

## Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen einigen anorganischen Anionen und Wasser.<sup>(1)</sup>

Von Toshizo TITANI und Kokiti GOTO.

(Eingegangen am 27. Februar 1939.)

**Inhaltsübersicht.** Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen einigen anorganischen Anionen, d.h.  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $NaClO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KH_2AsO_4$ ,  $KH_2PO_4$  und  $KHSO_4$ , und Wasser in neutraler, alkalischer sowie saurer Lösung wird untersucht. Daraufhin kommen wir zu dem Schluss, dass die Reaktion nicht nur durch  $OH^-$ -Ionen sondern auch durch  $H^+$ -Ionen katalysiert wird. Als Mechanismus der Reaktion scheint uns in erster Linie der der Verseifung des organischen Esters am naheliegendsten in Betracht zu kommen. Aber für die Reaktion in saurer Lösung und besonders bei erhöhten Temperaturen können wir auch nicht ausser Acht lassen, dass die Austauschreaktion durch die Zwischenbildung der Anhydridmoleküle der betreffenden Säuren herbeigeführt wird.

**Einleitung.** Die Untersuchung der Austauschreaktion der O-Atome zwischen verschiedenen Arten der Anionen und Wasser ist insofern von

---

(1) Vorläufig mitgeteilt in diesem Bulletin, 13 (1938), 667.

Interesse als sie über das Verhalten der in Rede stehenden Anionen in wässrigen Lösungen einiges Licht werfen kann. Aus diesem Grunde haben wir die vorliegenden Versuche ausgeführt. Aber während dieser Zeit wurde dieselbe Aufgabe auch von anderer Seite aufgenommen, von der bereits einige interessante Ergebnisse vorliegen. Blumenthal und Herbert<sup>(2)</sup> fanden z.B., dass Kaliumphosphat  $K_3PO_4$  seine ganzen vier O-Atome leicht gegen die des Wassers austauscht. Nach dem Versuch von Ingold und seinen Mitarbeitern<sup>(3)</sup> wurde ferner gefunden, dass die sämtlichen O-Atome des Natriumsulfats  $Na_2SO_4$  in der mit Alkali versetzten Lösung gegen die des Wassers schnell ausgetauscht wird. Da aber die von Blumenthal und Herbert untersuchte Lösung von Kaliumphosphat in Wasser wegen der hydrolytischen Spaltung des Salzes ohne jeden Zusatz schon von selbst alkalisch reagiert, können wir die von allen diesen Autoren gewonnenen Ergebnisse kurz so zusammenfassen, dass die Austauschreaktion der O-Atome der anorganischen Anionen durch OH'-Ionen katalysiert wird. Nach unserem eigenen Versuch ergibt sich aber, dass diese Reaktion nicht nur durch OH'-Ionen sondern auch durch H'-Ionen katalysiert wird. Wir kamen zu dieser Annahme durch die Versuche, die mit den Lösungen von (i)  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $NaClO_3$ ; (ii)  $K_2CO_3$ ; und (iii)  $KH_2AsO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $KHSO_4$  sowie mit dem Gemisch von  $K_2SO_4$  +  $KHSO_4$ ,  $KNO_3$  +  $KHSO_4$ ,  $NaClO_3$  +  $KHSO_4$ ,  $K_2SO_4$  +  $HCl$  und  $NaClO_3$  +  $HCl$  ausgeführt wurden. Die Lösung der ersten dieser Gruppen reagiert offensichtlich neutral, die der zweiten alkalisch und die der letzten dritten sauer. Die messbar schnell verlaufende Austauschreaktion wird aber nur bei diesen beiden letzten Gruppen gefunden. Dagegen bei der ersten Gruppe, d.h. in neutraler Lösung, ist die Reaktion sogar bei ziemlich erhöhten Temperaturen kaum zu bemerken.

**Versuchsanordnung.** Eine abgewogene Menge des betreffenden Salzes wird in eine ebenfalls gut abgewogene Menge des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers aufgelöst und die so hergestellte homogene Lösung wird in einem zugeschmolzenen Glasrohr bei einer bestimmten Temperatur, d.h. bei Zimmertemperatur, bei 100°C. bzw. bei 180°C., während einer gemessenen Zeitdauer stehen gelassen. Als Thermostat benutzten wir bei 100°C. das siedende Wasserbad, und bei 180°C. das elektrisch geheizte Luftbad. Nach der Erwärmung wird das Wasser durch die Destillation im Vakuum vom Salz abgeschieden und nötigenfalls wieder mit einer abgewogenen Menge des Salzes versetzt und erwärmt. Diese letzte Massnahmsregel ist oft nötig, wenn die Löslichkeit des betreffenden Salzes in Wasser bei der in Rede stehenden Temperatur nicht genügend gross ist. Nötigenfalls wiederholen wir deshalb denselben Prozess unter Verwendung immer desselben schweren Wassers einige Mal nacheinander, um die benötigte Menge des Salzes mit der angegebenen Menge des schweren Wassers restlos reagieren zu lassen. Eine einfache Rechnung zeigt,<sup>(4)</sup> dass die Veränderung der Dichte des schweren Wassers, die bei dieser Arbeitsweise durch die nacheinander folgend durch-

(2) E. Blumenthal und J.B.M. Herbert, *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937), 849.

(3) S.C. Datta, J.N.E. Day und C.K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1968.

(4) Vgl. dazu T. Titani und N. Morita, dies Bulletin, **13** (1938), 409.

geführte Destillation eventuell hervorgerufen wird, wohl ausser Acht gelassen werden darf. Wenn auf diese Weise der ganze Austauschversuch beendigt worden ist, wird das vom Salz abgeschiedene Wasser wie üblich sorgfältig gereinigt und dessen Dichteüberschuss dem gewöhnlichen Wasser gegenüber mittels eines Quarzschwimmers genau gemessen. Anderseits berechnen wir mit Hilfe der verwendeten Menge des Salzes und schweren Wassers sowie dessen Gehaltes an schwerem Sauerstoff vor dem Versuch den theoretisch erwartenden Wert der Dichteabnahme des benutzten schweren Wassers, die sich beim vollständigen Austausch ergeben würde. Wir können deshalb durch den Vergleich des so berechneten Wertes der Dichteabnahme des schweren Wassers mit dem experimentell gefundenen über den Austausch der O-Atome der in Rede stehenden Anionen zu einem Schluss kommen.

Die Ergebnisse der so ausgeführten Versuche sind in den weiter unten angegebenen Tabellen zusammengestellt. Aber bevor wir auf diese eingehen, möchten wir noch einige Worte über die Bereitung bzw. Vorbehandlung der zum Versuch verwendeten Salze sowie des schweren Wassers sagen. Die zu vorliegenden Versuchen benutzten Salze alle enthalten kein Kristallisatwasser. Aber sicherheitshalber werden sie immer direkt vor dem Versuch sorgfältig getrocknet, indem wir sie im Vakuum bei einer geeigneten Temperatur genügend lang erwärmen. Dabei geben wir für die wasserstoffhaltigen primären Salze wie z.B.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  besonders darauf Acht, dass keine wirkliche Entwässerung stattfindet. Die wirklich benutzte Trocknungstemperatur sowie die Trocknungsdauer geben wir oberhalb jeder Tabelle in den Klammern nach der chemischen Formel des betreffenden Salzes an. Das Kaliumsulfat wird z.B. durch die fünfstündige Erwärmung im Vakuum bei ca.  $200^\circ\text{C}$ . getrocknet. Das zum Versuch benutzte, an schwerem Sauerstoff angereicherte schwere Wasser wird durch die fraktionierte Destillation des gewöhnlichen Wassers bereitet. Deshalb ist es nicht nur an schwerem Sauerstoff sondern auch an schwerem Wasserstoff bis zu einem gewissen Grad angereichert. Die oberhalb jeder Tabelle angegebene Anzahl  $\Delta s_a$  zeigt den gesamten Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers vor dem Versuch. Von diesem gesamten anfänglichen Dichteüberschuss  $\Delta s_a$  ist aber der Betrag  $\Delta s_a(\text{O})$ , ebenfalls oberhalb jeder Tabelle angegeben, auf die Anreicherung der schweren Sauerstoffisotope zurückzuführen. Da aber  $\Delta s_a$  durchschnittlich 35 bis 40  $\gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O})$  23 bis 26  $\gamma$  beträgt, ist der Gehalt des von uns benutzten schweren Wassers an schwerem Sauerstoff im Vergleich mit den von anderen Autoren benutzten verhältnismässig klein. Jedoch weil wir erstens mit diesem Wasser bei jedem Versuch ziemlich reichlich verfahren und zweitens der Dichteüberschuss des schweren Wassers mittels Quarzschwimmers bis unter  $\pm 0.5 \gamma$  genau gemessen werden konnte, dürfen die damit gewonnenen Ergebnisse wohl als genügend genau angesehen werden.

**Versuche in neutraler Lösung.** Die Austauschreaktion in neutraler Lösung kann nur äusserst schwer stattfinden, wie die folgenden drei Versuche mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaClO}_3$  zeigen.

## Versuch 1. Kaliumsulfat.

$K_2SO_4$ (200°C., 5 Stdn.),  $\Delta s_a = 35.5 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 23.1 \gamma$  bei Zimmertemp., dagegen  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$  bei 100° und 180°C.

Versuchs- temp. °C.	Versuchs- dauer in Stdn.	$K_2SO_4$ in g.	$H_2O$ in g.	Dichteabnahme in γ		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
Zimmertemp.	72	28.0	20.0	1.2	9.5	14
	20	25.0	20.0	0.8	8.8	6
	100	21.0	20.0	2.1	7.9	4

## Versuch 2. Kaliumnitrat.

$KNO_3$ (240°C., 6 Stdn.),  $\Delta s_a = 35.5 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 23.1 \gamma$  bei Zimmertemp., 80° und 100°C., dagegen  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$  bei 180°C.

Versuchs- temp. °C.	Versuchs- dauer in Stdn.	$KNO_3$ in g.	$H_2O$ in g.	Dichteabnahme in γ		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
Zimmertemp.	72	36.0	20.0	1.7	11.4	5
	72	25.2	20.0	1.1	9.3	2
	72	25.0	20.0	1.0	9.3	1
	100	38.0	20.0	1.3	13.2	1

## Versuch 3. Natriumchlorat.

$NaClO_3$ (200°C., 8 Stdn.),  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs- temp. °C.	Versuchs- dauer in Stdn.	$NaClO_3$ in g.	$H_2O$ in g.	Dichteabnahme in γ		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
100	10	40.0	20.0	1.3	13.2	1

**Versuche in alkalischer Lösung.** Dieser Versuch wird in der vorliegenden Arbeit nur mit der Lösung des Kaliumcarbonats durchgeführt, weil die katalytische Wirkung der  $OH^-$ -Ionen schon durch die Versuche von den anderen Autoren als einwandfrei nachgewiesen wurde.<sup>(2)(3)</sup>

## Versuch 4. Kaliumcarbonat.

$K_2CO_3$ (200°C., 5 Stdn.),  $\Delta s_a = 35.5 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 22.6 \gamma$  bei Zimmertemp., dagegen  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$  bei 100° und 180°C.

Versuchs- temp. °C.	Versuchs- dauer in Stdn.	$K_2CO_3$ in g.	$H_2O$ in g.	Dichteabnahme in γ		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
Zimmertemp. <sup>(5)</sup>	72	45.0	20.0	0.2	9.3	3
	30	40.0	20.0	11.1	11.5	1
	5	40.0	20.0	10.7	11.5	1

(5) Vgl. auch T. Titani, N. Morita und K. Goto, dies Bulletin, **13** (1938), 329.

**Versuche in saurer Lösung.** Diese Versuche werden zunächst mit den Lösungen einiger saurer Salze und dann mit den der neutralen Salze, die aber durch den Zusatz des Kalumbisulfats  $\text{KHSO}_4$  bzw. konzentrierter Salzsäure  $\text{HCl}$  angesäuert ist, ausgeführt. In den beiden Fällen geht die Austauschreaktion, besonders bei erhöhten Temperaturen, ziemlich schnell vor sich.

**Versuch 5. Primäres Kaliumarsenat.**

$\text{KH}_2\text{AsO}_4$ (100°C., 10 Stdn.),  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp.	Versuchs-dauer in Stdn.	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$ in g.	$\text{H}_2\text{O}$ in g.	Dichteabnahme in $\gamma$		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
Zimmertemp	70	27.0	10.0	17.0	16.9	1
„	70	27.0	10.0	16.2	16.9	1

**Versuch 6. Primäres Kaliumphosphat.**

$\text{KH}_2\text{PO}_4$ (150°C., 6 Stdn.),  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ in g.	$\text{H}_2\text{O}$ in g.	Dichteabnahme in $\gamma$		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
Zimmertemp.	20	28.5	20.0	4.6	13.7	3
100	100	30.0	20.0	13.0	14.1	1

**Versuch 7. Kalumbisulfat.**

$\text{KHSO}_4$ (150°C., 8 Stdn.),  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	$\text{KHSO}_4$ in g.	$\text{H}_2\text{O}$ in g.	Dichteabnahme in $\gamma$		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
Zimmertemp.	20	30.0	20.0	6.0	12.9	3
100	20	24.0	20.0	10.8	11.5	1
180	100	30.0	20.0	12.6	12.9	1

**Versuch 8. Kaliumsulfat + Kalumbisulfat.**

Die beiden Salze werden genau so wie beim Versuch 1 bzw. 7 vorbehandelt.  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	$\text{K}_2\text{SO}_4$ in g.	$\text{KHSO}_4$ in g.	$\text{H}_2\text{O}$ in g.	Dichteabnahme in $\gamma$		Anzahl der Teilversuche
					gef.	ber.	
100	20	20.0	4.0	20.0	2.0	9.3	4
100	20	30.0	2.4	20.0	2.7	10.8	6
180	20	23.5	6.75	20.0	9.5	11.0	5
180	20	22.0	2.4	20.0	8.5	9.3	4

## Versuch 9. Kaliumnitrat+Kalumbisulfat.

Die beiden Salze werden genau so wie beim Versuch 2 bzw. 7 vorbehandelt.  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	KNO <sub>3</sub> in g.	KHSO <sub>4</sub> in g.	H <sub>2</sub> O in g.	Dichteabnahme in γ		Anzahl der Teilversuche
					gef.	ber.	
180	20	15.0	3.0	20.0	—	8.4	1

Bei diesem Versuch bemerkten wir, dass die Lösung sich während der Erwärmung allmählich schwach bräunlich gelb färbte und zugleich ein rotbrauner Dampf entwickelt wurde, der aber nicht entweichen konnte, da die Lösung wie üblich in einem zugeschmolzenen Glasrohr erwärmt wurde. Diese Färbung der Lösung sowie der Dampfphase blieb aber sogar noch nach der Erkaltung der Röhre zurück, obwohl in viel geringerem Masse als während der Erwärmung, und die so verunreinigte Lösung erwies sich sehr schwer zu reinigen. Deshalb haben wir diesen Versuch unterbrochen.

## Versuch 10. Natriumchlorat+Kalumbisulfat.

Die beiden Salze werden genau so wie beim Versuch 3 bzw. 7 vorbehandelt.  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(O) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	NaClO <sub>3</sub> in g.	KHSO <sub>4</sub> in g.	H <sub>2</sub> O in g.	Dichteabnahme in γ		Anzahl der Teilversuche
					gef.	ber.	
100	10	33.0	6.0	20.0	12.9	13.4	1

Bei diesem Versuch bemerkten wir ähnlich wie beim vorhergehenden Versuch 9, dass die Lösung allmählich schwach gelb und die Dampfphase schwach gelblich braun während der Erwärmung gefärbt wurde und diese Färbung sogar nach der Erkaltung der Röhre, wenn auch in viel geringerem Masse als während der Erwärmung, zurückblieb. Aber weil das von dieser Lösung durch die Destillationen im Vakuum abgetrennte Wasser im Gegenteil zu dem vorhergehenden Versuch 9 mit KNO<sub>3</sub> ziemlich leicht gereinigt werden konnte, haben wir seinen Dichteüberschuss wie üblich bestimmt und fanden, dass die so gemessene Dichteabnahme des Wassers hinreichend gut mit dem berechneten Wert übereinstimmt, wie die obige Tabelle zeigt.

## Versuch 11. Kaliumsulfat+Salzsäure.

Man lässt 5.0 g. gut getrocknetes Kaliumsulfat zusammen mit 0.15 c.c. 37 prozentiger Salzsäure in 20.0 g. schweres Wassers sich auflösen und die so hergestellte Lösung in einem zugeschmolzenen Glasrohr 20 bzw. 100 Stdn. lang bei 180°C. stehen. Dann wird das Wasser durch die Destillation im Vakuum vom zugesetzten Kaliumsulfat abgetrennt und die dabei

zusammen mit dem Wasser abdestillierte Salzsäure unter Zusatz einer minimalen Menge festen Ätzkalis neutralisiert. Das auf diese Weise vom Kaliumsulfat sowie von der Salzsäure abgeschiedene Wasser wird wieder mit 5.0 g. Kaliumsulfat und 0.15 c.c. Salzsäure versetzt und 20 bzw. 100 Stdn. lang bei 180°C. stehen gelassen. Nach viermaliger Behandlung ein und desselben schweren Wassers immer mit erneutem Salz und Säure wird es davon abgeschieden, richtig gereinigt und sein Dichteüberschuss genau gemessen.

$\text{K}_2\text{SO}_4$ (200°C., 5 Stdn.),  $\text{HCl}$ (37%),  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	$\text{K}_2\text{SO}_4$ in g.	$\text{HCl}$ (37%) in c.c.	Dichteabnahme in $\gamma$		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
180	20	20.0	0.6	5.6	7.6	4
180	100	20.0	0.6	5.0	7.6	4

### Versuch 12. Natriumchlorat + Salzsäure.

Der Versuch wird auf ähnliche Weise wie beim vorerwähnten Versuch 11 ausgeführt.

$\text{NaClO}_3$ (200°C., 8 Stdn.),  $\text{HCl}$ (37%),  $\Delta s_a = 41.6 \gamma$  und  $\Delta s_a(\text{O}) = 26.1 \gamma$ .

Versuchs-temp. °C.	Versuchs-dauer in Stdn.	$\text{NaClO}_3$ in g.	$\text{HCl}$ (37%) in c.c.	Dichteabnahme in $\gamma$		Anzahl der Teilversuche
				gef.	ber.	
100	10	25.0	0.15	5.2	10.0	1

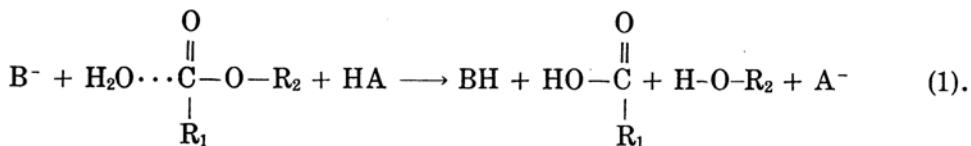
Bei diesem Versuch fanden wir ebenso wie beim Versuch 10 mit Natriumchlorat und Kalumbisulfat aber in viel geringerem Masse als dabei, dass die Lösung sowie die Dampfphase während der Erwärmung schwach gelb gefärbt wurde.

**Diskussion.** Aus den oben angegebenen Versuchsergebnissen darf wohl geschlossen werden, dass die Austauschreaktion der O-Atome der anorganischen Anionen in wässriger Lösung nicht nur durch  $\text{OH}^-$ -Ionen sondern auch durch  $\text{H}^+$ -Ionen katalysiert wird.<sup>(6)</sup> Die naheliegendste Annahme für den Mechanismus dieser Austauschreaktion ist deshalb, wie darauf schon von Herbert und Lauder<sup>(7)</sup> hingewiesen wurde, dass sie nach dem ähnlichen Mechanismus wie bei der Verseifung des organischen Esters in wässriger Lösung verläuft. Betreffend des Mechanismus der Verseifung des Esters, oder im allgemeinen solch einer Reaktion, die nicht nur durch  $\text{H}^+$ -Ionen sondern auch durch  $\text{OH}^-$ -Ionen katalysiert wird, wird

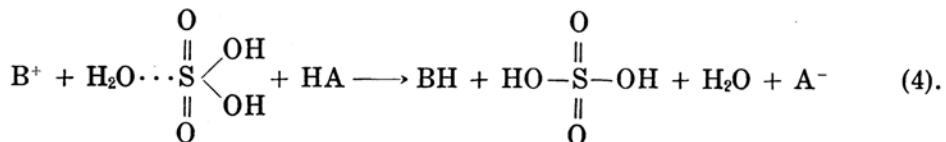
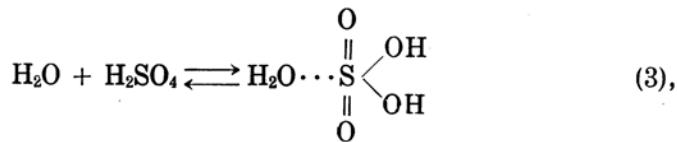
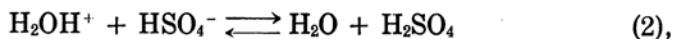
(6) Die katalytische Wirkung der  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen auf die Austauschreaktion der O-Atome des Acetons in wässriger Lösung wurde schon von M. Cohn und H.C. Urey (*J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 679 und *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 175) gefunden.

(7) J.B.M. Herbert und I. Lauder, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938), 1219; *Nature*, **142** (1938), 954.

neuerdings eine Theorie von Horiuti und Sakamoto<sup>(8)</sup> aufgestellt. Danach muss der geschwindigkeitsbestimmende Prozess bei dieser Art der säure-basen-katalytischen Reaktion derart sein, dass ein Proton von einer Brönstedschen Säure zu einem Brückensauerstoffatom des Zwischenkomplexes bzw. Quasimoleküls angehängt wird, das sich zwischen dem betreffenden Estermolekül und Wasser bildet, und zugleich ein Proton von diesem Zwischenkomplex zu einer Brönstedschen Base abgegeben wird. Das Estermolekül wird dabei durch die quantenmechanische Resonanz zwischen diesen beiden Prozessen in seine Bestandteile abgespalten. Das Reaktionsschema kann nämlich folgendermassen ausgedrückt werden:



In dieser Formel bedeutet HA und  $B^-$  resp. die Brönstedsche Säure und Base und  $R_1$  und  $R_2$  ein organisches Radikal. Aber weil die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Austauschreaktion der anorganischen Anionen ebenfalls durch  $H^-$ - und  $OH^-$ -Ionen katalysiert wird, liegt die Annahme nahe, dass diese Reaktion auch nach dem ähnlichen Mechanismus verläuft. Wir können z.B. die Austauschreaktion des Bisulfations etwa wie folgend formulieren:



Dem durch Reaktion (2) gebildete neutralen undissoziierten Säuremolekül wird bei der darauf folgenden Reaktion (3) ein Wassermolekül angelagert und ein Zwischenkomplex bzw. Quasimolekül gebildet. Diese beiden Reaktionen müssen aber sehr schnell verlaufen und folglich sich immer im Gleichgewicht halten. Beim letzten geschwindigkeitsbestimmenden Prozess (4) wird aber, ähnlich wie bei der Verseifung des Esters, ein Proton von einer Brönstedschen Säure HA an einem Hydroxylsauerstoffatom dieses Zwischenkomplexes angehängt, zugleich ein Proton von diesem letzteren zu einer Brönstedschen Base  $B^+$  abgegeben und der Zwischenkomplex wieder im Säuremolekül und Wasser abgespalten. Es ist ohne weiteres klar, dass die sämtlichen O-Atome des Säuremoleküls und folglich des betreffenden Anions durch die nacheinander folgende Zirkulation

(8) J. Horiuti und Y. Sakamoto, noch nicht veröffentlicht.

dieser drei Teilreaktionen (2) bis (4) allmählich gegen die des Wassers ausgetauscht werden.

Falls nun die Austauschreaktion der O-Atome der anorganischen Anionen wirklich nach dem oben angegebenen der Verseifung des organischen Esters ähnlichen Mechanismus stattfindet, dann kann es sehr aussichtsreich sein, die säurekatalysierte Austauschreaktion der O-Atome nicht nur in einem an schwerem Sauerstoff angereicherten Wasser, d.h. nicht nur in  $H_2O^{18}$ , sondern auch in einem an beigen Arten der schweren Isotope angereicherten Wasser, nämlich in  $D_2O^{18}$ , auszuführen und die Austauschgeschwindigkeit in beiden Fällen zu vergleichen. Aber bevor wir auf diese Frage eingehen, müssen wir noch eine andere Möglichkeit für den Mechanismus der Austauschreaktion in Erwägung ziehen. Nämlich, dass das durch die oben angegebene Reaktion (2) gebildete undissoziierte Säuremolekül reversibel in Anhydridmolekül und Wasser gespaltet wird, wie z.B.:



Wenn solch eine reversible Dissoziation des Säuremoleküls wirklich in der Lösung stattfindet, dann kann die Austauschreaktion offensichtlich auch dadurch herbeigeführt werden und diese letztere Möglichkeit können wir besonders bei den Versuchen in saurer Lösung und bei erhöhten Temperaturen nicht ausser Acht lassen. Wir haben tatsächlich bei den Versuchen in saurer Lösung mit solchen Anionen, die flüchtige Anhydridmoleküle bilden können, wie z.B. beim Versuch 9 mit Kaliumnitrat + Kalumbisulfat, beim Versuch 10 mit Natriumchlorat + Kalumbisulfat sowie beim Versuch 12 mit Natriumchlorat + Salzsäure, ein deutliches Anzeichen für die Bildung der Anhydridmoleküle der betreffenden Säuren und zugleich die ziemlich glatt verlaufende Austauschreaktion beobachten können. Aber augenblicklich ist es uns nicht möglich, zwischen diesen beiden Möglichkeiten so ohne weiteres einen Entscheid zu treffen, bis die Reaktion noch eingehender wie z.B. kinetisch untersucht wird. Jedoch allem Anschein nach möchten wir lieber annehmen, dass im allgemeinen die beiden Mechanismen gleichzeitig bzw. nebeneinander eine Rolle spielen. Diese Annahme liegt natürlich um so näher, wenn die Reaktion in saurer Lösung stattfindet. Aber auch wenn die Reaktion in alkalischer Lösung ausgeführt wird, lässt sich die Möglichkeit der Austauschreaktion durch die Anhydridbildung nicht ohne weiteres von der Hand weisen, falls die Alkalinität von der hydrolytischen Spaltung des in Rede stehenden Salzes selbst herbeigeführt wird, wie z.B. dies beim vorliegenden Versuch 4 mit Kaliumcarbonat der Fall ist.

Zum Schluss möchten wir der Nippon-Gakujutzu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

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