

53. Georg von Hevesy und László Zechmeister:
Über den intermolekularen Platzwechsel gleichartiger Atome.

(Eingegangen am 30. Dezember 1919.)

Vorliegende Untersuchung bezweckt, zur Beantwortung der Frage beizutragen, ob und wann ein Platzwechsel gleichartiger Atome innerhalb eines Moleküls, ferner zwischen benachbarten Molekülen gleicher oder verschiedener Art stattfindet. Betrachtet man z. B. ein Benzol-Molekül, so fragt es sich, ob ein C- oder ein H-Atom durch Platzwechsel mit einem anderen gleichartigen Atom von einer Stelle des Benzol-Sechsecks in eine andere gelangt, oder ob ein bestimmtes Wasserstoffatom stets an dasselbe Kohlenstoffatom gefesselt bleibt. Werden zwei benachbarte Benzol-Moleküle betrachtet, so drängt sich ferner die Frage auf, ob Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome, die ursprünglich im ersten Molekül anwesend waren, nach einer bestimmten Zeit im zweiten Molekül vorgefunden werden, oder nicht.

Ein solcher Platzwechsel könnte entweder unmittelbar dadurch hervorgerufen werden, daß die Atome, innerhalb des Moleküls schwingend, zeitweise in die Anziehungssphäre eines anderen Moleküls gelangen, oder aber indirekt, auf folgendem Wege: Dissoziiert etwa je ein Wasserstoffatom von zwei Benzol-Molekülen ab, so wird, da eine Dissoziation ein dynamischer Vorgang ist, und die abdissoziierten Teile immer wieder angelagert werden, das ursprünglich vom ersten Molekül abgespaltene Wasserstoffatom, mit einer Wahrscheinlichkeit von 50%, in das zweite Molekül gelangen und hierdurch einem Platzwechsel unterliegen. Da Dissoziations- und Wiedervereinigungsvorgänge sehr rasch verlaufen¹⁾, muß, mit Rücksicht auf die in der flüssigen Phase äußerst häufig stattfindenden molekularen Zusammenstöße, selbst die minimalste Dissoziation in kurzer Zeit zu einem solchen Austausch führen.

Während sich die Frage für das Benzol nicht experimentell entscheiden läßt, gelingt dies z. B. im Falle von Bleiverbindungen mit der Hilfe radioaktiver Methoden. Wir kennen bekanntlich verschiedene Isotope des Bleies, die sich durch radioaktive Merkmale leicht und sicher unterscheiden lassen, doch dasselbe chemische Verhalten zeigen²⁾. Stellt man zwei verschiedene Bleiverbindungen dar,

¹⁾ Vgl. dazu M. Le Blanc und K. Schick, Ph. Ch. 46, 213 [1903].

²⁾ Unsere Schlüsse sind völlig davon unabhängig, ob man Isotope, wie es von unserem Standpunkte aus betrachtet besonders bequem ist, als verschiedene Arten desselben Elements, oder aber als verschiedene Elemente betrachtet. — Vgl. z. B. F. Paneth, Ph. Ch. 91, 171 [1916]; 92, 677 [1918]. K. Fajans, Radioaktivität usw., Braunschweig 1919.

die eine aus gewöhnlichem, die andere aus radioaktivem Blei, so kommt man dadurch in die Lage, jedes Bleiatom des einen Körpers von einem beliebigen Bleiatom des anderen Körpers zu unterscheiden, da dieselben gekennzeichnet sind. Lösen wir z. B. die beiden Verbindungen auf und trennen sie nach einer bestimmten Zeit wieder von einander, so läßt sich durch eine einfache radioaktive Messung feststellen, ob noch jedes Bleiatom in derselben Molekülart sitzt, wie vor dem Versuche, oder ob ein Austausch der Atome stattgefunden hat.

Daß beim Auflösen von äquimolekularen Mengen eines inaktiven Bleichlorids und aktiven Bleinitrats und nachherigem Auskrystallisieren des letzteren, die Hälfte der aktiven, also ursprünglich in Nitrat-Molekülen vorgelegenen Bleiatome sich nunmehr im Bleichlorid befinden, konnte schon bei einer früheren Gelegenheit nachgewiesen werden¹⁾. Es genügte dazu die Feststellung, daß das ursprünglich inaktive Bleichlorid sich nach dem Versuche als radioaktiv erwies, und zwar ist es halb so aktiv geworden, wie das Nitrat vor dem Versuche war.

Dasselbe Resultat erhielten wir bei den Kombinationen: Bleinitrat (aktiv) und Bleichlorid in Pyridin, Bleiformiat (aktiv) und Plumboacetat in Wasser, ferner Plumboacetat (aktiv) und Plumbiacetat, sowie Plumbiacetat (aktiv) und Plumboacetat in Eisessig gelöst.

Demgegenüber fanden wir, daß kein Austausch der Bleiatome stattfindet, wenn das Blei in stabiler Bindung an Kohlenstoff gekettet ist. Für das Verhalten des organisch gebundenen Bleies dienten als Beispiele: Bleichlorid (aktiv) und Tetraphenylblei in Pyridin, Bleiacetat (aktiv) und Tetraphenylblei in Amylalkohol, sowie Bleinitrat (aktiv) und Diphenylbleinitrat in verdünntem Äthylalkohol gelöst.

In diesen Fällen wurde die ursprüngliche Aktivität bzw. Inaktivität der gelösten Körper durch den Versuch nicht geändert. Aus unseren Feststellungen folgt, daß kein Atomaustausch stattfindet, wenn das Blei auch nur in einer der beiden Verbindungen in nicht-dissoziierbarer Form enthalten ist. Umso weniger wird ein Austausch zu gewärtigen sein, falls diese Bindungsart des Bleies bei beiden Komponenten vorliegt und so auch im Spezialfalle der chemischen Identität der Komponenten, anders gesagt, zwischen den Molekülen desselben Körpers. Zwischen zwei Molekülen des Bleitetraphenyls wird kein Austausch der Bleiatome stattfinden. Unsere bisherigen Ergebnisse

¹⁾ G. v. Hevesy und E. Róna, Ph. Ch. 89, 303 [1915].

zeigen somit, daß ein intermolekularer Atomaustausch (zumindest in Zeiten, welche die Ausführung chemischer Operationen erfordert) an das Vorliegen einer elektrolytischen Dissoziation gebunden ist.

Ob zwei gleichartige Atome desselben Moleküls in meßbarer Zeit sich austauschen können, ist durch das vorliegende Versuchsmaterial noch nicht entschieden, obzwar es als wahrscheinlich angenommen werden kann, daß auch innerhalb eines Moleküls ähnliche Möglichkeiten für den Platzwechsel vorhanden sind, wie zwischen zwei benachbarten Molekülen. Wir beabsichtigen, durch Einführung von einem radioaktiven und einem inaktiven Bleiatom in dasselbe Molekül, aber in verschiedener Bindung, diesem Problem näher zu treten. Durch Abspaltung des einen der beiden Bleiatome und durch vergleichende radioaktive Messung der Spaltstücke des Moleküls dürfte sich ein weiteres Anwendungsgebiet für unsere Methode eröffnen.

Ein besonderes Interesse kommt, vom elektrochemischen Standpunkte aus betrachtet, der reversibelen Austauschbarkeit der im Plumbo- bzw. Plumbiacetat enthaltenen zwei- und vierwertigen Bleiatome zu, wie dies demnächst an anderer Stelle erörtert werden wird.

Die zur Ausführung dieser Untersuchung erforderlichen Mittel verdanken wir der Commissie van het van't Hoff-Fonds in Amsterdam.

Versuche.

Zur Methodik.

Die Herstellung des radioaktiven Bleies geschah folgendermaßen: An der Oberfläche einer negativ geladenen Bleifolie wurde der aktive Niederschlag eines kräftigen Radiothor-Präparates gesammelt, das aus einem Mesothor-Präparat gewonnen wurde, dessen γ -Aktivität der von 5 mg Radium entsprach. Das so aktivierte Blei haben wir in Salpetersäure gelöst und das erhaltene Nitrat in die jeweils benötigte Verbindung, z. B. Chlorid, Formiat, Acetat, umgewandelt. Auf diese Art wurden Salze gewonnen, die mit dem Bleiisotop Th B radioaktiv indiziert waren¹⁾.

Die Aktivitätsmessung erfolgte in der üblichen Weise, mit Hilfe eines α -Elektroskops. Die zu untersuchende Substanz breiteten wir auf einer Metallunterlage aus und verglichen ihre Aktivität mit der Aktivität einer Kontrollsubstanz von gleichem Gewicht und nämlicher Oberflächenbeschaffenheit. Auf die letztere mußte ein besonderes Gewicht gelegt werden, da die Intensität der aus einem Präparate

¹⁾ G. v. Hevesy und F. Paneth, Z. a. Ch. 82, 323 [1913].

ausgehenden Strahlung auch von der Beschaffenheit der Oberfläche desselben abhängt.

1. Bleinitrat (aktiv) und Bleichlorid in Pyridin.

0.76 g Chlorid und 0.90 g Nitrat wurden in 100 g siedendem Pyridin klar gelöst und die Lösung eine Viertelstunde lang heiß gehalten. Das beim Erkalten auskrystallisierte Bleichlorid haben wir abgesaugt, mit wenig kaltem Pyridin gewaschen und nachdem das Lösungsmittel mit Äther entfernt worden, im Vakuum getrocknet. Das Präparat war völlig nitratfrei. Als Kontrollsubstanz diente ein aus demselben ursprünglichen Bleinitrat gewonnenes Chlorid.

Messung: Je 0.268 g Sbst. bewirkten folgende Ionisationen: Versuch: 2.76 Skalenteile in der Minute (Ber. für den vollständigen Austausch $\frac{1}{2} \cdot 5.64 = 2.82$ Skal./min.), Kontrolle: 5.64 Skal./min.

2. Bleiformiat (aktiv) und Bleiacetat in Wasser.

3.00 g Bleiformiat und 3.83 g Bleizucker (Kahlbaum) wurden in 25 ccm heißem Wasser gelöst. Nachdem die Lösung eine Viertelstunde lang in der Wärme aufbewahrt worden war, krystallisierte beim Abkühlen das schwerlösliche Bleiformiat größtenteils aus; es wurde abgepreßt, durch Waschen mit Alkohol von Spuren anhaftenden Acetats befreit und im Vakuum getrocknet. Zur Kontrolle verwendeten wir eine Probe des aktiven Bleiformiats.

Messung mit je 0.604 g Sbst.: Versuch: 32.26 Skal./min. (Ber. für vollständigen Austausch: 32.43 Skal./min.) Kontrolle: 64.86 Skal./min.

Bei einem anderen, orientierenden Versuch verwendeten wir zur Kontrolle das Substanzgemisch, das nach Eindampfen der Mutterlauge des ausgefallenen Formiats zurückblieb. Die Genauigkeit des Versuchs genügte, um die gleichmäßige Verteilung der Aktivität zwischen Formiat und Acetat festzustellen. Angewandt wurden beim Versuch 1.00 g Formiat und 1.30 g Acetat, in 20 ccm Wasser gelöst.

Messung mit je 0.134 g Sbst.: Versuch: 22.38 Skal./min. Kontrolle: 20.61 Skal./min.

3. Plumboacetat (aktiv) und Plumbiacetat in Eisessig.

1.60 g Plumboacetat wurden in wenig Eisessig gelöst und zu 50 ccm heißem Eisessig gegossen, der 2.20 g krystallisiertes Plumbiacetat¹⁾ aufgelöst enthielt. Die durch Filtration geklärte Lösung haben

¹⁾ A. Hutchinson und W. Pollard, Soc. 63, 1136 [1893]; 69, 212 [1896]. Vgl. auch A. Colson, C. r. 136, 676, 891, 1666 [1903].

wir 10 Minuten lang auf 80° gehalten, dann mit Wasser auf das vierfache Volumen verdünnt und aufgekocht. Gemessen wurde das ausgefallene Bleisuperoxyd, das vorher mit essigsäure-haltigem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Zur Kontrolle diente das als Abdampfrückstand von einem aliquoten Teile des Filtrates erhaltene Substanzgemisch.

Messung mit je 0.136 g Sbst.: Versuch: 20.00 Skal./min. Kontrolle: 21.95 Skal./min.

4. Plumbiacetat (aktiv) und Plumboacetat in Eisessig.

Das aktive Plumbiacetat haben wir durch Eintragen eines aktiven, durch Oxydation des Bleioxyds¹⁾ gewonnenen Mennige-Präparates in Eisessig bereitet. Ein Teil des schön krystallisierten Acetats wurde zur Kontrolle aufgehoben.

1.72 g Plumbiacetat und 1.48 g Plumboacetat (Kahlbaum) lösten sich in 15 g heißem Eisessig fast völlig klar auf. Das nach einiger Zeit beim Erkalten der Lösung auskrystallisierte Plumbisalz haben wir mit kaltem Eisessig gewaschen, stark abgepreßt und im luftverdünnten Raume getrocknet.

Messung mit je 0.400 g Sbst.: Versuch: 1.29 Skal./min. (Ber. für den Fall des vollständigen Anstausches: 1.43 Skal./min.). Kontrolle: 2.86 Skal./min.

5. Bleichlorid (aktiv) und Tetraphenylblei in Pyridin.

Tetraphenylblei, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, konnte nach der Vorschrift von P. Pfeiffer und P. Truskier²⁾ leicht gewonnen werden. Die Verbindung läßt sich aus heißem Pyridin oder Amylalkohol gut umkrystallisieren.

1.70 g Bleitetraphenyl und dann 0.92 g Bleichlorid wurden in 95 ccm Pyridin bei Wasserbad-Temperatur gelöst und nach viertelstündigem Erwärmen auf etwa 35° abgekühlt. Es krystallisierte ein Gemisch der beiden Körper aus, dem das Bleichlorid durch Auskochen mit Wasser entzogen wurde. Das Bleichlorid zeigte dieselbe Aktivität, wie vor dem Versuche.

Messung mit je 0.180 g Sbst.: Bleichlorid vor dem Versuche: 7.39 Skal./min., Bleichlorid nach dem Versuche: 7.32 Skal./min.

6. Plumboacetat (aktiv) und Tetraphenylblei in Amylalkohol.

Wir haben 0.70 g Acetat, sodann 1.00 g Tetraphenylverbindung in 70 ccm heißem Amylalkohol gelöst und die Lösung 15 Minuten

¹⁾ L. Vanino, Präparative Chemie I, 488 [1913].

²⁾ B. 37, 1125 [1904]; vgl. K. A. Hofmann und V. Wölfl, B. 40, 2428 [1907].

lang in der Nähe ihrer Siedetemperatur gehalten. Beim Abkühlen setzte allmählich eine Krystallisation von Bleitetraphenyl ein, die sich über Nacht vervollständigte. Das abgesaugte Produkt wurde nacheinander mit Amylalkohol, Äthylalkohol und heißem Wasser gründlich ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das Präparat erwies sich als völlig inaktiv, während eine zur Kontrolle aufbewahrte Probe des Bleiacetats stark aktiv war.

Messung mit je 0.800 g Sbst.: Tetraphenylblei nach dem Versuch: < 0.02 Skal./min., Bleiacetat (Kontrollsubstanz): 180.0 Skal./min.

7. Bleinitrat (aktiv) und Diphenylbleinitrat in verdünntem Äthylalkohol.

Das mit 2 Molekülen Wasser krystallisierende Diphenylbleinitrat, $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$, haben wir nach A. Polis¹⁾ durch Eintragen von Bleitetraphenyl in Salpetersäure bereitet.

1.00 g Bleinitrat und 1.59 g der Diphenylverbindung lösten sich in 30 ccm 48-proz. heißem Alkohol bei Gegenwart von zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure klar auf. Nachdem innerhalb einer halben Stunde keine Abscheidung erfolgte, dampften wir die Lösung am Wasserbade fast zur Trockne ein und nahmen das Krystallgemisch mit 30 ccm 95-proz. heißem Alkohol auf, der beim mäßigen Abkühlen Bleinitrat ausschied. Letzteres wurde sechsmal mit absolutem Alkohol ausgekocht und im Vakuum getrocknet. Als Kontrollsubstanz diente eine Probe des ursprünglichen Bleinitrates.

Messung mit je 0.355 g Sbst.: Bleinitrat vor dem Versuch: 5.55 Skal./min., Bleinitrat nach dem Versuch: 5.80 Skal./min.

Zusammenfassung.

1. Es wird festgestellt, daß organisch gebundene Bleiatome einem intermolekularen Platzwechsel in homogener Phase nicht unterliegen.
2. Ein solcher Platzwechsel findet in einem, der Wahrscheinlichkeitsrechnung entsprechendem Maße statt, wenn die Bleiatome abdissoziierbar sind.
3. Zur Erlangung dieser Resultate dienten radioaktive Indicator Methoden.

Budapest, Tierärztliche Hochschule, Laboratorium von Prof. Dr. Gróh. Dezember 1919.

¹⁾ B. 20, 717 [1887]. Diese Angabe wurde von Pfeiffer und Truskier l. c. bestätigt. — Interessant ist die bereits von Polis gemachte Beobachtung, daß die Bildung des Diphenylbleinitrats durch Auftreten dunkler Substanzen gestört wird, falls sich die heiße konz. Salpetersäure etwas unter ihren Siedepunkt abkühlt. Es vermag also nur die siedende Säure den glatten Durchlauf aller Zwischenstufen zu bewirken, während sonst die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt.