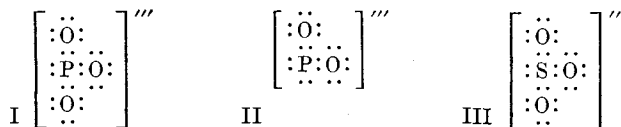


128. Die Konstitution der phosphorigen Säure, unterphosphorigen Säure und schwefligen Säure

von G. Schwarzenbach.

(25. VIII. 36.)

Die Frage nach der Konstitution der im Titel genannten Säuren ist ein reines Aciditätsproblem. Über die Konstitution der Ionen PO_3''' , PO_2''' und SO_3'' bestehen kaum Zweifel:



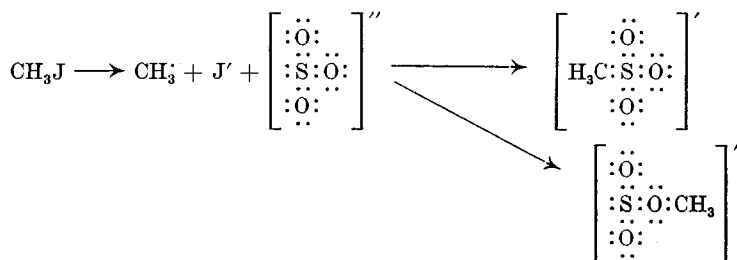
Sie besitzen alle zwei verschiedene Arten von Elektronenpaaren. Bei der Rückbildung der Säuren können sich also die Protonen an das Zentralatom oder an die Sauerstoffe anlagern. Ob das eine oder das andere geschieht, ist lediglich eine Frage der Basizität, der Tendenz der verschiedenen Elektronenpaare ein Proton anzulagern. Diese bestimmt demnach die Konstitution der entstehenden Säuren.

Aber erst eine quantitative Analyse der Aciditätsverhältnisse erlaubt eine Aussage über die Lage der Protonen. Die übliche Begründung der asymmetrischen Formel, etwa der phosphorigen Säure, mit der Tatsache der Unmöglichkeit der Bildung von tertiären Salzen entbehrt jeder Stütze. Es gibt keine Wasserstoffatome, welche nicht durch Metalle ersetzbar wären. Selbst die ausserordentlich schwach sauren Protonen im Methan oder im molekularen Wasserstoff kann man zum Austritt aus den Elektronenhüllen zwingen, und die Salze Natrium-methyl bzw. Natriumhydrid bilden. Die Neutralisationsversuche an der phosphorigen Säure besagen einzig, dass die dritte Dissoziationskonstante kleiner als etwa 10^{-15} (der Dissoziationskonstanten des Wassers) ist¹⁾. Mit stärkeren Basen als Natronlauge, etwa Natriummethyl oder Natrium-amid, wäre sicherlich das dritte Proton noch zum Austritt zu bewegen. Aber mit der Herstellung des Salzes Na_3PO_3 wäre noch nichts über die Konstitution der phosphorigen Säure bzw. des HPO_3'' -Ions ausgesagt²⁾.

¹⁾ Mit starkem Alkali kommt man bis etwa $p_{\text{H}} = 16$ oder $= 17$. (Fricke, Z. El. Ch. 30, 580 (1924)). In der Tat sind die Salze von Säuren mit Dissoziationskonstanten in der Gegend von 10^{-15} noch aus stark alkali-haltiger wässriger Lösung krystallisierbar. Beispiele: Na_2S , Alkalisalze der Zucker.

²⁾ s. z. B. den Versuch von Sperber und Bodmer (B. 69, 974 (1936)) deren Veröffentlichung mich zu diesen Überlegungen anregte.

Mit einer andern Methode als der Untersuchung der Acidität kann die Konstitution der Säuren in Lösung nicht aufgeklärt werden. Mit Beugungsbildern von Röntgen- oder Elektronenstrahlen an den krystallisierten Säuren¹⁾, können nur Aussagen über die Bindungsverhältnisse im festen Zustande gemacht werden. Es ist möglich, dass diese in Lösung ganz anders sind. Auch der Verlauf von Reaktionen, etwa der Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl, sagt nichts über die Konstitution aus, denn es ist nicht gesagt, dass der Alkylrest nach der Reaktion an derselben Stelle sitzt wie das ersetzte Proton in der ursprünglichen Säure. Wohl ist es wahrscheinlich, dass das sich intermediär aus dem Alkylhalogenid bildende positive Alkylion, wie das Proton, an das am meisten basische Elektronenpaar anlagert²⁾:



Aber die beiden Vorgänge, die Rückbildung der Säure und die Anlagerung des Alkylions, sind nicht ohne weiteres miteinander vergleichbar. Im ersten Falle handelt es sich um echte Gleichgewichte, während bei der Alkylierung die Reaktionsgeschwindigkeiten massgebend sind³⁾.

Ich kann hier zeigen, dass die bekannten Dissoziationskonstanten der im Titel genannten Säuren genügen, um ihre Konstitution anzugeben. Die phosphorige Säure, das primäre und das sekundäre Phosphit-Ion enthalten einen Phosphinwasserstoff, die Unterphosphorige Säure und das Hypophosphit-Ion zwei Phosphinwasserstoffe, die schweflige Säure dagegen keinen S-H-Wasserstoff. Beim Hydrosulfit-Ion sind die beiden möglichen Formen dagegen etwa gleich wahrscheinlich.

Die Untersuchung gründet sich auf den experimentell belegten Satz⁴⁾: „Zwei Säuren, welche sich nur durch eine Ionenladung voneinander unterscheiden, besitzen einen bestimmten Aciditäts-

¹⁾ *Simon*, Z. angew. Chem. **49**, 320 (1936).

²⁾ Vgl. *Ingold*, Chem. Rev. **15**, 225 (1934).

³⁾ Die speziellen Verhältnisse, die wir bei der Verwendung von Silbersalzen antreffen, sind vielleicht durch die Blockierung des Elektronenpaares am S im Silbersulfit erklärbar, wenn wir diesem die Konstitution eines Silber-di-sulfito-argenta-ates zuschreiben.

⁴⁾ *Schwarzenbach*, Z. physikal. Ch. [A] **176**, 133 (1936).

unterschied, welcher eindeutig durch den Abstand des bei der Aciditätsbetätigung austretenden Protons vom Sitz der Ionenladung abhängt.“

So sind die Säuren der ersten Reihe der folgenden Tabelle I um etwa 17 bis 18 Zehnerpotenzen saurer als die Säuren der zweiten Reihe, da sie eine um 1 höhere Zentralladung tragen:

Tabelle I.

Aciditätsunterschied zwischen den Gliedern der ersten und denjenigen der zweiten Reihe ca. 17—18 Zehnerpotenzen. Das Proton, dessen Aciditätsbetätigung betrachtet wird, ist fett gedruckt.

HCl	SH ₄ ⁺⁺	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \text{ } ++ \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \text{ } + \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{-}$
		$\left[\begin{array}{c} \text{H} \text{ } + \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{-}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{=}$

Der Aciditätsunterschied von etwa 17 bis 18 Zehnerpotenzen ist nach dem ersten Paar, Chlorwasserstoff/Hydrosulfid-ion, experimentell bestimmbar¹⁾. Es darf angenommen werden, dass der Abstand der fettgedruckten Protonen vom Zentralatom in allen diesen Fällen derselbe ist. Kleinere Schwankungen werden zwar wahrscheinlich vorkommen, doch ist die dadurch bedingte Unsicherheit in der Grösse der Aciditätsdifferenz nicht derart, dass sie die hier gezogenen Schlussfolgerungen in Frage stellen.

Zwischen den Säuren der ersten und zweiten Reihe der Tabelle II herrscht ein geringerer Aciditätsunterschied, von etwa 10 Zehnerpotenzen, da die Entfernung des austretenden Protons von der Ionenladung grösser ist. Experimentell ist diese Differenz am Paar: (HSO₄⁻)/(HPO₄⁼) messbar¹⁾.

Tabelle II.

Aciditätsunterschied etwa 10 Zehnerpotenzen.

$\left[\begin{array}{c} \text{H} \text{ } + \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{-}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{+}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \text{ } - \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{=}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}: \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^{-}$

¹⁾ Schwarzenbach, Z. physikal. Ch. [A] 176, 133 (1936).

Der Satz vom durch eine Ionenladung bedingten Aciditätsunterschied zweier Säuren, ist nun auch für den Fall gültig, dass der Ladungsunterschied der Säuren durch den Mehr- oder Wenigergehalt eines Protons bedingt wird. Wir müssen nur die eine Ausnahme machen, dass das den Ladungsunterschied bedingende Proton nicht in derselben Elektronenhülle steckt wie das Proton, dessen Aciditätsbetätigung betrachtet wird¹⁾. So kommen wir zu den Tabellen III und IV:

Tabelle III.

Aciditätsunterschied der Säuren der ersten und zweiten Reihe ca. 8 Zehnerpotenzen²⁾.

$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^+ \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^= \\ \text{:}\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{:}\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^+ \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^= \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{P}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}:\text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^- \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{S}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H} \end{array} \right]$

Der Aciditätsunterschied 5 der Säuren der Tabelle IV ist experimentell bei den Paaren $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4'$ und $\text{H}_2\text{PO}_4'/\text{HPO}_4''$ messbar, und wird überall zwischen der ersten und zweiten Stufe einer zweiprotonigen Sauerstoffsäure gefunden, während derjenige zwischen den Säuren der Tabelle III aus der experimentell ermittelten Potentialkurve für die Umgebung einer Ionenladung erhalten wurde³⁾.

¹⁾ In der ersten Abhandlung (Fussnote 1, S. 1045) wurde noch eine Einschränkung der Gültigkeit des erwähnten Satzes getroffen, indem behauptet wurde, dass das den Ladungsunterschied bedingende Proton auch nicht demselben Oxokomplex angehören dürfe wie das acide Proton. Die Abweichungen für diese Fälle wurden aber als gering bezeichnet, und eine erneute Berechnung ergab nun die völlige Übereinstimmung des Aciditätsunterschiedes zwischen H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HPO_4'' mit dem aus dem Protonenabstand zu erwartenden Wert.

²⁾ Der Einfluss der verschiedenen Protonigkeit bzw. Basigkeit (s. Fussnote 1 auf S. 1045) auf den Aciditätsunterschied bei diesen Säurepaaren spielt hier nur eine untergeordnete Rolle, und wurde vernachlässigt.

³⁾ Bei einem Abstand des OH-Wasserstoffs vom Zentralatom von 2,3 Å und einem solchen des Zentralwasserstoffs vom Zentralatom von 1,25 Å, berechnet sich der Abstand dieser beiden Protonen zu 2,9 Å, entsprechend einem Aciditätsunterschied von 8 Zehnerpotenzen.

Tabelle IV.

Aciditätsunterschied zwischen den Paargliedern ca. 5 Zehnerpotenzen¹⁾.

$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad + \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad ++ \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad + \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad - \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad + \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{S}:\text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad - \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad + \\ \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$
$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad - \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad = \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$	$\left[\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \quad - \\ \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{P}:\text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]$

Diese Verhältnisse erlauben eine Verknüpfung der verschiedenen Dissoziationskonstanten untereinander, und bei einem Vergleich der tatsächlich vorhandenen Konstanten lassen sich gewisse Konstitutionsformeln ausschliessen und andere sehr wahrscheinlich machen.

Ich wähle dabei die folgenden Dissoziationskonstanten als die zuverlässigsten aus der Literatur aus:

Phosphorige Säure²⁾: $(K_1)_P = 10^{-2,0}$, $(K_2)_P = 10^{-6,6}$, $(K_3)_P < 10^{-15}$

Schweflige Säure³⁾: $(K_1)_S = 10^{-0,5}$, $(K_2)_S = 10^{-5,3}$

Unterphosphorige Säure²⁾: $(K_1)_H = 10^{-1,1}$, $(K_2)_H < 10^{-15}$

Für die Schweflige Säure ist ein wahrscheinlicher Wert für die wahre Dissoziationskonstante $(H)(\text{HSO}_3')/(\text{H}_2\text{SO}_3)$ angegeben worden, welcher von der scheinbaren Konstanten $(H)(\text{HSO}_3')/(\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3)$ von der Grössenordnung $10^{-2,4}$) erheblich abweicht. Der Wert $10^{-0,5}$ entspricht einem Verhältnis des SO_2 zu H_2SO_3 in einer Lösung schwefliger Säure von etwa 20:1. Zu dieser Zahl werden wir geführt, wenn wir bedenken, dass durch spektroskopische Messungen festgestellt ist, dass eine solche Lösung überwiegend SO_2 enthält, aber immerhin noch nachweisbare Mengen H_2SO_3 ⁵⁾. Die H_2SO_3 -

¹⁾ Der Einfluss der verschiedenen Protonigkeit bzw. Basigkeit (s. Fussnote 1 auf S. 1045) auf den Aciditätsunterschied bei diesen Säurepaaren spielt hier nur eine untergeordnete Rolle, und wurde vernachlässigt.

²⁾ Morton, Quarterly Journ. of Pharmac. 3, 438 (1930) über Zentralblatt.

³⁾ Kolthoff, Chem. Weekbl. 16, 1154 (1918).

⁴⁾ Johnstone und Leppla, Am. Soc. 56, 2233.

⁵⁾ Dietzel, Z. El. Ch. 31, 466 (1925); Wright, Soc. 105, 2097 (1914). — Balz und Bailez, Soc. 121, 1813 (1922); Fadda, Nuovo cimento [N. S.] 9, 168 (1932) über Zentralblatt.

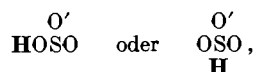
Menge wird also schätzungsweise etwa 1 bis 10% der SO₂-Menge ausmachen¹⁾. Es soll übrigens hervorgehoben werden, dass die Unsicherheit, welche dem Wert 10^{-0,5} für die Dissoziationskonstante der schwefligen Säure anhaftet, sich auf die folgenden Schlussfolgerungen, die Konstitution der Säuren betreffend, nicht überträgt.

Und nun zu den Konstitutionsbeweisen:

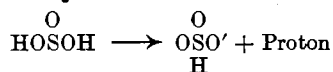
1. Der schwefligen Säure kann nur die symmetrische Formel



zukommen. Dies geht aus dem Verhältnis der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten hervor. Denn die Konstitution des Bisulfit-Ions ist entweder

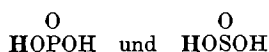


und die Acidität dieser Säuren müsste bei einer Protonenanlagerung zur unsymmetrischen schwefligen Säure, nach Tabelle III, um etwa 8 Zehnerpotenzen zunehmen. Diese hätte somit eine Konstante von etwa 10⁺³, ein Fall der sicher auszuschliessen ist. Der Wert von (K₁)_S von etwa 10^{-0,4}, beweist somit die symmetrische Form der schwefligen Säure, aber, es soll dies ausdrücklich betont werden, nicht etwa die $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{OSO} \end{array}$ -Form des Bisulfit-Ions. Die Dissoziation der schwefligen Säure könnte ja auch nach der Gleichung

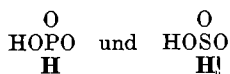


erfolgen.

2. Aus einem Vergleich der Konstanten von H₂SO₃ und H₂PO₃ geht eindeutig hervor, dass diese beiden Säuren entweder verschiedene Konstitution besitzen müssen, oder aber bei gleicher Konstitution bei der Dissoziation verschiedene Protonen verlieren, denn der Aciditätsunterschied zwischen



wäre 10, derjenige zwischen



17 Zehnerpotenzen, während der wirkliche Unterschied 6 ausmacht. Da der schwefligen Säure die symmetrische Formel zukommt, ist auch die unsymmetrische Formel des H₂PO₃'-Ions bewiesen, denn die symmetrischen Formen besitzen nicht zwei verschieden-

¹⁾ *Campbell und Maass*, Can. J. Research **2**, 42 (1930) und *Morgan und Maass*, *ibid.* **5**, 162 (1931), berechnen für die wirkliche Dissoziationskonstante der schwefligen Säure einen Wert, der nicht stark von der scheinbaren Konstanten abweicht. Dies ist mit den spektroskopischen Befunden nicht zu vereinen. Der Fehler kommt durch die Auswertung von Messungen an konzentrierten Elektrolytlösungen ohne Berücksichtigung der Aktivitätskoeff. zustande.

artige Protonen, und der Aciditätsunterschied kann somit nur in einer verschiedenen Konstitution seine Erklärung finden.

Dass dieser Schluss richtig ist, geht auch daraus hervor, dass $(K_1)_P$ und $(K_2)_P$ aus $(K_1)_S$ berechnet werden können. Nach Tabelle II berechnen wir aus $(K_1)_S$ die Konstante von



zu 10^{-10} , und nach Tabelle III daraus diejenige von



zu 10^{-2} , in Übereinstimmung mit $(K_1)_P$. Daraus erhalten wir nach Tabelle IV die Konstante des Ions



zu 10^{-7} , in genügender Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert $(K_2)_P$.

3. Die Konstitution der schwefligen Säure und des primären Phosphitions sind nun festgelegt. Diejenige der phosphorigen Säure selber ist schon wegen der Berechnungsmöglichkeit von $(K_1)_P$ sowohl aus $(K_2)_P$ als auch aus $(K_1)_S$ sehr wahrscheinlich unsymmetrisch. Dieser Schluss wird zur Gewissheit durch die Berechnung der Konstanten der symmetrischen Form



zu 10^{-5} aus $(K_1)_S$ über die Konstante von



nach den Tabellen IV und II.

4. Über die Konstitution des Bisulfit-Ions kann erst etwas ausgesagt werden, wenn wir etwas über die Acidität des Protons wissen, welches am Zentralatom sitzt. Zwar ist die Form

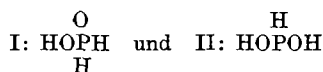


durchaus wahrscheinlich. Die Konstante dieser Säure stimmt mit $(K_2)_S$ gut überein. Aber es ist möglich, dass die Form



auch ungefähr diese Konstante besitzt, und beide Formen als etwa gleichberechtigt nebeneinander vorkommen. Die folgenden Überlegungen zeigen, dass dem wirklich so ist.

5. Wir haben uns vorerst mit der unterphosphorigen Säure zu befassen. Von den beiden einzig möglichen Formen



scheidet II aus, denn diese Form, auch wenn sie in



dissoziieren würde, müsste im Aciditätsbereich des Wassers noch eine zweite Ionisation aufweisen. Das Hypophosphit-Ion besitzt sicher die Konstitution



und die Unmöglichkeit der Bildung sekundärer Salze zeigt, dass seine Dissoziationskonstante kleiner als 10^{-15} ist. Infolgedessen ist nach Tabelle III der Konstante der Säure



kleiner als 10^{-7} , und diejenige der Säure



kleiner als 10^{+1} .

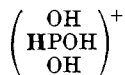
6. Die zweite Dissoziationskonstante der schwefligen Säure liefert uns eine untere Grenze für die Acidität des Trihydroxophosphonium-wasserstoffes. Die Acidität von



kann nämlich nicht kleiner als $10^{-5,3}$ ($= (K_2)_s$), und diejenige von



infolgedessen nicht kleiner als 10^{-23} sein (Tabelle I). Daraus finden wir nach Tabelle III als untere Grenze für die Acidität der Säure



10^{+1} .

7. Die Acidität des Dihydroxophosphin-wasserstoffes kann also nicht grösser als 10^{+1} , und diejenige des Trihydroxophosphin-wasserstoffes nicht kleiner als 10^{+1} sein. Da das Phosphonium-Ion PH_4^+ eine Dissoziationskonstante in der Gegend von 10^0 be-

sitzt¹⁾, schliessen wir auf einen geringen Einfluss der Hydroxylgruppen als Substituenten im Phosphonium-Ion auf die Acidität der P-H-Wasserstoffe²⁾. Der Einfluss wird zudem bei der ersten Gruppe am stärksten, und beim Eintritt der dritten Gruppe am schwächsten sein. Deshalb können wir die Acidität des Dihydroxo-phosphinwasserstoffes gleich derjenigen des Trihydroxo-phosphinwasserstoffes, nämlich gleich 10^{+1} setzen. Daraus ist aber rückwärts zu schliessen, dass die Acidität von



etwa 10^{-5} beträgt. Da die Konstante der symmetrischen Form des Bisulfit-Ions ebenfalls etwa bei 10^{-5} liegt, sind die beiden Formen des HSO_3' -Ions etwa von derselben Stabilität, und sie werden wohl nebeneinander vorkommen.

Unsere Analyse der Dissoziationskonstanten hat also zu einer völlig eindeutigen Strukturaufklärung der im Titel genannten Säuren und ihrer Ionen geführt. Das Ergebnis sind, abgesehen vom Fall des Bisulfit-Ions, die Formeln, die meistens in den Lehrbüchern angegeben werden.

Die folgende Tabelle V liefert einen Überblick über sämtliche hier besprochenen Formen und ihre Dissoziationskonstanten. Die Pfeile deuten den Weg an, auf welchem diese berechnet wurden, und sind mit der Nummer der massgebenden Tabelle bezeichnet. Die messbaren Dissoziationskonstanten, von denen aus die Berechnung erfolgt, sind eingerahmt.

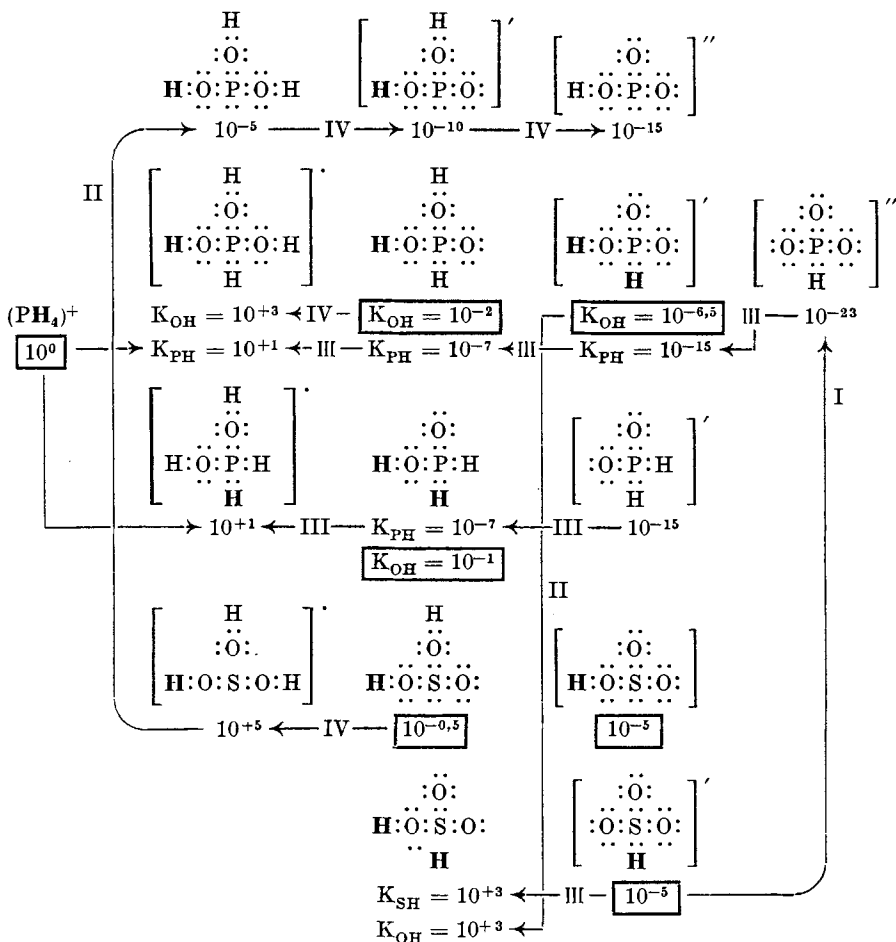
Die oft erwähnte Unstimmigkeit bei den Phosphorsäuren, die darin besteht, dass die niedern Oxydationsstufen des Phosphors eher stärkere Säuren liefern als der 5-wertige Phosphor³⁾, findet also seine Erklärung in der verschiedenen Konstitution der phosphorigen und unterphosphorigen Säure gegenüber der Phosphor-

¹⁾ Aus der höhern Sublimationstemperatur der Phosphoniumhalogenide gegenüber den Hydroxoniumhalogeniden (man vergleiche PH_4J und OH_3J) folgt, dass PH_3 eine stärkere Base sein muss als H_2O . Die Dissoziationskonstante des Phosphonium-Ions ist demnach kleiner als $10^{+1.7}$, derjenigen des Hydroxonium-Ions. Aus der bekannten Zersetzlichkeit von Phosphoniumsalzen durch Wasser ergibt sich, dass die Konstante des Phosphonium-Ions grösser als 10^{-2} ist. Wenn sie kleiner wäre, könnte man eine 0,1-n. Lösung von Phosphonium-Salz in Wasser herstellen, ohne dass Zersetzung eintreten würde, eine offensichtliche Unmöglichkeit. (Man muss dabei die Löslichkeit von PH_3 in Wasser von etwa 10^{-2} Grammolen im Liter berücksichtigen.)

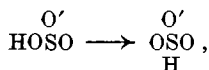
²⁾ Bei den Hydriden der ersten kleinen Periode wirkt eine Hydroxylgruppe als Substituent stark aciditäts-erhöhend, wie die Beispiele H_2O_3 gegen H_2O oder HONH_3^+ gegen NH_4^+ zeigen. Dass die Substituenteneinflüsse bei den Hydriden der zweiten kleinen Periode ganz anders sind, konnte früher gezeigt werden. Der Einfluss der Phenylgruppe ist bei H_2O und NH_4^+ stark aciditätserhöhend, aber auf das H_2S sozusagen ohne Einfluss, s. *Schwarzenbach und Epprecht*, *Helv.* **19**, 498 (1936).

³⁾ *Kolthoff*, *R.* **46**, 350 (1927).

Tabelle V.



säure. Genau so sind die organischen Sulfonsäuren nicht schwächer als die Schwefelsäure, und aus demselben Grunde kann die schwache schweflige Säure keine Wasserstoff-Sulfonsäure sein. Die Stabilität des Wasserstoffs am Zentralatom wächst ausserordentlich beim Übergang vom Schwefel zu Phosphor und nimmt ebenfalls stark zu bei der Dissoziation der OH-Wasserstoffe. Deshalb wird beim Bisulfit-Ion die Umlagerung in die S-H-Form möglich



währenddem sie bei der H_2SO_3 noch nicht stattfinden kann.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.