

2. *Herstellung des  $^{203}\text{HgBr}_2$* : Das aus Harwell/England bezogene Metall-Metalloxyd-Gemisch wurde mit einem Gemisch aus Brom und Bromwasserstoff umgesetzt und das erhaltene  $\text{HgBr}_2$  über Calciumhydrid getrocknet. Die Aufarbeitung des Präparates und die Kontrolle der radiochemischen Reinheit sind bereits mitgeteilt worden<sup>18)</sup>.

3. *Ausführung der Umsetzungen  $R\text{-Hg-R}' + ^{203}\text{HgBr}_2$* : Die wie oben beschrieben dargestellten unsymmetrischen Verbindungen wurden sofort mit festem  $^{203}\text{HgBr}_2$  im Molverhältnis 1:1 versetzt. Nach der Umsetzung wurden die Reaktionsprodukte chromatographisch<sup>15)</sup> isoliert und deren Gehalt an  $^{203}\text{Hg}$  mit einem Szintillationszähler bestimmt.

<sup>18)</sup> K. BRODERSEN und G. RAUSCHER, Chem. Ber. **92**, 1157 [1959].

MANFRED EIGEN und PAUL MATTHIES

## Über Kinetik und Mechanismus der Primärreaktionen der Zersetzung von Chinon in alkalischer Lösung

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

(Eingegangen am 16. Mai 1961)

Die Zersetzung von *p*-Benzochinon in alkalischer Lösung zu den sog. „Synthese“-Huminsäuren wurde in einer Strömungsanordnung untersucht. Der Verlauf der ersten Reaktionsschritte konnte an Hand der Bildung von *p*-Benzo-semichinon spektralphotometrisch verfolgt werden. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus sieht im ersten Schritt eine Reaktion zwischen Chinon und  $\text{OH}^\ominus$  vor, die zu Hydroxy-hydrochinon führt. Unter den Versuchsbedingungen ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion den Konzentrationen an Chinon und  $\text{OH}^\ominus$  proportional und wird nach einer Anlaufperiode zeitbestimmend für die Bildung von *p*-Benzo-semichinon und anderen Folgeprodukten. Für die Geschwindigkeitskonstante wurde der Wert  $2.3 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  bei  $22^\circ$  und der Ionenstärke  $0.1 \text{ Mol/l}$  gefunden. Auf die Bildung des Hydroxy-hydrochinons folgen Redoxreaktionen, bei denen neben *p*-Benzo-semichinon noch Hydroxy-*p*-benzochinon und Hydroxy-*p*-benzo-semichinon gebildet werden.

*p*-Benzochinon ist in alkalischer Lösung nicht stabil. Der Verlauf der Zersetzung ist bisher noch wenig geklärt. Schon 1883 konnte O. HESSE<sup>1)</sup> aus schwach alkalischer Lösung (wäßrige Lösung von Natriumacetat) Hydrochinon isolieren. Für das Auftreten von Hydroxy-*p*-benzochinon erhielt A. E. CAMERON<sup>2)</sup> 1938 aus potentiometrischen Messungen Anhaltspunkte, jedoch wurde der schlüssige Beweis erst von W. FLAIG und J. C. SALFELD<sup>3)</sup> durch die Isolierung von Hydroxy-*p*-benzochinon geliefert, das sich bei der Autoxydation von Hydrochinon in Natriumhydrogencarbonatlösung gebildet hatte. Obschon das Ausgangsmaterial dieser Reaktion Hydrochinon war, konnte sich Hydroxy-*p*-benzochinon nur aus dem intermediär entstandenen Chinon gebildet haben. Als Endprodukte der Einwirkung von Alkali

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **220**, 367 [1883].

<sup>2)</sup> J. physic. Chem. **42**, 1217 [1938].

<sup>3)</sup> Naturwissenschaften **47**, 516 [1960].

auf Chinon, gleichgültig ob sie in Gegenwart oder unter Ausschluß von  $O_2$  erfolgt, findet man in erster Linie sog. „Synthese“-Huminsäuren. Daneben kann man Verbindungen wie Kohlendioxyd, Essigsäure und Oxalsäure (durch Ringöffnungsreaktionen entstanden) nachweisen.

Ähnliche Synthese-Huminsäuren entstehen auch bei der Oxydation verschiedener Mono-, Di- und Polyphenole. Wegen der Beziehungen der Endprodukte zu den natürlichen Huminsäuren haben diese Zersetzungsreaktionen das Interesse vieler Biochemiker gefunden. Die Untersuchungen haben indessen nur zu Teilerfolgen geführt, einerseits weil der Reaktionsablauf offensichtlich sehr verwickelt ist, andererseits weil man durchweg den Endprodukten größere Aufmerksamkeit schenkte als den ersten (relativ schnell gebildeten) Zwischenstufen.

Bei der reversiblen Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen tritt als Zwischenprodukt ein radikalisches Semichinon auf. Dieses Radikal kann in Form seines Anions verhältnismäßig stabil sein, so daß es bei hinreichend hohen pH-Werten in merklicher Menge im Gleichgewicht mit Chinon und Hydrochinon existiert.

Das Disproportionierungsgleichgewicht des *p*-Benzo-semichinons in alkalischer Lösung:



ist kürzlich von uns (gemeinsam mit H. DIEBLER)<sup>4)</sup> ausführlicher untersucht worden<sup>5)</sup>. Für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[Q^{\ominus}]^2}{[Q][Q^{2\ominus}]}$$

ergab sich der Wert 4.7 bei 22° und der Ionenstärke 0.1 Mol/l. Da das System in alkalischer Lösung äußerst instabil ist, mußten die Messungen innerhalb  $1/100$  sec nach Bildung des Semichinons (im Strömungsrohr) ausgeführt werden. Für die Geschwindigkeitskonstanten fanden wir mit Hilfe von Relaxationsmessungen die Werte<sup>4)</sup>

$$k_1 = 7 \cdot 10^7 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 2.6 \cdot 10^8 \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

bei 11° und der Ionenstärke 0.1 Mol/l.

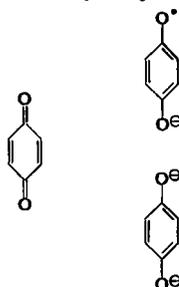
Die Reaktionen ließen sich im Zeitbereich von  $10^{-3}$ – $10^{-6}$  sec spektralphotometrisch verfolgen, da das *p*-Benzo-semichinon-Anion sich durch eine sehr charakteristische, scharfe Doppelbande bei 400 bis 430 m $\mu$  auszeichnet. Abbild. 1 zeigt das im Strömungsrohr aufgenommene Spektrum des Radikalions im Wellenlängenbereich von 380 bis 500 m $\mu$ .

4) H. DIEBLER, M. EIGEN und P. MATTHIES, Z. Naturforsch. 16 b, 629 [1961].

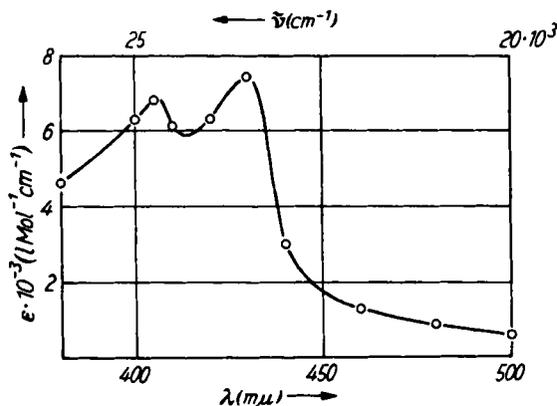
5) Es bedeuten:  $Q^{\ominus}$  *p*-Benzo-semichinon-Anion

Q *p*-Benzochinon

$Q^{2\ominus}$  Hydrochinon, zweifach ionisiert



Da nun bei der Zersetzung von Chinon in alkalischer Lösung, wie bereits erwähnt, Hydrochinon gebildet wird, muß daneben auch das Semichinon (als Anion) auftreten.  $Q^{\ominus}$  ließ sich in der Tat auf Grund seines charakteristischen Absorptionsspektrums nach-



Abbild. 1. Absorptionsspektrum des *p*-Benzo-semichinon-Anions ( $10^{-2}$  sec nach seiner Bildung aus Chinon und Hydrochinon im Strömungsrohr aufgenommen)

weisen. Es bot sich damit die Möglichkeit, auch den Ablauf der Zersetzung von Chinon an Hand der Bildung von  $Q^{\ominus}$  in der Strömungsanordnung zu verfolgen. Über diese Untersuchungen soll in der vorliegenden Arbeit ausführlicher berichtet werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bei der nach dem Prinzip von H. HARTRIDGE und F. J. W. ROUGHTON<sup>6)</sup> arbeitenden Strömungsanordnung (ausführlichere Beschreibung s. l. c.<sup>7)</sup>) läßt man zwei Lösungen, welche die Reaktionspartner enthalten, in einer Mischkammer zusammenfließen, wo sie sich in etwa 1 Millisekunde mischen. Das Reaktionsgemisch fließt dann durch ein angesetztes Rohr (Beobachtungsrohr) ab. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit ist der Abstand von der Mischkammer ein unmittelbares Maß für die Reaktionszeit. Im Verlauf eines Experiments wird stufenweise eine Anzahl von Strömungsgeschwindigkeiten durchlaufen. Während jeder Stufe kann ein vollständiges Absorptionsspektrum im Bereich von 300 bis 650 m $\mu$  in weniger als 0.6 sec aufgenommen werden. Es lassen sich mit dieser Anordnung Reaktionszeiten von 2 bis 120 msec erfassen.

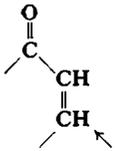
**Bereitung der Lösungen:** Folgende Substanzen wurden verwendet: *p*-Benzochinon; das Handelsprodukt (f. analyt. Zwecke, Dr. Th. Schuchardt, München) wurde durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt. Natriumhydroxyd in Plättchen-Form (p. A., E. Merck, Darmstadt). Die Lösungen wurden jeweils kurzfristig vor dem Experiment mit bidestilliertem Wasser angesetzt. Die Chinonlösungen wurden zur Vermeidung von Zersetzungsvorgängen mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Alle Lösungen wurden vor dem Experiment mit Stickstoff (rein, Farbwerke Hoechst) gesättigt, der in einer Waschflaschenanordnung mit konz. Schwefelsäure, alkalischer Pyrogallol-Lösung (10 g Pyrogallol + 45 g Kaliumhydroxyd auf 150 ccm Wasser) und dest. Wasser gereinigt worden war.

<sup>6)</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 104, 376 [1923].

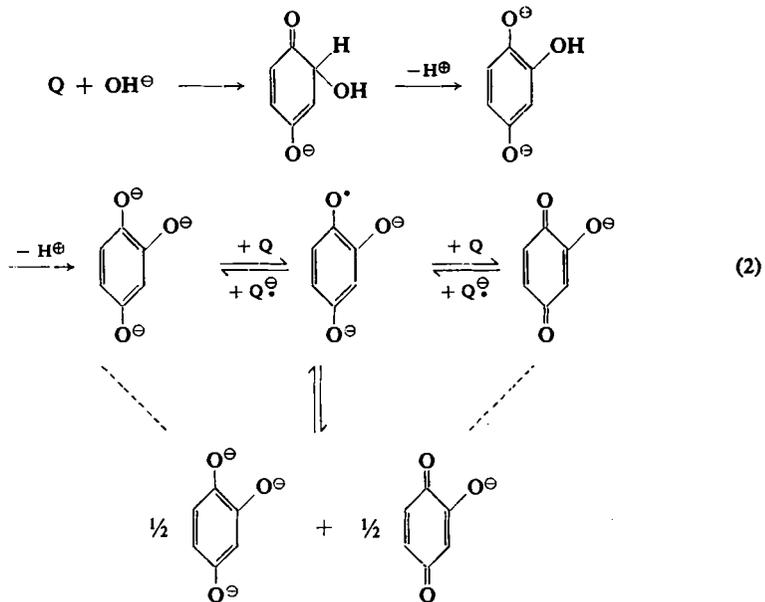
<sup>7)</sup> P. MATTHIES, Dissertat. Univ. Göttingen 1961; G. v. BÜNAU, L. DE MAEYER und P. MATTHIES, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 14 [1960].

## VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die ersten Reaktionsschritte der Einwirkung von Alkali auf Chinon unter Ausschluß von  $O_2$  lassen sich mit der Strömungsapparatur an Hand der Bildung von  $Q^{\ominus}$  bis zu relativ hohen Ausgangskonzentrationen von  $Q$  ( $10^{-2}$  Mol/l) und  $OH^{\ominus}$  (0.1 Mol/l) bequem verfolgen.



Als erster Reaktionsschritt kommt natürlich nur die direkte Reaktion von  $OH^{\ominus}$  mit  $Q$  in Frage. Die Reaktionsfähigkeit von  $Q$  ist unter anderem durch das Vorliegen der Atomgruppierung einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung gekennzeichnet. Der Angriff nucleophiler Agenzien erfolgt leicht an der bezeichneten Stelle; das Primäraddukt stabilisiert sich rasch unter Abspaltung eines Protons zu einem Derivat des Hydrochinons, das Folgereaktionen (z. B. Oxydationen) unterliegen kann. Unter Berücksichtigung radikalischer Zwischenprodukte bietet sich für die Reaktion von  $Q$  mit  $OH^{\ominus}$  folgendes Schema an:



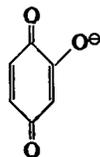
Die ersten beiden Schritte der Reaktion zwischen  $Q$  und  $OH^{\ominus}$  lassen sich formal als Ersatz eines H durch OH am Kohlenstoffring beschreiben. Es folgen eine protolytische Reaktion und Elektronenübergänge. Nach dem in der Einleitung Gesagten ist die Zersetzung von  $Q$  in alkalischer Lösung mit der Bildung der im Schema berücksichtigten Molekülsorten nicht abgeschlossen, jedoch können bei kurzen Reaktionszeiten alle Folgereaktionen vernachlässigt werden.

Bei der im Experiment angewandten hohen Konzentration an  $OH^{\ominus}$ -Ionen (0.1 Mol/l) sind *p*-Benzo-semichinon, Hydroxy-*p*-benzochinon und wahrscheinlich auch Hydroxy-*p*-benzosemichinon vollständig ionisiert; Hydroxy-hydrochinon dürfte weitgehend ionisiert sein, und die  $OH^{\ominus}$ -Konzentration kann im untersuchten Zeitbereich der Zersetzung als konstant angesehen werden.

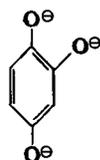
Das Disproportionierungsgleichgewicht (1) von  $Q^{\ominus}$  ist im Schema nicht berücksichtigt worden, da der Verlauf der Zersetzung in einem Gebiet verfolgt wurde, in dem  $[Q^{\ominus}] \ll [Q]$  und daher die Disproportionierung weitgehend zurückgedrängt ist.

Einer besseren Übersichtlichkeit halber führen wir hier noch die folgenden Abkürzungen ein:

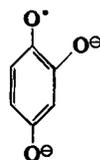
$R^{\ominus}$  Hydroxy-*p*-benzochinon-Anion



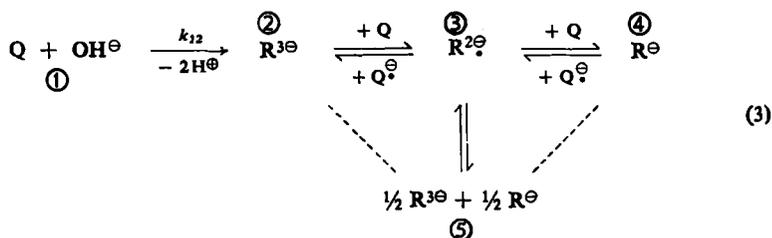
$R^{3\ominus}$  Hydroxy-hydrochinon, vollständig ionisiert



$R^{2\ominus}$  Hydroxy-*p*-benzo-semichinon, vollständig ionisiert



Indem man die beiden auf den ersten Schritt folgenden protolytischen Reaktionen mit diesem zusammenfaßt, nimmt das Schema folgende einfachere Gestalt an:



Daß bei der alkalischen Zersetzung von  $Q$  außer  $Q^{\ominus}$  noch weitere Radikale auftreten (hier  $R^{2\ominus}$ ), haben bereits B. VENKATARAMAN und G. K. FRAENKEL<sup>8)</sup> mit Hilfe von Messungen der paramagnetischen Resonanz festgestellt. Sie beobachteten neben dem Resonanzspektrum von  $Q^{\ominus}$  noch eine Anzahl zusätzlicher Linien, deren zeitlicher Intensitätsverlauf von dem des  $Q^{\ominus}$ -Spektrums abweicht.

Es sei nun eine Beziehung für die Bildungsgeschwindigkeit von  $Q^{\ominus}$  aus diesem Schema abgeleitet, die dann mit dem experimentell ermittelten Verlauf verglichen werden kann.

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 2707 [1955].

Die Summe aller Reaktionsprodukte, die drei O-Atome im Molekül enthalten, wird mit einer Geschwindigkeit gebildet, die durch

$$\frac{d}{dt} \{ [R^{3\ominus}] + [R^{2\ominus}] + [R^{\ominus}] \} = k_{12}[Q][OH^{\ominus}] \quad (4)$$

gegeben ist. Mit

$$\delta[Q] + \delta[Q^{\ominus}] + \delta[R^{3\ominus}] + \delta[R^{2\ominus}] + \delta[R^{\ominus}] = 0 \quad (5)$$

folgt

$$\frac{d[Q^{\ominus}]}{dt} = \frac{k_{12}[Q][OH^{\ominus}]}{-\frac{\delta[Q]}{\delta[Q^{\ominus}]} - 1} \quad (6)$$

Abgesehen von einer kurzen Anlaufperiode der Reaktion kann man die Gleichgewichte  $2 \rightleftharpoons 3$ ,  $3 \rightleftharpoons 4$  und  $3 \rightleftharpoons 5$  als eingestellt ansehen. Dann gilt

$$\frac{[R^{3\ominus}][Q]}{[R^{2\ominus}][Q^{\ominus}]} = K_{23} \quad (7a); \quad \frac{[R^{2\ominus}][Q]}{[R^{\ominus}][Q^{\ominus}]} = K_{34} \quad (7b)$$

Die Konstanz von  $[R^{2\ominus}]^2/[R^{3\ominus}][R^{\ominus}]$  kommt bereits in (7a) und (7b) zum Ausdruck.

Weiterhin existiert eine Beziehung, die ausdrückt, daß die miteinander im Gleichgewicht befindlichen Molekülsorten  $R^{2\ominus}$  und  $R^{\ominus}$  parallel zu  $Q^{\ominus}$  entstehen.

Sie lautet

$$[Q^{\ominus}] = [R^{2\ominus}] + 2[R^{\ominus}] \quad (8)$$

Mit Hilfe der vier Gleichungen (5), (7a), (7b) und (8) läßt sich der Ausdruck  $\delta[Q]/\delta[Q^{\ominus}]$  in (6) berechnen.

Aus der bereits genannten Beziehung  $[Q] \gg [Q^{\ominus}]$  folgt  $[Q] \gg [R^{\ominus}]$ ,  $[R^{2\ominus}]$ . Da Q ein höheres Oxydationspotential als  $R^{\ominus}$  besitzt und in großem Überschuß vorhanden ist, liegt das Gleichgewicht  $2 \rightleftharpoons 3$  praktisch ganz auf der rechten Seite; d. h. es gilt  $[R^{3\ominus}] \ll [Q^{\ominus}]$ .

Mit diesen Vereinfachungen liefert die Rechnung:

$$-\frac{\delta[Q]}{\delta[Q^{\ominus}]} = 2 - \frac{[R^{\ominus}]}{[Q^{\ominus}]} \left( 1 - \frac{[R^{2\ominus}]}{[Q^{\ominus}]} \right)$$

und (6) geht über in

$$\frac{d[Q^{\ominus}]}{dt} = \frac{k_{12}[Q][OH^{\ominus}]}{1 - \frac{[R^{\ominus}]}{[Q^{\ominus}]} \left( 1 - \frac{[R^{2\ominus}]}{[Q^{\ominus}]} \right)} \quad (9)$$

Durch diesen Ausdruck ist also die Geschwindigkeit gegeben, mit der  $Q^{\ominus}$  gebildet wird, nachdem sich die Gleichgewichte  $2 \rightleftharpoons 3$ ,  $3 \rightleftharpoons 4$  und  $3 \rightleftharpoons 5$  eingestellt haben, jedoch bevor der Überschuß an Q zu weit abgebaut ist.

Wir betrachten jetzt 2 Grenzfälle:

1. Die Besetzung der Zustände 4 und 5 im Schema (3) ist zu vernachlässigen, d. h.  $[Q^{\ominus}] = [R^{2\ominus}] \gg [R^{\ominus}]$ .

Gl. (9) wird zu

$$\frac{d[Q^{\ominus}]}{dt} = k_{12}[Q][OH^{\ominus}] \quad (10)$$

2. Die Besetzung des Zustands ③ ist zu vernachlässigen, d. h.  $[Q^{\ominus}] = 2[R^{\ominus}] \gg [R^{2\ominus}]$

Gl. (9) wird zu 
$$\frac{d[Q^{\ominus}]}{dt} = 2 k_{12}[Q][OH^{\ominus}] \quad (11)$$

Die Beziehungen (10) und (11) lassen sich auch direkt aus (4) ableiten. Grenzfall 2. wird durch einen Überschuß an Q begünstigt.

Bei der spektrometrischen Verfolgung des Reaktionsablaufs ist im allgemeinen Fall die Lichtabsorption von Q,  $Q^{\ominus}$ ,  $R^{2\ominus}$  und  $R^{\ominus}$  zu berücksichtigen. Der Anteil von Q ist unter den experimentellen Bedingungen konstant und bekannt. Die Absorptionsspektren von  $Q^{\ominus}$  und  $R^{\ominus}$  sind bekannt, nicht dagegen das von  $R^{2\ominus}$ . Daher ist der Grenzfall 2. für eine spektrometrische Untersuchung besonders geeignet, wenn er sich verwirklichen läßt. Das ist nun in der Tat der Fall.

Wir haben den Reaktionsablauf durch Messung der Extinktion bei den Wellenlängen 430 m $\mu$  und 488 m $\mu$  verfolgt, bei denen Absorptionsmaxima von  $Q^{\ominus}$  bzw.  $R^{\ominus}$  liegen. Die so gemessenen Extinktionen  $^{430}D$  und  $^{488}D$  setzen sich im allgemeinen Fall additiv aus den Anteilen von Q,  $Q^{\ominus}$ ,  $R^{2\ominus}$  und  $R^{\ominus}$  zusammen. Nach Subtraktion des konstanten Anteils von Q (errechnet mit  $\epsilon_{430} = 22 / \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $\epsilon_{488} = 2.5 / \text{Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) erhält man die Größen  $^{430}D_{-}$  und  $^{488}D_{-}$ .

Die Extinktionskoeffizienten von  $Q^{\ominus}$  und  $R^{\ominus}$  haben folgende Werte in  $l \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ :

	$Q^{\ominus}$	$R^{\ominus}$
430 m $\mu$	$7.4 \cdot 10^3$	$2.4 \cdot 10^3$
488 m $\mu$	$0.7 \cdot 10^3$	$3.2 \cdot 10^3$

Die Daten von  $R^{\ominus}$  sind den Angaben von W. FLAIG und J. C. SALFELD<sup>3)</sup> entnommen, diejenigen von  $Q^{\ominus}$  unseren (bereits zitierten<sup>4)</sup>) Untersuchungen.

Mit diesen Werten berechnet man für den Grenzfall 2.

$$V \equiv ^{430}D_{-}/^{488}D_{-} = 3.7$$

Wie die Tab. auf S. 3316 zeigt, beobachtet man tatsächlich unter bestimmten Bedingungen dieses Extinktionsverhältnis.

In Abbild. 2 ist der zeitliche Verlauf von  $^{430}D_{-}$  und  $^{488}D_{-}$  aufgetragen. In Einklang mit (11) erreicht die zeitliche Änderung der Extinktionswerte nach einer Anlaufperiode einen konstanten Wert. Daraus daß der beobachtete  $V$ -Wert (Mittelwert 3.72) mit dem berechneten übereinstimmt und  $dD_{-}/dt$  nach dem Anlaufvorgang konstant wird, ist zu schließen, daß Gl. (11) unter den Versuchsbedingungen gültig ist.

Die Extinktionsgrößen  $^{430}D_{-}$  und  $^{488}D_{-}$  können mit Hilfe der in Abbild. 2 eingezeichneten Punkte A und B in die Konzentrationen von  $Q^{\ominus}$  und  $R^{\ominus}$  umgerechnet werden. Dabei entspricht A der Konzentration  $[Q^{\ominus}] = 10^{-4} \text{ Mol/l}$  und B der Konzentration  $[R^{\ominus}] = 10^{-4} \text{ Mol/l}$ .

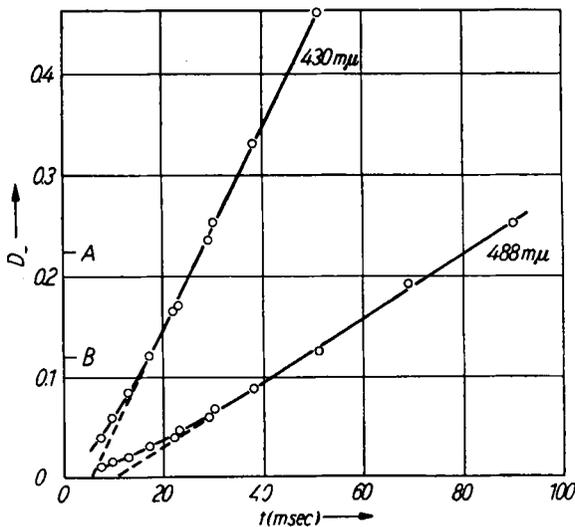
Für den linearen Bereich errechnet sich die Bildungsgeschwindigkeit von  $Q^{\ominus}$  zu

$$d[Q^{\ominus}]/dt = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$I, I_0$  optische Durchlässigkeit der Lösung in willkürlichen Einheiten ( $I_0$  entspr. 100%);  $D_-$  und  $V$  s. Text

$t$ [msec]	430 $m\mu$		488 $m\mu$		$V$
	$I$	$D_-$	$I$	$D_-$	
7.3	7.2	0.040	8.65	0.011	3.64
9.6	6.9	0.059	8.55	0.016	3.69
12.7	6.5	0.084	8.45	0.021	4.00
17	6.0	0.119	8.25	0.032	3.72
23	5.35	0.169	7.95	0.048	3.52
30	4.4	0.253	7.6	0.068	3.72
22	5.4	0.165	8.1	0.040	4.13
29	4.6	0.235	7.75	0.059	3.99
38	3.7	0.329	7.25	0.088	3.74
51	2.75	0.458	6.65	0.126	3.64
69	1.7	0.670	5.7	0.192	3.5
90	1.2	0.820	5.0	0.250	3.3

$I_0 = 9.0$ ;  $T = 22-23^\circ$ ;  
 $[Q] = 0.01 \text{ Mol/l}$ ;  $[\text{OH}^\ominus] = 0.1 \text{ Mol/l}$



Abbild. 2. Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei der Zersetzung von Chinon in alkalischer Lösung

und daraus die Geschwindigkeitskonstante der Substitution von H durch OH in Chinon zu

$$k_{12} = (2.3 \pm 0.2) \text{ l Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

bei  $22^\circ$  und der Ionenstärke  $0.1 \text{ Mol/l}$ .

Die Geschwindigkeit der Substitution ist den Konzentrationen an Q und  $\text{OH}^\ominus$  proportional und ist nach einer Anlaufperiode zeitbestimmend für die Bildung von  $\text{Q}^\ominus$ ,  $\text{R}^{2\ominus}$  und  $\text{R}^\ominus$ .

Die Reaktion ist auch bei veränderten Ausgangskonzentrationen von Q und  $\text{OH}^\ominus$  untersucht worden. Eine wesentliche Erhöhung von [Q] hätte zu einer zu starken Erhöhung der konstanten „Untergrund“-Absorption geführt; eine Erhöhung von  $[\text{OH}^\ominus]$  zu Komplikationen durch die erhöhte Ionenstärke. Daher sind nur Messungen bei geringeren Konzentrationen an Q und  $\text{OH}^\ominus$  ausgeführt worden, und zwar bei

$$\begin{aligned} & [\text{Q}] = 0.01 \text{ Mol/l, } [\text{OH}^\ominus] = 0.05 \text{ und } 0.025 \text{ Mol/l} \\ \text{ sowie bei } & [\text{OH}^\ominus] = 0.1 \text{ Mol/l, } [\text{Q}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ und } 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.} \end{aligned}$$

Fast durchweg ergaben sich dabei Abweichungen von dem Wert  $V = 3.7$ , und zwar immer nach höheren Werten hin. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß  $\text{R}^{2\ominus}$  unter diesen Bedingungen in merklichen Konzentrationen auftritt, so daß nur noch qualitative Schlüsse gezogen werden können.

Das oben angegebene Reaktionsschema (2) ist für den anfänglichen Reaktionsverlauf bei der alkalischen Zersetzung von *p*-Benzochinon maßgebend. Weitere Reaktionsschritte, bei denen Ringspaltungen und Polymerisationen bis zu den huminsäureähnlichen Verbindungen hin erfolgen, werden erst nach Ablauf einiger Minuten (abhängig vom pH-Wert) dominierend. Unter solchen Folgeschritten sind Dimerisationen (unter Beteiligung der nach dem oben angegebenen Schema gebildeten Hydroxychinone) mit Hilfe von Messungen der paramagnetischen Resonanz<sup>9)</sup> nachgewiesen worden.

<sup>9)</sup> D. H. ANDERSON, P. J. FRANK und H. S. GUTOWSKY, J. chem. Physics 32, 196 [1960].

## PHILLIP SKELL und HARALD SUHR\*)

### Untersuchungen an wässrigen Formaldehydlösungen\*\*)

Aus dem Department of Chemistry, Pennsylvania State University,  
University Park, Pennsylvania  
(Eingegangen am 2. Juni 1961)

Die kernmagnetische Resonanz von Formaldehydlösungen in schwerem Wasser wurde gemessen. Aus den Spektren ergibt sich die Konzentration von monomeren Formaldehyd und von End- und Mittelgruppen in den polymeren Molekülen. Die Gleichgewichtskonstanten für die Polymerisation der niedrigen Kettenglieder wurden näherungsweise berechnet.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von wässrigen Formaldehydlösungen sind vielfach untersucht worden. Nach verschiedenen Methoden wurde übereinstimmend

\*) Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Tübingen, Wilhelmstr. 33.

\*\*) Vorgetragen auf der Jahresversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Stuttgart, 27. April 1960.