuchs- nr.	2. Versuchs- dauer <i>t</i> in Std.	3. Menge der Kalilauge <i>G<sub>w</sub></i> in g.	4. Konzentra- tion der Kalilauge in N	5. Menge des Nitrophenols <i>G<sub>ph</sub></i> in g.	6. Volumen der Kalilauge bei 15°C. $\times 10^3$ in Liter
10	2	2.142	1.00	5.714	2.04
11	50	1.046	„	3.001	0.996
12	150	1.043	„	3.071	0.994
13	260 (260)	1.601 —	„ —	2.612 —	1.525 —
14	48	1.161	2.00	3.044	1.075
15	95	1.084	„	3.040	1.004
16	2	1.102	3.00	2.906	0.975
17	50	1.130	„	3.001	1.000
18	95	1.119	„	3.059	0.990
19	100	1.140	„	3.001	1.009
7. Volumen der Lösung bei 100°C. $\times 10^3$ in Liter	8. Konzentra- tion von KOH in Lösung = [PhO <sup>-</sup> ]	9. Molzahl des Wassers <i>M<sub>w</sub></i>	10. Molzahl des Nitrophenols <i>M<sub>ph</sub></i>	11. Konzentration des Wassers in Lösung [[H <sub>2</sub> O]]	12. Konzentration von H <sub>2</sub> O in Lösung [H <sub>2</sub> O]
6.41	0.318	0.114	0.0411	17.8	18.0
3.36	0.297	0.0555	0.0216	16.5	16.65
3.40	0.292	0.0553	0.0221	16.3	16.25
3.62	0.422	0.0850	0.0188	23.5	23.5
—	(0.300)	—	—	—	—
3.46	0.622	0.0588	0.0219	17.2	17.5
3.41	0.590	0.0549	0.0219	16.3	16.6
3.41	0.858	0.0535	0.0209	15.7	16.1
3.38	0.888	0.0549	0.0216	16.2	16.6
3.44	0.864	0.0544	0.0220	15.8	15.8
3.38	0.896	0.0554	0.0216	16.4	16.4
—	—	—	—	—	—
13. Konzentra- tion des Nitrophenols in Lösung [[PhOH]]	14. Konzentra- tion von PhOH in Lösung [PhOH]	15. 16. Dichteüberschuss des schweren Wassers		17. Austausch- äquivalent $\eta_{\alpha}$	18. ( $-X \log Y$ )
		vor dem Experiment <i>D<sub>w0</sub></i> in $\gamma$	nach dem Experiment <i>D<sub>w</sub></i> in $\gamma$		
6.40	6.08	3276	2710	1.16	0.00046
6.43	6.13	3742	2983	1.31	0.00138
6.50	6.21	3712	2670	1.96	0.00617
5.19	4.77	3276	2605	2.52	0.01073
—	—	—	—	—	(0.00763) <sup>(6)</sup>
6.33	5.71	4133	3149	1.68	0.00312
6.42	5.83	3475	2471	2.05	0.00693
6.13	5.27	4339	3505	1.21	0.00081
6.39	5.50	4339	3194	1.83	0.00506
6.40	5.54	3243	2201	2.34	0.01094
6.39	5.49	4339	2972	2.36	0.01079

(6) Da die Alkalikonzentration beim Versuch 13 von den anderen drei Versuchen 10, 11 und 12 in derselben Versuchsreihe vielfach verschieden war, rechneten wir den bei diesem Versuch 13 direkt gefundenen Wert von ( $-X \log Y$ ), der 0.01073 beträgt,

18. (Die Quantität)  $-X \log Y$ : mittels Gl.(16) unter Benutzung 9., 10. und 17. berechnet (vgl. oben).

Zeichnet man die so gefundenen Werte von  $(-X \log Y)$  (18. Reihen der Tabellen 2 und 3) gegen die Versuchsdauer  $t$  (2. Reihen der Tabellen), so erhält man für eine bestimmte Alkalikonzentration eine gute gerade Linie, wie aus den nebenstehenden Abb. 1 und 2 offensichtlich ist und aus der Neigung dieser Linie gegen  $t$ -Achse kann die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}/2.303$  ohne weiteres gefunden werden (vgl. Gl.(15)). Die so gefundenen Werte von  $\bar{k}/2.303$  geben wir in Tabelle 4 wieder.

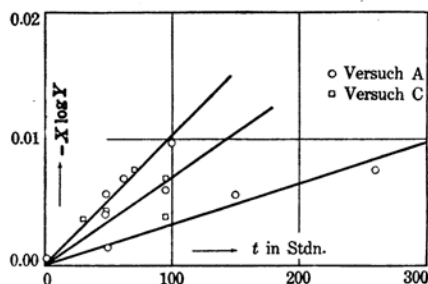
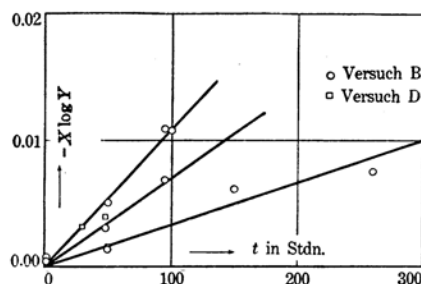
Abb. 1. *m*-Nitrophenol.Abb. 2. *p*-Nitrophenol.

Tabelle 4. Austauschgeschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$  bei verschiedener Alkalikonzentration (Temperatur = 100°C.).

Nitrophenol	Alkalikonzentration [KOH]	Mittelwert [KOH]	Konzentration des Nitrophenols	$\bar{k}/2.303$	$\frac{\bar{k}/2.303}{[\text{KOH}]} \times 10^6$
meta	0.29–0.31	0.30	6.1–6.4	0.0000323	1.08
	0.56–0.56	0.56	6.5–6.5	0.0000696	1.24
	0.87–0.89	0.88	6.3–6.4	0.0001030	1.17
para	0.29–0.32	0.30	6.4–5.2	0.0000334	1.11
	0.59–0.62	0.60	6.3–6.3	0.0000706	1.18
	0.86–0.90	0.88	6.1–6.4	0.0001090	1.24

Wie aus der letzten Vertikalreihe dieser Tabelle 4 ersichtlich ist, ergibt sich aus diesem Versuch, dass die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$

auf dieselbe Alkalikonzentration wie bei den anderen drei Versuchen, nämlich auf 0.300 N um, indem wir die weiter unten zu erwähnende Regel benutzten, dass die Quantität  $(-X \log Y)$  bei einer bestimmten Versuchsdauer  $t$  mit zunehmender Alkalikonzentration direkt proportional zunimmt. Der so reduzierte Wert von  $(-X \log Y)$  beim Versuch 13 beträgt 0.00763 und dieser Wert wurde bei der graphischen Ermittlung von  $k/2.303$  (in Abb. 2) benutzt.

der „zweiten“ Stufe der Reaktion mit zunehmender Alkalikonzentration  $[\text{KOH}]$  fast proportional zunimmt. Wir können deshalb wohl erwarten, dass bei dieser Stufe der Reaktion Phenolationen eine wichtige Rolle spielen müssen, weil ihre Konzentration  $[\text{PhO}^-]$  in Lösung unter den hier benutzten Versuchsbedingungen proportional mit der des zugesetzten Alkalis  $[\text{KOH}]$  vermehrt wird (vgl. oben). Wir wollen deshalb weiter mehr oder weniger quantitativ diesen Schlüssen unser Augenmerk zuwenden.

Bezeichnet man mit

$[\text{PhOH}]$ : die Konzentration der neutralen (undissoziierten) Nitrophenolmoleküle,

$[\text{PhOD}]$ : die der neutralen hydroxydeutierten Nitrophenolmoleküle,

$[\text{PhO}^-]$ : die der dissoziierten Nitrophenolmoleküle, d.h. der Phenolationen,

$[\text{OD}^-]$ : die der Deuteroxylionen

in Lösung, dann können wir die Abnahmegeschwindigkeit der Gesamtkonzentration des schweren Wassers  $[[\text{HDO}]]$  in Lösung durch die Kernaustauschreaktion im allgemeinen wie folgt setzen:

$$-\frac{d[[\text{HDO}]]}{dt} = n_2 \{ k_1^{(i)} [\text{PhOH}] [\text{HDO}] + k_2^{(ii)} [\text{PhOH}] [\text{OD}^-] + k_3^{(iii)} [\text{PhOH}] [\text{PhOD}] + k_4^{(iv)} [\text{PhO}^-] [\text{HDO}] + k_5^{(v)} [\text{PhO}^-] [\text{OD}^-] + k_6^{(vi)} [\text{PhO}^-] [\text{PhOD}] \} \\ - (\text{Gegenreaktion}) \quad (17),$$

wo die Konstante  $k_1, k_2, \dots, k_6$  resp. die Austauschgeschwindigkeitskonstante zwischen je zwei Arten der Moleküle bzw. Ionen ausdrückt. Bei dieser Gl. (17) nehmen wir weiter an, dass der D-Gehalt der Lösung genügend klein ist, so dass immer nur monodeuterte Moleküle bzw. Ionen in Rechnung gezogen werden dürfen. Wenn man nun das erste in  $\{ \}$  geklammerte Glied in der rechten Seite der Gl. (17) mit dem ersten Glied der Gl. (1) vergleicht, so ersieht man ohne weiteres, dass zwischen der experimentell bestimmten mittleren Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$  und den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1, k_2, \dots, k_6$  folgende Beziehung bestehen muss:

$$\bar{k} = k_1^{(i)} \frac{[\text{PhOH}] [\text{HDO}]}{[[\text{PhOH}]] [[\text{HDO}]]} + k_2^{(ii)} \frac{[\text{PhOH}] [\text{OD}^-]}{[[\text{PhOH}]] [[\text{HDO}]]} + k_3^{(iii)} \frac{[\text{PhOH}] [\text{PhOD}]}{[[\text{PhOH}]] [[\text{HDO}]]}$$

$$+ k_4 \frac{^{(iv)} [\text{PhO}^-] [\text{HDO}]}{[[\text{PhOH}]] [[\text{HDO}]]} + k_5 \frac{^{(v)} [\text{PhO}^-] [\text{OD}^-]}{[[\text{PhOH}]] [[\text{HDO}]]} + k_6 \frac{^{(vi)} [\text{PhO}^-] [\text{PhOD}]}{[[\text{PhOH}]] [[\text{HDO}]]} \quad (18),$$

wo  $[[\text{PhOH}]]$  und  $[[\text{HDO}]]$  im Nenner jedes Gliedes je die Gesamtkonzentration des Nitrophenols und schweren Wassers in Lösung ausdrücken. Von diesen sechs Gliedern bzw. Teilreaktionen (i) bis (vi) können wir aber (i) und (iii) im Vergleich mit den anderen vier Gliedern vernachlässigen, weil, wie schon in I. Mitteil. gezeigt wurde, die Austauschreaktion in neutraler Lösung nur äusserst langsam verläuft. Ebenso wenig können die Teilreaktionen (ii) und (v) aus den folgenden Gründen aktive Rollen spielen. Erstens muss die Deuterierungskraft der OD<sup>-</sup>-Ionen, wie darauf schon von Ingold und seinen Mitarbeitern<sup>(2)</sup> hingewiesen wurde, viel schwächer als die der anderen Molekülarten in der Lösung wie z.B. Nitrophenolmoleküle und Wassermoleküle betrachtet werden. Zweitens dürfte die Konzentration der Deuteroxyl- bzw. Hydroxylionen, die unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (die Menge des Nitrophenols ist überwiegend grösser als die des Alkalis!) allein durch die hydrolytische Spaltung der Phenolatmoleküle gebildet werden, zu klein sein, um die gefundene Reaktionsgeschwindigkeit damit zu deuten. Und drittens falls noch die Teilreaktion (v) die Hauptreaktion wäre, dann müsste die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Alkalikonzentration nicht einfach proportional sondern viel schneller zunehmen. Auf diese Weise bleiben uns nur noch zwei Glieder bzw. Teilreaktionen (iv) und (vi) zu betrachten übrig. Die Geschwindigkeit dieser beiden Teilreaktionen muss, wie aus der Form der Gleichungen offensichtlich ist, mit zunehmender Alkalikonzentration annähernd proportional wachsen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, untersuchten wir nun den Einfluss der Veränderung der Konzentration der anderen zwei Reaktionsteilnehmer als Alkali, nämlich des Nitrophenols und des Wassers, auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

**Einfluss der Konzentration des Nitrophenols und des Wassers auf die Austauschgeschwindigkeit der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols.** Wenn man bei konstant bleibender Konzentration des Alkalis sowie des Nitrophenols die Konzentration des Wassers in Lösung vermindert, dann muss das vierte Glied (iv) in Gl.(18) fast unverändert bleibt, während das sechste (vi) sich vergrössert, weil bei konstant bleibender Alkalikonzentration auch die der Phenolationen  $[\text{PhO}^-]$  konstant bleiben muss. Falls dagegen die Konzentration des Alkalis und des Wassers unverändert



bleibt, aber die des Nitrophenols vermindert wird, dann vergrößert sich das vierte Glied (iv), während das sechste (vi) fast unverändert bleibt. Wir können deshalb auf diese Weise zwischen diesen beiden Möglichkeiten (iv) und (vi) die Hauptreaktion unterscheiden. Aber weil es nicht möglich war allein die Konzentration des Wassers bzw. Nitrophenols zu verändern, verwendeten wir in den vorliegenden Versuchen C und D Wasser und Nitrophenol beide in bis zu einem gewissen Grad veränderten Mengen als in den letzten Versuchen A und B (vgl. Tabellen 2 und 3), und aus den so erhaltenen Versuchsergebnissen zogen wir den erwünschten Schluss auf mittelbarem Wege. Die Ergebnisse der so ausgeführten Versuche C und D sind in Tabellen 5 und 6 zusammengestellt, wo die Zahlenwerte in jeder Vertikalreihe auf dieselbe Weise wie bei den Versuchen A und B in Tabellen 2 und 3 bestimmt bzw. berechnet sind.

Um aus diesen Versuchsergebnissen über die Hauptreaktion den Schluss zu ziehen, verfahren wir folgendermassen. Falls nämlich die Teilreaktion (iv) in Gl.(17) die Hauptreaktion wäre, dann müsste, wie aus der Form des entsprechenden Gliedes in Gl.(18) ohne weiteres ersichtlich ist, die mittlere Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$ , folglich die Quantität  $(-X \log Y)$  bei einer bestimmten Versuchsdauer  $t$ , mit zunehmender Konzentration der Phenolationen  $[\text{PhO}^-]$  direkt proportional zunehmen, aber zugleich müsste sie mit zunehmender Gesamtkonzentration des Nitrophenols  $[[\text{PhOH}]]$  in Lösung umgekehrt proportional abnehmen. Wenn dagegen die Teilreaktion (vi) in Gl.(17) die Hauptrolle spielt, dann muss die Quantität  $(-X \log Y)$  bei einer bestimmten Versuchsdauer  $t$  mit zunehmender Konzentration der neutralen Phenolmoleküle  $[\text{PhOH}]$  bzw.  $[\text{PhOD}]$  sowie des Alkalis  $[\text{KOH}]$  und folglich der Phenolationen  $[\text{PhO}^-]$  direkt proportional zunehmen, aber mit zunehmender Gesamtkonzentration des Nitrophenols  $[[\text{PhOH}]]$  sowie der des schweren Wassers  $[[\text{HDO}]]$  und folglich  $[[\text{H}_2\text{O}]]$  umgekehrt proportional abnehmen. Wir können demnach unter Benutzung einer dieser Annahmen den Wert von  $(-X \log Y)$ , der bei einem Versuch in Tabellen 5 bzw. 6 (Versuch C und D) gefunden wurde, auf dieselbe Konzentration von  $[\text{PhO}^-]$ ,  $[\text{PhOH}]$ ,  $[[\text{PhOH}]]$  und  $[[\text{H}_2\text{O}]]$  wie beim entsprechenden Versuch in Tabellen 2 und 3 (Versuche A und B) umrechnen. Die so umgerechneten Werte von  $(-X \log Y)$  geben wir in den 5. und 6. Vertikalreihen der Tabelle 7 wieder, wo  $(-X \log Y)_{\text{iv}}$  in der 5. Vertikalreihe unter der ersteren Annahme, dass die Teilreaktion (iv) die Hauptreaktion ist, dagegen  $(-X \log Y)_{\text{vi}}$  in der 6. Reihe unter der letzteren Annahme, dass die Teilreaktion (vi) die Hauptrolle spielt, je aus dem Werte von  $(-X \log Y)$  in Tabellen 5 und 6 errechnet wurde.

Tabelle 5. Versuch C. Kerndeuterierung des *m*-Nitrophenols unter veränderten Versuchsbedingungen als beim Versuch A. (Temperatur = 100°C.).

1. Versuchs- nr.	2. Versuchs- dauer <i>t</i> in Stdn.	3. Menge der Kalilauge $G_w$ in g.	4. Konzentra- tion der Kalilauge in N	5. Menge des Nitrophenols $G_{ph}$ in g.	6. Volumen der Kalilauge bei 15°C. $\times 10^3$ in Liter
20	95	1.040	1.00	2.030	0.990
21	48	1.017	2.00	2.042	0.942
22	95	1.081	„	2.056	1.001
23	30	1.038	3.00	2.009	0.918
24	70	1.038	„	2.001	0.918
7. Volumen der Lösung bei 100°C. $\times 10^3$ in Liter	8. Konzentra- tion von KOH in Lösung = $[PhO^-]$	9. Molzahl des Wassers $M_w$	10. Molzahl des Nitrophenols $M_{ph}$	11. Konzentration des Wassers in Lösung $[H_2O]$	12. Konzentration von $H_2O$ in Lösung $[H_2O]$
2.62	0.378	0.0552	0.0146	21.1	21.3
2.57	0.733	0.0515	0.0147	20.1	20.5
2.58	0.775	0.0548	0.0148	21.4	21.8
2.67	1.03	0.0552	0.0145	20.7	21.2
2.66	1.04	0.0552	0.0144	20.8	21.3
13. Konzentra- tion des Nitrophenols in Lösung $[PhOH]$	14. Konzentra- tion von PhOH in Lösung $[PhOH]$	15. 16. Dichteüberschuss des schweren Wassers		17. Austausch- äquivalent $n\alpha$	18. ( $-X \log Y$ )
		vor dem Experiment $D_{w0}$ in $\gamma$	nach dem Experiment $D_w$ in $\gamma$		
5.58	5.20	3742	2916	2.14	0.00380
5.72	4.99	4133	3143	2.21	0.00428
5.74	4.96	3475	2548	2.70	0.00658
5.43	4.40	3243	2575	1.98	0.00322
5.41	4.37	3243	2406	2.67	0.00662

Tabelle 6. Versuch D. Kerndeuterierung des *p*-Nitrophenols unter veränderten Versuchsbedingungen als beim Versuch B.  
(Temperatur = 100°C.).

1. Versuchs- nr.	2. Versuchs- dauer $t$ in Stdn.	3. Menge der Kalilauge $G_w$ in g.	4. Konzentra- tion der Kalilauge in N	5. Menge des Nitrophenols $G_{ph}$ in g.	6. Volumen der Kalilauge bei 15°C. $\times 10^3$ in Liter
25	50	1.047	1.00	2.050	0.998
26	48	1.016	2.00	2.009	0.941
27	30	1.154	3.00	2.005	1.021
7. Volumen der Lösung bei 100°C. $\times 10^3$ in Liter	8. Konzentra- tion von KOH in Lösung = $[PhO^-]$	9. Molzahl des Wassers $M_w$	10. Molzahl des Nitrophenols $M_{ph}$	11. Konzentration des Wassers in Lösung $[(H_2O)]$	12. Konzentration von $H_2O$ in Lösung $[H_2O]$
2.63	0.380	0.0556	0.0148	21.1	21.3
2.58	0.730	0.0514	0.0145	20.2	20.5
2.64	1.16	0.0560	0.0144	21.2	21.8
13. Konzentra- tion des Nitrophenols in Lösung $[PhOH]$	14. Konzentra- tion von PhOH in Lösung $[PhOH]$	15. 16. Dichteüberschuss des schweren Wassers		17. Austausch- äquivalent $n_x$	18. $(-X \log Y)$
		vor dem Experiment $D_{w0}$ in $\gamma$	nach dem Experiment $D_w$ in $\gamma$		
5.63	5.25	3742	3162	1.39	0.00155
5.62	4.89	4133	3318	1.75	0.00384
5.46	4.30	3243	2681	1.63	0.00289

Der Wert  $(-X \log Y)_{A,B}$  in der letzten 7. Vertikalreihe der Tabelle 7 stellt solch einen Wert von  $(-X \log Y)$  dar, der in den Abbn. 1 und 2 für die angegebene Versuchsdauer  $t$  (4. Vertikalreihe der Tabelle 7) graphisch ermittelt wurde. Wenn man nun diesen Wert von  $(-X \log Y)_{A,B}$  mit den resp. berechneten Wert von  $(-X \log Y)_{iv}$  bzw.

Tabelle 7. Reduzierte Werte von  $(-X \log Y)$  der Versuche C und D (Temperatur = 100°C.).

1. Nitrophenol	2. Versuchs-nr.	3. Konzentration der benutzten Kalilauge	4. Versuchsdauer $t$ in Stdn.	5. $(-X \log Y)_{iv} \times 10^5$	6. $(-X \log Y)_{vi} \times 10^5$	7. $(-X \log Y)_{A,B} \times 10^5$
meta	20	1 N	95	269	387	310
	21	2 N	48	289	444	340
	22	„	95	423	695	660
	23	3 N	30	234	375	310
	24	„	70	476	761	720
para	25	1 N	50	107	158	170
	26	2 N	48	278	400	340
	27	3 N	30	186	316	340

$(-X \log Y)_{vi}$  vergleicht, so ersieht man ohne weiteres, dass der letztere  $(-X \log Y)_{vi}$  im allgemeinen besser als der erstere  $(-X \log Y)_{iv}$  mit dem direkt gefundenen Wert  $(-X \log Y)_{A,B}$  übereinstimmt, obwohl nur in einigen Fällen (wie z.B. Versuch 20 und 21) der Unterschied nicht ganz klar ist. Wenn man weiter die in Tabelle 7 angegebenen Werte von  $(-X \log Y)_{vi}$  in Abbn. 1 und 2 einsetzt, so liegen die eingesetzten Punkte hinreichend gut auf den dort gezeichneten geraden Linien, wie aus den betreffenden Abbn. ersichtlich ist. Aus allen diesen Gründen möchten wir lieber schliessen, dass bei der Kerndeuterierungsreaktion des Nitrophenols die Teilreaktion (vi) in Gl.(17) eine Hauptrolle spielen muss, obwohl auch die Möglichkeit der Teilreaktion (iv), d.h. die Reaktion zwischen Phenolationen und Wasser, unter Umständen (bei geringerer Alkalikonzentration?), nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Wir fanden auf diese Weise, dass die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Nitrophenol und Wasser in alkalischer Lösung hauptsächlich zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen (bzw. neutralen Wassermolekülen) verläuft, indem die Kernwasserstoffatome der ersteren gegen die Hydroxylwasserstoffatome der letzteren ausgetauscht werden. Wir bestimmten weiter durch die Versuche über die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur die Aktivierungsenergie dieser Reaktion. Über die Ergebnisse dieser Versuche wollen wir aber in der nächsten Abhandlung berichten.

Zum Schluss möchten wir der Nippon-Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschun-

gen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren wärmsten Dank aussprechen. Herrn T. Takagi, der bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit uns sehr behilflich war, sind wir auch zu bestem Dank verpflichtet.

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

---