

### 133. Aciditätsmessungen an unbeständigen Substanzen

von G. Schwarzenbach und K. Lutz.

(2. IX. 40.)

#### a) Strömungsapparatur.

Im Verlauf der Untersuchungen, deren Zweck und theoretische Grundlagen in der nächstfolgenden Abhandlung erläutert sind, interessierten wir uns um die Konstanten von Aciditätsgleichgewichten, an welchen kurzlebige Partikel teilnehmen. Entweder ist es die am Aciditätsgleichgewicht teilnehmende Säure oder dann die Base, die durch eine Zeitreaktion, etwa durch Polymerisation, Hydrolyse oder Ketonisierung, mehr oder weniger rasch verschwindet, so dass die Aciditätskonstante nicht mit den gebräuchlichen Methoden gemessen werden kann. Für diese Fälle haben wir eine Strömungsapparatur konstruiert, welche es erlaubt, den  $p_H$ -Wert einer Pufferlösung unmittelbar nach dem Mischen zu messen. Die Lösung der Säure, deren Konstante zu messen ist und deren korrespondierende Base unbeständig ist (oder die Lösung der Base, deren korrespondierende Säure unbeständig ist), strömt in einer Mischkammer mit einer zu ihrer Neutralisation unzureichender Menge Natronlauge (oder Salzsäure) zusammen, und der so entstehende Puffer wird einer Glaselektrode zugeführt. Die Glaselektrode kommt demnach fortwährend mit immer neu gemischtem Puffer konstanter Zusammensetzung in Berührung. Da die Zusammensetzung des Puffers natürlich beliebig gewählt werden kann, wird es möglich, eine ganze Neutralisationskurve der Säure (bzw. Base) zu erhalten.

Die Strömungsapparatur ist in Fig. 1 abgebildet. Das Gefäß *C*, etwa 5 Liter fassend, enthält reines Kohlendioxid-freies Wasser als Trägerflüssigkeit. Dieses Wasser fließt durch die Mischkammer *M* und die Glaselektrode *G* mit konstanter Geschwindigkeit (ca. 5 Liter pro Stunde) aus, da die Fallhöhe, die Höhendifferenz zwischen dem Lufttritt *L* (im Gefäß *C*) und dem Überlauf *m* konstant ist. In der Mischkammer *M* nimmt die Trägerflüssigkeit die zu puffernde Säure (bzw. Base) und die Natronlauge (bzw. Salzsäure) auf, welche aus den Gefäßen *A* und *B*, die je 100 cm<sup>3</sup> fassen, durch zwei völlig gleiche Kapillaren *k* mit einer Geschwindigkeit von etwa 300 cm<sup>3</sup> pro Stunde ausfließen.

Die Nebenfigur 2 stellt einen horizontalen Schnitt durch die Mischkammer *M* dar. Diese besteht aus einem Block durchsichtigen Plexiglasses und enthält zwei durchgehende, sich kreuzende Bohrungen von 2 bzw. 0,5 mm lichter Weite, welche zur Aufnahme der als Zuführungen dienenden Glasrohre aussen erweitert sind. Die Glasrohre sind in diese Erweiterungen mit Picein eingekittet. Um in der weiten mittleren Bohrung eine rasche Mischung der zusammenströmenden Flüssigkeiten zu bewerkstelligen, wurde dafür gesorgt, dass in dieser Bohrung keine laminare, sondern eine turbulente Strömung herrscht. Dies wurde dadurch erreicht, dass für die Zufuhr der Trägerflüssigkeit das relativ weite Rohr *t* von 8 mm lichter Weite gewählt wurde, dessen der Strömung entgegengesetzter Widerstand fast ganz in der ausgezogenen Spitze im Innern der Mischkammer liegt. Die



3. Nun wird *a* geschlossen und in *A* und *B* durch Öffnen von *e* Druckausgleich geschaffen; durch kurzes Öffnen von *c* und *b* wird das Rohrstück zwischen diesen Hähnen mit Flüssigkeit gefüllt und der Strom der Trägerflüssigkeit in Gang gesetzt. Bald darnach werden die beiden Hähne *c* gleichzeitig geöffnet, und nach wenigen Sekunden hat sich das Strömungsgleichgewicht eingestellt, so dass mit der Potentialmessung an der Glaselektrode begonnen werden kann.

4. Das Potential der Glaselektrode wurde immer etwa 10—20 Minuten beobachtet und dann der Strom durch Schliessen des Hahnes *g* unterbrochen. Die Glaselektrode bleibt dadurch mit dem Puffergemisch gefüllt, und man kann nun durch weiteres Beobachten des Potentials etwas über die auf die Neutralisation folgenden sekundären Prozesse erfahren, welche diese umständliche Aciditätsmessung notwendig machten. Wenn sich nämlich eine sekundäre Zeitreaktion an den Neutralisationsvorgang anschliesst, so ändert sich das  $p_H$  und damit das Potential mit der Zeit, sobald man die Glaselektrode nicht mehr mit frischem Gemisch speist.

Natürlich muss die Zusammensetzung des in die Glaselektrode strömenden Gemisches genau bekannt sein. Um diese zu ermitteln, werden den Flüssigkeiten in *A* und *B* Indikatoren in Form von Chlorionen im einen und Jodionen im andern Gefäss von genau bekannten Konzentrationen beigegeben. Bei vielen Versuchen gehören die Chlorionen der zur Pufferung ohnehin notwendigen Salzsäure an. Das beim Überlauf *m* abtropfende Gemisch wird sodann aufgefangen und auf *Cl'* und *J'* potentiometrisch titriert. Aus dem Analyseergebnis berechnet man die Verdünnung, welche die Flüssigkeiten aus *A* und *B* erlitten haben und daraus die genaue Zusammensetzung des Puffers, da die Konzentrationen der Säure und Base in den Gefässen *A* und *B* durch Einwage festgelegt sind.

#### b) Messungen an enolisierbaren Diketonen und Dialdehyden.

Die eben beschriebene Strömungsapparatur wurde ursprünglich für Aciditätsmessungen an sauren Enolen konstruiert. Wenn man die Acidität eines enolisierbaren Diketons nach der üblichen Methode misst, so erhält man als Konstante eine komplexe Grösse *K*, die durch Gleichung (1) definiert ist und die noch von der Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes mit der Tautomerisierungskonstanten  $K_T$  (Gleichung (2)) abhängt, da dieses dem Aciditätsgleichgewicht überlagert ist:

$$K = \frac{(H^+) \cdot (\text{Enolat}')}{(\text{Enol}) + (\text{Keto})} = \frac{K_E \cdot K_T}{1 + K_T} \quad (1)$$

$$K_T = \frac{(\text{Enol})}{(\text{Keto})} \quad (2)$$

$$K_E = \frac{(H^+) (\text{Enolat}')}{(\text{Enol})} \quad (3)$$

Die durch die Gleichung (3) definierte Aciditätskonstante der Enolform  $K_E$  kann also aus *K* nur berechnet werden, wenn zugleich die Konstante  $K_T$  bekannt ist.

Nun sind aber die Enolate häufig beständige Salze und aus ihnen können durch rasches Ansäuern die reinen Enolformen gewonnen werden, die sich nur langsam in die Ketoformen umlagern. Es sollte also möglich sein, die Aciditätskonstanten der Enole in der Strömungsapparatur zu messen. In das Gefäß *A* wäre dann die beständige Base „Enolat-ion“ (Salz) und in das Gefäß *B* Salzsäure einzufüllen. In der Mischkammer sollte sich somit ein Puffergemisch von Enolat und reinem unbeständigem Enol bilden, dessen  $p_H$ -Wert vor dem Eintritt der Ketonisierung der Enolform zu messen wäre. Aus dem  $p_H$ -Wert vor dem Eintritt der Ketonisierung und demjenigen nach Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichtes könnte zugleich die Tautomerisierungskonstante berechnet werden.

Wie die anschliessenden Messungen beim Acetylaceton zeigen, ketonisiert aber dessen Enolform beim unvollständigen Ansäuern des Enolsalzes unmessbar rasch, so dass sich das Gleichgewicht schon eingestellt hat, wenn der Puffer die Glaselektrode passiert. Die Ansicht, wonach die Ketonisierung und Enolisierung langsame Reaktionen seien, ist also nicht allgemein richtig. Die Analyse der Bromierungsgeschwindigkeit einfacher Ketone, vor allem des Acetons<sup>1)</sup> sowie des Acetessigesters<sup>2)</sup> hat den Mechanismus der Enolisierungsreaktion weitgehend aufgeklärt<sup>3)</sup> und liefert auch den Schlüssel zum Verständnis der Verhältnisse beim Acetylaceton. Die Geschwindig-

<sup>1)</sup> Als Zusammenfassung s. bei *Reitz*, Z. physikal. Chem. [A] **176**, 363 (1936).

<sup>2)</sup> *Pedersen*, J. Phys. Chem. **38**, 601 (1934).

<sup>3)</sup> Hier muss einem Einwand von *Eistert* (Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 52) begegnet werden, welcher die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen über die Bromierung von einfachen Ketonen in Zweifel zieht. *Arndt* (mit *Martius*, A. **499**, 252 (1932)) hat die Enolisierung erstmals als die Umkehr einer intramolekularen Neutralisation aufgefasst, da dabei ein Proton von einer basischeren Stelle (am Kohlenstoff) an eine weniger basische Stelle (am Sauerstoff) wandert. Diese Aciditätsreaktion hat also als Umkehr einer Neutralisation eine negative freie Energie, welche *Arndt* als „prototropen Arbeitsaufwand“ bezeichnet. Diesem Arbeitsaufwand steht der sog. „elektromere Effekt“ gegenüber, der die freie Energie der Enolisierung evtl. wieder positiv macht. Der „elektromere Effekt“ soll nur dann auftreten, wenn sich durch die Enolisierung ein konjugiertes System ausbilden kann. Bei Aceton ist das z. B. nicht der Fall, und deshalb sollen einfache Ketone auch nicht spurenweise enolisieren können, und für die Erklärung der kinetischen Untersuchungen der Bromierungsreaktionen sei deshalb die Annahme einer vorgängigen Enolisierung (s. *Lapworth*, Soc. **85**, 30 (1904) und besonders *Pedersen*, J. Phys. Chem. **38**, 581 (1934)) nicht statthaft. Demgegenüber ist zu sagen, dass der elektromere Effekt, definiert als Differenz: („freie Energie der Enolisierung“) – („prototroper Arbeitsaufwand“) eine Resonanzenergie darstellt, welche zu gewinnen ist, wenn das Ketonat-ion ( $-\text{CH}_2-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ) in das Enolat-ion ( $\text{CH}_2=\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ) übergeht. Diese Resonanzenergie ist in allen Fällen ein erheblicher Energiebetrag, auch dann, wenn sich durch die Enolisierung kein konjugiertes System ausbilden kann. Ein „elektromerer Effekt“ wird also auch bei einfachen Ketonen auftreten, und mit den Überlegungen *Arndt's* lässt sich nicht zeigen, dass solche auch nicht spurenweise enolisieren können, und es besteht deshalb auch kein Grund, an den Ergebnissen der sorgfältigen kinetischen Untersuchungen zu zweifeln.



sonanzenergie ist in allen Fällen ein erheblicher Energiebetrag, auch dann, wenn sich durch die Enolisierung kein konjugiertes System ausbilden kann. Ein „elektromerer Effekt“ wird also auch bei einfachen Ketonen auftreten, und mit den Überlegungen *Arndt's* lässt sich nicht zeigen, dass solche auch nicht spurenweise enolisieren können, und es besteht deshalb auch kein Grund, an den Ergebnissen der sorgfältigen kinetischen Untersuchungen zu zweifeln.

keit der Enolisierung ist nämlich identisch mit der Geschwindigkeit der Loslösung des Protons der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und gehorcht den Gesetzen der allgemeinen Basenkatalyse. Jede in der Lösung befindliche Base (im Sinne von *Brönsted*) übt einen spezifischen katalytischen Einfluss aus, der mit der Stärke der Base in gesetzmässiger Weise zunimmt. In der Pufferlösung des Acetylacetons ist das Enolat-ion die hauptsächlichste katalysierende Base, welche wegen ihrer erheblichen Basenstärke (Acetylaceton ist eine ausserordentlich schwache Säure) von grossem katalytischem Einfluss sein muss. Da der  $p_H$ -Wert des Puffers ca. 9 beträgt, üben auch die Hydroxylionen offenbar schon einen katalytischen Einfluss aus. Die Enolisierungsgeschwindigkeit des Acetylacetons wird also im Gemisch mit seinem Enolat erheblich grösser sein als in saurer Lösung. Eine grosse Enolisierungsgeschwindigkeit bedingt aber auch eine grosse Ketonisierungsgeschwindigkeit; denn das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist als Gleichgewichtskonstante  $K_T$  vom  $p_H$  unabhängig. Es ist also nicht verwunderlich, dass die Ketonisierung der Enolform des Acetylacetons im Puffer: Acetylaceton + Acetylacetonat, so rasch verläuft, dass wir sie in unserer Apparatur nicht mehr wahrnehmen können.

Bei andern enolisierbaren Diketonen treffen wir aber sicher andere Verhältnisse an. So liegt der  $p_H$ -Wert des Puffers: Dihydroresorcin + dessen Salz in der Gegend zwischen 5 und 6. Hier scheiden die Hydroxylionen wegen ihrer geringen Konzentration als katalysierende Basen praktisch aus und auch die Enolat-ionen sind von viel geringerer katalytischer Wirksamkeit als beim Acetylaceton, da sie viel schwächer basisch sind. Es ist deshalb unwahrscheinlich, dass sich das Keto-Enol-Gleichgewicht auch beim Dihydroresorcin rasch einstellt, wenn man dessen Enolat mit einer ungenügenden Menge Saure versetzt. Wie S. 1155 berichtet wird, stellt sich der  $p_H$ -Wert auch beim Dihydroresorcin rasch ein beim Versetzen des Enolates mit Säure und ändert sich nachher nicht mehr. Ganz im Gegensatz zum Acetylaceton besagt das aber nun nicht, dass sich das Keto-Enol-Gleichgewicht auch hier rasch einstelle, sondern viel eher, dass dieses Gleichgewicht ganz auf Seiten der Enolform liegt, dass also Dihydroresorcin praktisch zu 100% enolisiert ist<sup>1)</sup>.

### 1. Acetylaceton.

Wir führten die ersten Messungen mit Acetylaceton aus, von welchem von *Guinchant*<sup>2)</sup> die Grösse  $K = 1,5 \times 10^{-6}$  als Aciditäts-

<sup>1)</sup> Diese Befunde werfen ein kritisches Licht auf die Methode, welche von *Scidel* und Mitarbeitern (B. 69, 650 (1936)) zur Bestimmung des Enolgehaltes durch alkalimetrische Titration vorgeschlagen wurde. Es dürfte in kaum einem Fall möglich sein, die Enolform zu neutralisieren, ohne in so hohe  $p_H$ -Gebiete vorzurücken, in welchen die Enolisierungsgeschwindigkeit unerwünscht gross wird, so dass eine Bestimmung der Enolform neben der Ketoform durch Titration mit Lauge kaum möglich sein dürfte.

<sup>2)</sup> *Guinchant*, Ann. chim. [9], 9, 139 (1918).

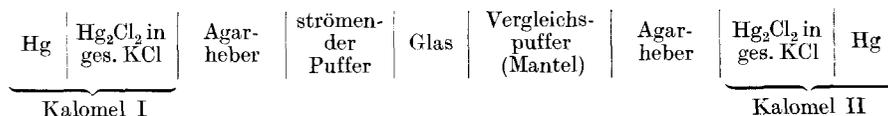
konstante angegeben worden ist. Schon unsere vorläufigen Messungen liessen erkennen, dass die Konstante der Enolform tatsächlich sehr viel kleiner ist, so dass die von *Guinchant* angegebenen Werte völlig fehlerhaft sind. Die zweite Überraschung lag in der Feststellung, dass sich das Potential der Glaselektrode nach dem Unterbruch der Strömung nicht wesentlich änderte und erst nach längerer Zeit positiver wurde (das  $p_H$  also sank). Diese langsame Positivierung ist auf eine langsame Hydrolyse des Acetylacetons in Essigsäure und Aceton zurückzuführen; denn durch Ketonisierung entsteht keine Säure, sondern es verschwindet solche, nämlich die saure Enolform, so dass der  $p_H$ -Wert der Puffermischung bei eintretender Ketonisierung steigen müsste. Die Hydrolyse des Acetylacetons findet um so rascher statt, je alkalischer die Lösung ist. Die Konstanz der Potentiale nach Unterbruch der Strömung, die besonders in den sauren Puffergemischen sehr gut ist, beweist demnach, dass das Tautomerisierungsgleichgewicht des Acetylacetons entweder ganz auf Seiten der Enolform liegt oder dass die Tautomerisierung ausserordentlich rasch verläuft und deren Gleichgewicht beim Eintritt des Puffers in die Glaselektrode schon erreicht ist. Von diesen beiden Möglichkeiten kann nur die zweite richtig sein; denn es ist nicht daran zu zweifeln, dass das Acetylaceton in wässriger Lösung nur zu etwa 20% enolisiert ist<sup>1)</sup>. Die Ketonisierung und Enolisierung ist also gar nicht immer, wie allgemein angenommen wird, eine langsame Zeitreaktion (s. Seite 1150, ab Zeile 12).

Beim Acetylaceton erhält man also auch bei der Messung in der Strömungsapparatur nicht  $K_E$ , die Konstante der Enolform, sondern die durch Gleichung (1) definierte Grösse  $K$ . Trotzdem können gute Werte von  $K$  des Acetylacetons nur in der Strömungsapparatur erhalten werden, da während der ziemlich lange Zeit beanspruchenden Messung auf die übliche Art schon merkliche Hydrolyse eintritt. Weiter ist man beim Acetylaceton auf die Glaselektrode angewiesen, da der Wasserstoff der Wasserstoffelektrode das Acetylaceton ziemlich rasch reduziert, und das Chinon der Chinhydronelektrode mit dem Enolat des Acetylacetons zu einer violetten Additionsverbindung zusammentritt.

Zur Messung wurde das Gefäss *A* mit einer Lösung von Acetylaceton beschickt, das in einer zugeschmolzenen Ampulle eingewogen worden war; das Gefäss *B* enthielt Natronlauge. Als Indikatoren wurden zu der Acetylacetonlösung Kaliumjodid und zu der Natronlauge Lösung Kaliumchlorid gegeben. Wir überzeugten uns auch davon, dass beim Vermischen von Natriumenolat mit Salzsäure dieselben Ergebnisse erzielt werden, wenn auch, der eintretenden Hydrolyse des Acetylacetonates wegen, mit einer geringeren Genauigkeit.

<sup>1)</sup> *Nachod*, Z. physikal. Ch. [A] **182**, 193 (1938).

Die Kette, deren Potential mit einem Röhrenpotentiometer<sup>1)</sup> gemessen wurde, ist durch folgendes Schema darzustellen:



Das Vorzeichen der gemessenen Potentiale soll stets so angegeben werden, als ob die Kalomelektrode I den Wert 0 besäße. Und zwar ist in den folgenden Tabellen stets eine Differenz zweier Potentialmessungen  $E = E_1 - E_2$  angegeben, wobei  $E_1$  das Potential der obigen Kette bedeutet und bei der Messung von  $E_2$  der strömende Puffer durch einen Standard-Acetatpuffer ersetzt wurde, dessen  $p_H$ -Wert nach *McInnes*<sup>2)</sup> 4,692 beträgt. Die Prüfung der Glaselektrode mit dem Standard-Acetat-Puffer wurde stets vor jeder neuen Messung vorgenommen. Sämtliche Messungen sind also auf diesen Standardpuffer bezogen und gehen damit letzten Endes auf die von *Harned* und *Ehlers*<sup>3)</sup> gemessene thermodynamische Dissoziationskonstante der Essigsäure zurück. Sämtliche gemessenen Säuren wurden demnach mit Essigsäure in ihrer Stärke verglichen. Ist das in den folgenden Tabellen registrierte Potential positiv, so handelt es sich um eine Lösung mit einem  $p_H$ -Wert unter 4,692; ist es negativ, so ist der  $p_H$ -Wert grösser als 4,692. Aus  $E$  berechnet sich also der  $p_H$ -Wert nach folgender Gleichung:

$$p_H = 4,692 - \frac{E}{0,0591} \quad (4)$$

Sämtliche Messungen sind bei 25° in einem Raumthermostaten mit sorgfältiger Temperatur-Regulierung ausgeführt worden.

In den folgenden Tabellen enthält Kolonne 1 die Nummern des Versuches, Kolonnen 2 und 3 die Zusammensetzung der Lösungen in den Gefässen *A* und *B*, welche durch Einwage festgelegt wurde. Die Ausdrücke in geschweiften Klammern bedeuten dabei die analytischen Konzentrationen und diejenigen in eckigen Klammern die wirklichen Konzentrationen in Molen pro Liter. Die vierte Kolonne enthält das Mittel der während der Strömung gemessenen Potentiale, welche während etwa 10 Minuten verfolgt wurden, wobei die Einzelwerte nie weiter als 0,5 Millivolt auseinander lagen. Die fünfte Kolonne registriert die Resultate der Analyse der abgetropften Flüssigkeit, nämlich die Konzentration der Cl'-Ionen und J'-Ionen in dieser. Aus diesen Konzentrationen kann die Verdünnung der Lösungen aus *A* und *B* berechnet werden, die jeweils in der sechsten Kolonne registriert ist.

<sup>1)</sup> *Schwarzenbach*, *Helv.* **13**, 865 (1930); *Epprecht*, *Diss.* Basel 1936.

<sup>2)</sup> *McInnes*, *Belcher* und *Shełowski*, *Am. Soc.* **60**, 1070 (1938).

<sup>3)</sup> *Harned* und *Ehlers*, *Am. Soc.* **55**, 652 (1936).

Tabelle 1.

Nr.	Lösung in A		Lösung in B		Strömgs. pot. <i>E</i>	Endlösung		Verdünnung von	
	[Acetyl- aceton]	[KJ]	[NaOH]	[KCl]		[J']	[Cl']	Lö- sung A	Lö- sung B
1	0,100	0,0500	0,00977	0,0500	-0,1922	0,00346	0,00353	14,45	14,16
2	0,100	0,0500	0,01954	0,0500	-0,2121	0,00346	0,00351	14,45	14,24
3	0,100	0,0500	0,03908	0,0500	-0,2362	0,00345	0,00350	14,50	14,28
4	0,100	0,0500	0,05862	0,0500	-0,2558	0,00348	0,00347	14,37	14,41
5	0,100	0,0500	0,07816	0,0500	-0,2770	0,00348	0,00347	14,37	14,41
6	0,100	0,0500	0,08793	0,0500	-0,2880	0,00352	0,00338	14,21	14,78

Aus den Verdünnungen der letzten Doppelkolonne kann man weiter die analytischen Konzentrationen von Acetylaceton und Natronlauge in der Endlösung berechnen (Kolonnen 2 und 3 in der Tabelle 2), deren Verhältnis  $a$  wir Neutralisationsgrad nennen wollen (Kolonne 4). Dann folgt in der Tabelle 2 weiter der  $p_H$ -Wert der Lösung, den wir aus dem Potential  $E$  bekommen, darauf der Aktivitätskoeffizient einfach geladener Ionen und schliesslich der  $p_K$ -Wert des Acetylacetons, der sich aus den einzelnen Messungen ergibt.

Tabelle 2.

Nr.	{Acetyl- aceton}	{NaOH}	$a$	$p_H$	$-\log. f$	$p_K$
1	0,00694	0,00068	0,1007	7,95	0,0439	(8,96)
2	0,00694	0,00134	0,2002	8,27	0,0457	8,94
3	0,00692	0,00267	0,4002	8,69	0,0494	8,94
4	0,00691	0,00398	0,596	9,02	0,0527	8,94
5	0,00691	0,00531	0,794	9,38	0,0558	8,93
6	0,00705	0,00595	0,873	9,57	0,0572	(8,92)

Mittel:  $p_K = 8,938$  bei 25°.

Der negative Logarithmus der Aciditätskonstanten  $p_K$  wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$p_K = p_H - \log. \left( \frac{\{\text{NaOH}\} - [\text{OH}']}{\{\text{Acetylaceton}\} - \{\text{NaOH}\} + [\text{OH}']} \right) - \log. f \quad (5)$$

Hierbei ist die Hydroxylionenkonzentration  $[\text{OH}']$  aus dem  $p_H$ -Wert zu berechnen, indem man die anfänglich erhaltene Aktivität ( $\text{OH}'$ ) durch  $f$  dividiert. Man versteht die Gleichung (5) rasch, wenn man bedenkt, dass die Differenz  $\{\text{NaOH}\} - [\text{OH}']$  gleich der Konzentration des Acetylacetonat-ions ist, und man durch Subtraktion dieser Grösse von der analytischen Konzentration  $\{\text{Acetylaceton}\}$  das noch frei vorliegende Acetylaceton erhält. Die Aktivitätskoeffizienten

der Ionen wurden nach dem *Debye-Hückel'schen* Grenzesetz berechnet.

Die  $p_K$ -Werte in der letzten Kolonne zeigen, wie ausgezeichnet die Methode arbeitet. Die grösseren Abweichungen des ersten und letzten Wertes sind nur natürlich, da hier die Neutralisationsgrade  $a$  extrem liegen, wodurch grössere Messfehler entstehen.

### 2. Dihydro-resorcin.

Dihydro-resorcin und Dimethyl-dihydro-resorcin (Dimedon) können sehr gut an der Wasserstoffelektrode titriert werden. Zuverlässige Aciditätskonstanten dieser Substanzen, die aus solchen Titrationskurven erhalten wurden, sind in der folgenden Abhandlung mitgeteilt. Mit Hilfe der Strömungsapparatur sollte lediglich geprüft werden, ob die Neutralisation dieser Verbindungen rasch erfolge. Wenn dies so ist, darf sich das Potential nach Unterbruch der Strömung nicht mehr ändern. Das ist nun in der Tat der Fall, und zwar sowohl bei Zugabe von Alkali zu Dihydro-resorcin als auch bei der Zugabe von Säure zum Enolatsalz. Genau wie beim Acetylaceton ist auch die Neutralisation von Dihydro-resorcin (und der umgekehrte Vorgang) eine rasche Reaktion. Das bedeutet wiederum entweder völlig einseitige Lage des Tautomerisierungsgleichgewichtes zugunsten der Enolform oder unmessbar schnelle Einstellung dieses Gleichgewichtes. Ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Acetylaceton glauben wir, dass hier ersteres und nicht letzteres zutrifft (s. Seite 1150, Zeile 12).

Die folgende Tabelle 3 ist den Tabellen 1 und 2 völlig analog und ohne Kommentar verständlich:

Tabelle 3.

Nr.	Lösung in A		Lösung in B		Strömgs.- pot. $E$	$p_H$	$a$	$p_K$
	{Dihydrores.}	{KJ}	{NaOH}	{KCl}				
1	0,1014	0,0500	0,01981	0,0500	+ 0,0035	4,63	0,204	5,26
2	0,1014	0,0500	0,02475	0,0500	- 0,0298	5,20	0,492	5,26

### 3. Glutacon-dialdehyd.

Das Natriumsalz des Glutacon-dialdehyds (von uns hergestellt aus Pyridin, Chlorsulfonsäure-äthylester und Natronlauge nach *Baumgarten*<sup>1)</sup>, dessen braunrotes Anion die folgende Konstitution<sup>2)</sup> besitzt:



ist eine ordentlich beständige Substanz und auch seine Lösungen in kohlendioxidfremem Wasser halten sich mehrere Stunden ohne

<sup>1)</sup> *Baumgarten*, B. 57, 1624 (1924).

<sup>2)</sup> Jeder Strich ein Elektronenpaar.

Veränderung. Der freie Aldehyd hingegen, der sich beim Ansäuern dieser Lösungen bildet, ist sehr labil, da sich seine Molekeln untereinander zu hochpolymeren Körpern kondensieren.

Wahrscheinlich findet vor diesem Prozess eine ziemlich rasche Ketonisierung der anfänglich entstehenden Enolform statt. Schützt man die gelben Salzlösungen nicht durch Zugabe von wenig Alkali vor dem Einfluss des Kohlendioxyds der Luft, so macht sich die Polymerisation auch in diesen bemerkbar in einer deutlichen Farbvertiefung zu Rotgelb und Rot. Nach einigen Wochen sind die Lösungen der Salze des Glutacon-dialdehydes zu einer roten Gallerte erstarrt.

Deswegen ist es nicht möglich, beständige Puffergemische von Glutacon-dialdehyd und seinem Salz herzustellen, so dass man zur Bestimmung der Aciditätskonstante dieser Substanz auf die Strömungsapparatur angewiesen ist, welche sich dann auch ausgezeichnet bewährt hat. In das Gefäß *A* wurde die Lösung von reinstem, mehrmals umkrystallisiertem Natriumsalz des Glutacon-dialdehyds ( $\{Na(C_5H_5O_2) \cdot (H_2O)_2\}$ ), dem als Indikator Kaliumjodid zugesetzt wurde, eingefüllt. Das Gefäß *B* enthielt Salzsäure. Die Bestimmung des Verdünnungsgrades geschah durch potentiometrische Titration auf Jodid und Chlorid mit Silbernitrat in der mit Salpetersäure angesäuerten Endlösung. Nach Einschalten der Strömung erhielten wir ein sehr schön konstantes „Strömungspotential“, das nach Unterbruch der Strömung („Ruhepotential“) sich rasch änderte und negativer wurde. Die rasch angesäuerte Lösung des Natriumglutaconates wird also beim Stehen alkalischer, weil die saure Enolform durch Ketonisierung oder Polymerisation aus dem Aciditätsgleichgewicht verschwindet. Sämtliche Messungen sind in der folgenden Tabelle registriert.

Tabelle 4.

Nr.	Lösung in <i>A</i>		Lösung in <i>B</i> {HCl}	Strömgs.- pot. <i>E</i>	Ruhe- pot. <sup>1)</sup>	p <sub>H</sub> <sup>2)</sup>	<i>a</i>	p <sub>K</sub>
	{Salz}	{KJ}						
1	0,0642	0,0500	0,01011	-0,1025	-0,1275	6,42	0,164	5,76
2	0,0642	0,0500	0,02022	-0,0792	-0,108	6,04	0,318	5,76
3	0,0642	0,0500	0,03538	-0,0560	-0,085	5,62	0,546	5,74
4	0,0642	0,0500	0,05055	-0,0240	-0,045	5,10	0,802	5,75
5	0,0642	0,0500	0,02830	-0,0641	-0,082	5,77	0,452	5,73
6	0,0644	0,0500	0,05055	-0,0311	—	5,16	0,785	5,77
7	0,0563	0,0500	0,05055	-0,0007	-0,019	4,65	0,924	5,75
8	0,0732	0,0500	0,02022	-0,0924	-0,118	6,20	0,262	5,80

Mittel: p<sub>K</sub> = 5,75(7) bei 25°.

1) 10 Minuten nach Ausschalten der Strömung.

2) p<sub>H</sub> der strömenden Flüssigkeit.

Die Enolform des Glutacon-dialdehyds ist also eine verblüffend starke Säure und steht den Carbonsäuren in ihrer Stärke schon sehr nahe. Über die Diskussion dieser Resultate siehe nächstfolgende Abhandlung.

#### 4. Triacetylmethan.

Triacetylmethan selbst ist ebenfalls eine leicht zersetzliche Substanz, während seine Salze sich in Lösung einige Stunden ohne Veränderung halten. Das Triketon wurde von uns nach den Angaben von *Stein* und *Kellermann*, *Nef* und *Birkenbach* durch Umsatz vom Natriumsalz des Acetylacetons mit Acetylchlorid hergestellt<sup>1)</sup>. Das im Vakuum destillierte reine Produkt (Sdp. 104° unter 19 mm Druck) wurde in kleinen Glasampullen abgewogen, eine Ampulle in einem Masskolben zerstoßen und mit Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein genau neutralisiert. Eine solche Lösung des Natriumsalzes bildete nach Zusatz von Kaliumjodid als Indikator die Füllung des Gefässes *A*, während das Gefäss *B* Salzsäure enthielt. Die Potentiale blieben nach Unterbruch der Strömung sehr gut konstant. Bei den tiefen p<sub>H</sub>-Werten des Puffergebietes dieses Triketons bedeutet das wohl: Triacetylmethan ist völlig enolisiert<sup>2)</sup>.

Tabelle 5.

Nr.	Lösung in <i>A</i>		Lösung in <i>B</i>	Strömgs.- pot. <i>E</i>	p <sub>H</sub>	Ruhe- pot.	<i>a</i>	p <sub>K</sub>
	{Enolsalz}	{KJ}	{HCl}					
1	0,0629	0,0500	0,02022	-0,0872	6,18	-0,0875	0,306	5,83
2	0,0629	0,0500	0,03033	-0,0615	5,81	-0,0615	0,495	5,81
3	0,0629	0,0500	0,04044	-0,0375	5,46	-0,0380	0,670	5,79

Mittel: p<sub>K</sub> = 5,81.

<sup>1)</sup> *Nef*, A. 277, 71 (1893); *Birkenbach*, *Kellermann* und *Stein*, B. 65, 1071 (1932).

<sup>2)</sup> *Birkenbach* und Mitarbeiter (B. 65, 1071 (1932)) machen die ausserordentlich merkwürdige Angabe, dass Triacetylmethan erst mit einem mehrfachen Überschuss an Alkalihydroxyd in die Enolform übergeführt werden könne, obschon sie selbst feststellen, dass das Triketon schon in der Gegend von p<sub>H</sub> = 6 neutralisiert wird. Diesen Schluss ziehen sie aus den Absorptionsspektren des Triketons, welche unter Zusatz wechselnder Mengen Lauge aufgenommen wurden, wobei sich das Spektrum kontinuierlich verändert, wie es der Fall ist, wenn ein Körper langsam in einen andern übergeht. Nun ist es aber widersinnig, von einem Ketosalz und einem Enolsalz zu sprechen, da es nur ein einziges mesomeres Enolat-ion gibt. Offenbar sind die Versuchsergebnisse der genannten Autoren dadurch entstanden, dass ihre sehr verdünnten Lösungen genügend Kohlendioxyd enthielten, um den grössten Teil des zugegebenen Alkalis zu neutralisieren. Sie arbeiteten also wahrscheinlich in einem Kohlensäurepuffer mit p<sub>H</sub>-Werten um 6, und konnten beobachten, wie die Enolform des Triketons mit steigendem p<sub>H</sub> langsam in das Enolat-ion übergang. Das Spektrum, welches *Birkenbach* und Mitarbeiter als dasjenige der reinen Enolform ansehen, wäre dann dasjenige des Enolat-ions. In der Tat ist dieses fast identisch mit demjenigen des Acetylacetonat-ions, was, wie in einer spätern Abhandlung gezeigt werden soll, zu erwarten ist.



Für die Formel IIIb spricht die Analyse der farblosen Pseudobase, die von *Thiele* und *Stemmig* angegeben wird und auf die Formel  $C_{11}H_{12}N_2$  stimmt. Für die Formel IIIa eines Hydrolysenproduktes spricht der Umstand, dass die Lösung der Pseudobase Eisen(III)-chloridreaktion zeigt und saure Eigenschaften besitzt, indem sie in überschüssigem Alkalihydroxyd löslich ist. Wahrscheinlich geht IIIa beim Isolieren und Trocknen leicht in IIIb über.

Uns war vor allem wichtig, die Lage des Aciditätsgleichgewichtes  $I \rightarrow II$  kennen zu lernen, eine Aufgabe, die sich mit Hilfe der Strömungsapparatur schön lösen liess, obschon der Übergang  $II \rightarrow III$  ebenfalls ziemlich rasch erfolgt. In das Gefäss *A* wurde eine Lösung des Chlorides *I* eingefüllt; das Gefäss *B* enthielt Natronlauge und Kaliumjodid. Die ausgeströmte Flüssigkeit wurde sodann auf *Cl'* und *J'* analysiert und so der Verdünnungsgrad ermittelt:

Tabelle 6.

Nr.	Lösung in <i>A</i>	Lösung in <i>B</i>		Strömungs- pot.	$p_H$	<i>a</i>	$p_K$
	{Farbsalz}	{NaOH}	{KJ}				
1	0,1004	0,0495	0,0500	-0,2572	9,04	0,524	8,96
2	0,1004	0,0594	0,0500	-0,2693	9,23	0,624	8,97
3	0,1004	0,0793	0,0500	-0,3022	9,80	0,838	(9,04)

Mittel:  $p_K = 8,98$ .

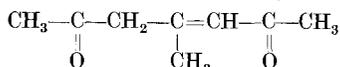
Die während der Strömung gemessenen gut konstanten Potentiale steigen nach deren Unterbruch fast momentan an und werden um etwa 0,180 Volt positiver. Die gelbe Substanz *II* wird also durch die auf den Verlust des Protons folgende Reaktion  $II \rightarrow III$  sehr weitgehend aus dem Aciditätsgleichgewicht entfernt. Titriert man das Salz mit dem Kation *I* mit Natronlauge an der Wasserstoffelektrode, so sinken bei jeder Zugabe von Natronlauge die Potentiale, um dann bald umzukehren und wieder zu steigen. Die Endwerte liegen schliesslich bei einem Potential, das einem  $p_H$ -Wert von ca. 4,5 entspricht. Diese Endwerte bilden zusammen eine recht gut aussehende Titrationskurve, aus der sich ein  $p_K$ -Wert von etwa 4,5 ableiten lässt. Dieser Wert entspricht der Konstanten:

$$K = \frac{(H^+)(III)}{(I)} = 10^{-4,5}$$

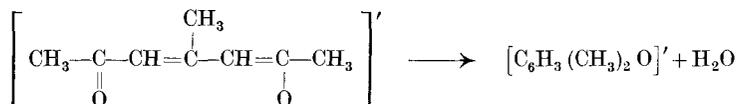
so dass wir für das Verhältnis  $II/III$  ebenfalls etwa  $10^{-4,5}$  erhalten. Die gelbe Zwischenverbindung *II* wird demnach sehr vollständig hydrolysiert oder ketonisiert.

d) Messungen an Trimethyl-pyroxonium-perchlorat.

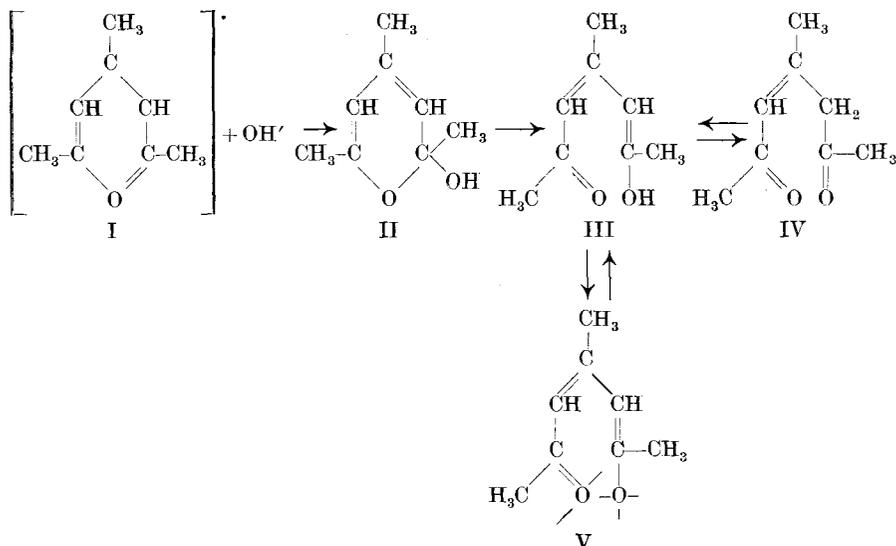
Wir wünschten auch die Aciditätskonstante des Diketons (4)-Methyl-hepten-(3)-dion-(2,6) oder seiner Enolform kennen zu lernen, um sie mit derjenigen des Glutacon-dialdehyds vergleichen zu können:



In der Literatur findet man die Herstellung dieses Diketons aus dem Pyroxoniumsalz mit dem Kation I beschrieben. Es handelt sich aber um eine sehr unbeständige Substanz, die wohl kaum in ganz reinem Zustand zu fassen ist. Auch die Salze der Enolform können nicht rein erhalten werden, da sie sehr leicht in die Salze des Xylenols übergehen:



Da wir der Überzeugung waren, das genannte Diketon und sein Salz müsse sich beim Zugeben von Alkalihydroxyd zu der Lösung des Pyroxoniumsalzes bilden, unternahmen wir die folgenden Messungen mit der Strömungsapparatur.



Die farblose Lösung des Trimethyl-pyroxonium-perchlorates reagiert ziemlich stark sauer. Gibt man zu einer solchen nur wenig Natronlauge, so bildet sich eine rasch wieder verschwindende Gelbfärbung. Sobald aber die zugegebene Menge mehr als ein Mol Natronlauge pro Mol Perchlorat beträgt, bleibt die gelbe Farbe bestehen.

Genau so verhält es sich mit den nach Unterbruch der Strömung beobachteten Potentialen, die in der folgenden Tabelle 7 registriert sind. Beträgt das Verhältnis von Natronlauge zu Pyroxoniumsalz, also der Wert  $a$ , weniger als 1, so steigen die Potentiale nach Unterbruch der Strömung sofort rasch an, die Lösung wird also saurer. Sobald  $a$  grösser als 1 wird, so bleiben die Potentiale auch nach Stromunterbruch konstant.

Dieser Befund kann folgendermassen interpretiert werden: Das Pyroxonium-Kation I ist deshalb eine Säure, weil es Hydroxylionen zu binden vermag (es ist also nach *Lewis*<sup>1)</sup> eine Säure zweiter Art). Das primäre Anlagerungsprodukt ist die Molekel II, die nun durch eine Bindungsverschiebung zum Enol III aufgespalten wird. Schliesslich wird dieses Enol noch zum Diketon IV ketonisieren. Mindestens einer dieser Prozesse ist eine Zeitreaktion, so dass die zugegebenen Hydroxylionen nicht momentan verschwinden. D. h. der Gesamtprozess — als Summe der Einzelprozesse — ist nur dann merklich langsam, wenn schon fast keine Hydroxylionen mehr vorhanden sind. Die ersten Mengen zugegebener Lauge werden momentan verschluckt, so dass der  $p_H$ -Wert nicht über 7 steigt; dann sinkt er aber langsam weiter bis in die Gegend von  $p_H = 4$ . Welcher der drei in Frage kommenden Prozesse  $I \rightarrow II$ ;  $II \rightarrow III$ ;  $III \rightarrow IV$  langsam ist, kann vorläufig nicht gesagt werden. Aber es ist sehr wahrscheinlich, dass sich schon kurz nach Zugabe des Alkalihydroxydes die entsprechende Menge Keton IV im Gleichgewicht mit dessen Enolform III befindet.

Tabelle 7.

Nr.	Lösung in A		Lösung in B		Strömgs.- pot.	$p_H$	Ruhe- pot. <sup>2)</sup>	$a$	$p_K$
	{Pyroxo- niumsalz}	{KJ}	{NaOH}	{KCl}					
1	0,0469	0,0250	0,0198	0,0500	- 0,1045	6,46	+ 0,034	0,220	—
2	0,0469	0,0250	0,0297	0,0500	- 0,1295	6,88	+ 0,014	0,637	—
3	0,0469	0,0250	0,0496	0,0500	- 0,2762	9,38	- 0,200	1,044	—
4	0,0469	0,0250	0,0693	0,0500	- 0,3569	10,74	- 0,3569	1,430	11,38
5	0,0469	0,0250	0,0991	0,0500	- 0,3795	11,11	- 0,3794	1,999	11,20
6	0,0469	0,0250	0,0793	0,0500	- 0,3647	10,87	- 0,3653	1,655	11,10

Mittel:  $p_K = 11,23$ .

Geben wir nun mehr als ein Mol Alkali zu ( $a > 1$ ), so kann der  $p_H$ -Wert nicht mehr unter 7 sinken, und die Vorgänge  $I \rightarrow III$  bzw.  $IV$  sind ebenfalls rasch, so dass momentan die gesamte Menge des Pyroxoniumions in das Keto-Enol-Gemisch III und IV verwandelt wird. Der Überschuss des Alkali dient dann weiter zur Salzbildung,

<sup>1)</sup> *Lewis N. G.*, J. Franklin Inst. **226**, 293 (1938).

<sup>2)</sup> 10 Minuten nach Unterbruch der Strömung.

also zur Bildung des Enolat-ions V. Wenn der Wert von  $a$  zwischen 1 und 2 liegt, so gelangen wir demnach zu einem Puffer mit der Säure (III+IV) und der Base V. Der  $p_K$ -Wert der folgenden Tabelle bedeutet also den negativen Logarithmus von  $K$ :

$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{Enolat V})}{(\text{Enol III})+(\text{Keto IV})}$$

also die gesuchte Aciditätskonstante des 4-Methyl-hepten-(3)-dion-(2,6).

Die drei gefundenen  $p_K$ -Werte stimmen nicht sehr gut überein, was aber wahrscheinlich davon herrührt, dass die Aciditätskonstante sehr klein und der  $p_H$ -Wert der Puffer in den Versuchen 4, 5 und 6 sehr hoch ist. Bei so hohen  $p_H$ -Werten gibt es an der Glaselektrode asymmetrische Potentiale, und ganz allgemein leidet die Genauigkeit der Berechnung der  $p_K$ -Werte.

Dass das Diketon, welches sich vom Glutacon-dialdehyd durch Ersatz dreier Wasserstoffe durch Methylgruppen ableitet, eine etwa 100 000 mal schwächere Säure ist als der Aldehyd, scheint auf den ersten Blick erstaunlich. Eine Erklärung hierfür findet sich in der nächstfolgenden Abhandlung.

Der Eine von uns (*G. S.*) möchte auch an dieser Stelle für Mittel aus dem *Aluminiumfonds Neuhausen*, welche diese Arbeit ermöglicht haben, bestens danken.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 134. Aciditätsmessungen an mesomeren Säuren und Basen.

#### Einige Aussagen über die Resonanzenergie

von G. Schwarzenbach und K. Lutz.

(2. IX. 40.)

#### 1. Substitutionseinflüsse.

Man kann ein Verständnis der Acidität (Basizität) der verschiedensten Säuren (Basen) dadurch anstreben, dass man diese als Substitutionsprodukte der einfachen Hydride, vornehmlich  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}_3$ ,  $\text{OH}_2$  und  $\text{SH}_2$ , auffasst und eine Analyse des Substituenteneinflusses versucht. Man hat dann zwischen drei prinzipiell voneinander verschiedenen Wirkungen des Substituenten zu unterscheiden. Die Änderung, welche durch den Substituenten an der Säure-(Base)-Molekel hervorgerufen wird, kann nämlich betreffen:

A. Die Umgebung der sauren (basischen) Partikel, durch Änderung des elektrostatischen Feldes rings um dieselbe. (Elektrostatischer Einfluss).