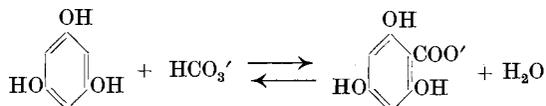


48. Kinetik der Phloroglucincarbonsäure

von Emil Baur und P. Giger.

(21. I. 43.)

Phloroglucin und Hydrogencarbonation verbinden sich in wässriger Lösung zu Phloroglucincarbonsäureion nach der Gleichung:



Die Umsetzung ist umkehrbar, die Geschwindigkeit im Hin- und Gegensinn, sowie das Gleichgewicht, sind im Intervall von 40° bis 60° bequem messbar. Solche Messungen sind mit Ausführlichkeit von *O. Widmer*¹⁾ beigebracht wurden. Das Interesse, das denselben zukommt, besteht darin, dass die R. G. im Hin- und Gegensinn mit dem Postulat von *Guldberg* im Widerspruch steht, welches aussagt:

$$v_{\rightarrow} = K \cdot v_{\leftarrow}$$

In Worten: das Verhältnis der Einzelgeschwindigkeiten v ergibt die Gleichgewichtskonstante K . Die v sind nicht die unmittelbar der Messung zu entnehmenden Geschwindigkeitskonstanten. Die unmittelbar gegebenen Geschwindigkeitsfaktoren wollen wir bezeichnen als λ_{\rightarrow} im Hin- und λ_{\leftarrow} im Gegensinn. Für diese folgt aus der Theorie, dass ihr Quotient den Wert

$$\frac{\lambda_{\rightarrow}}{\lambda_{\leftarrow}} = 1$$

ergeben muss. Die Theorie verlangt, dass diese Gleichheit um so strenger erfüllt sei, je näher man ans Gleichgewicht heranrückt. Geben Messungen unbedingt sichere Abweichungen von diesem kanonischen Verhalten, so haben sie weittragende Bedeutung.

Es war daher sehr zu begrüßen, dass *A. Berthoud* in Neuenburg eine Nachprüfung der von *O. Widmer* im zürcher physikalisch-chemischen Laboratorium gefundenen Anomalie, die sich ausser auf den Fall des Phloroglucins noch auf den analogen des Pyrogallols erstreckte, veranlasst hat²⁾.

Leider fiel die Nachprüfung durch *D. Porret* im Falle des Pyrogallols negativ aus. Zwar hat *Porret* nicht in dem verlangten Intervall in nächster Nähe des Gleichgewichtes gemessen, da er zuverlässige Werte in diesem Gebiet zu erhalten für ausgeschlossen hielt. Mit den weit vom Gleichgewicht entfernten Geschwindigkeiten kann man aber überhaupt für unseren Zweck nichts anfangen. Der *Widmer*'sche

¹⁾ Z. physikal. Ch. **140**, 161 (1929).

²⁾ *A. Berthoud* und *D. Porret*, J. chim. phys. **30**, 396 (1933).

Knick auf der Δ, v -Kurve (Δ = Entfernung vom Gleichgewicht, v = Geschwindigkeit, mit der kanonischen Bedingung $v/\Delta = \lambda$) war damit in Frage gestellt.

Die experimentelle Schwierigkeit besteht darin, die Titration mit genügender Schärfe auszuführen. Diese Schwierigkeit, herrührend von Braunfärbung während der Titration an der Luft, ist von *O. Widmer* nicht völlig überwunden worden, daher seine Messungen nicht unerhebliche Streuung aufweisen, die übrigens seinen Effekt, der ein ganz grober ist, nämlich 5- bis 6mal schnellerer Reaktionsablauf auf Seite der Bildung der Carbonsäure, nicht aufheben konnte. Immerhin war es bei der Wichtigkeit der Sache unumgänglich, das Resultat über jede mögliche Anfechtung hinaus sicherzustellen.

Es war also eine erneute Untersuchung anzuheben. Das hiesige Institut hat hierauf ziemlich lange warten lassen. Mit einer blossen Wiederholung war nichts gewonnen; man musste mit überlegener Methode eingreifen. Eine solche bot sich erst dar, als die Glaselektrode ein leicht zugängliches, käufliches Instrument geworden war. Mit dieser gelang die erstrebte Verschärfung der Titration. Als zweites, schätzbares Hilfsmittel für Versuche, die sich über Wochen erstrecken, ist der auch erst neuerdings zur Verfügung stehende Umwälzthermostat noch zu nennen.

Was wir zur Verbesserung der Arbeit *Widmer's* für die Pyrogallolcarbonsäure bei der Temperatur von 80° vorzulegen hatten, ist im Vorjahre an dieser Stelle mitgeteilt worden¹⁾. In zwei Bildungs- und zwei Zerfallsansätzen wurden die Gleichgewichtskonstanten erhalten:

$$K = \frac{(\text{Pyro}) (\text{HCO}_3')}{(\text{Pyro CO}_2')} = 2,15-2,07-1,97-1,87, \text{ Mittel: } 2,03$$

ergibt sich aus der Gleichung:

$$v = \lambda [(\text{Pyro}) (\text{HCO}_3') - K \cdot (\text{Pyro CO}_2')]$$

Wir erhalten im Bildungsversuch

$$\lambda_{\rightarrow} = 5,8$$

im Zerfallsversuch:

$$\lambda_{\leftarrow} = 0,95$$

Nach der *Guldberg's*chen Kinetik sollte der Quotient = 1 sein. Statt dessen erhalten wir

$$\frac{\lambda_{\rightarrow}}{\lambda_{\leftarrow}} = 6,1$$

übrigens nahe übereinstimmend mit *Widmer*, der 5,7 angibt.

Ein Blick auf die a.a.O. abgebildete Reaktionskurve zeigt, dass die Abweichung von der *Guldberg*-Kinetik weit ausserhalb irgend eines möglichen Versuchsfehlers liegt. Im übrigen verweisen wir hier und für das folgende auf die Tabellen in der Dissertation von *P. Giger*.

¹⁾ Helv. 25, 527 (1942).

Wir geben nun in den Figuren 1, 2, 3 in willkürlichen Einheiten die entsprechenden Reaktionskurven der Phloroglucincarbonsäure für 42°, 50°, 60°.

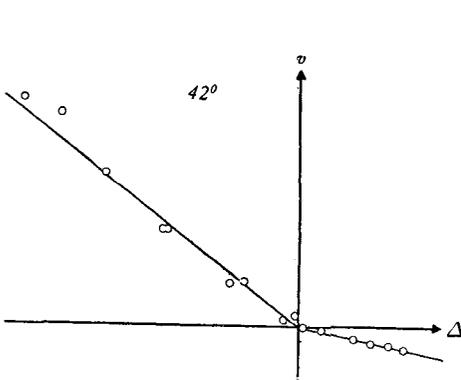


Fig. 1.

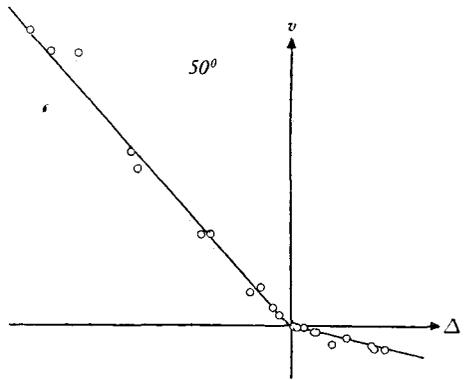


Fig. 2.

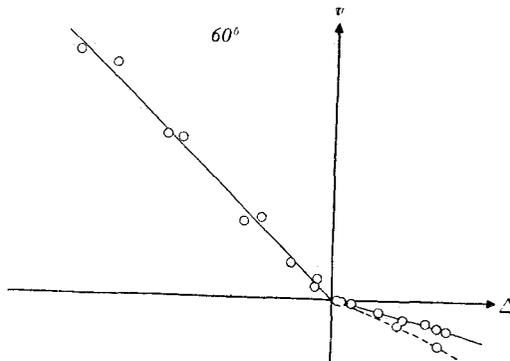


Fig. 3.

Die Gleichgewichtskonstanten sind:

$$K_{42} = 1,10$$

$$K_{50} = 1,20$$

$$K_{60} = 1,32$$

Aus K_{42} und K_{60} berechnet sich die Wärmetönung $Q = 2130$ cal. Wird mit dieser Wärmetönung K_{50} zurückgerechnet, so kommt K_{50} identisch mit dem gemessenen Wert heraus.

Die λ haben die folgenden Werte:

t°	λ_{\rightarrow}	λ_{\leftarrow}	$\frac{\lambda_{\rightarrow}}{\lambda_{\leftarrow}}$
42	16,4	4,5	3,64
50	46,1	10,5	4,23
60	100,6	24,1	4,17

Die λ -Quotienten nehmen regelmässigen, fast linearen Verlauf mit der Temperatur, wodurch sich die Einzelwerte gegenseitig kontrollieren. Die RGT-Regel ist mit einem üblichen Koeffizienten zwischen 2 und 3 erfüllt.

Unser Befund bedeutet für *Guldberg's* Gleichung

$$K = \frac{\kappa_{\rightarrow}}{\kappa_{\leftarrow}}$$

dass beim Überschreiten des Gleichgewichtspunktes die κ sich sprungweise im Mittel um einen Faktor 4 ändern. Dies ist sinnlos. Man musste also entweder annehmen, dass das chemische Gleichgewicht nicht stationär ist, oder, da dies mit der Molekularstatistik in Konflikt käme, so muss man annehmen, dass der Knick auf der Δ, v -Kurve in nächster Nähe des Gleichgewichts einem stetigen Übergang Platz macht. Unter allen Umständen fällt die bisher uneingeschränkt gültige Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit dahin; sie muss einer einschneidenden Erweiterung unterzogen werden¹⁾.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule. Januar 1943.

49. Zwei Protonen in einem Schritt

von G. Schwarzenbach und Reinhard Sulzberger.

(22. I. 43.)

1. Zwei Elektronen in einem Schritt.

Ein Reduktionsmittel kann als ein Elektronendonator bezeichnet werden. Die organischen Reduktionsmittel, welche sich reversibel oxydieren lassen, sind fast stets Hydrochinon-artige Verbindungen. Durch die Oxydation zum entsprechenden Chinon verliert ein solches Reduktionsmittel zwei Elektronen. Diese zwei Elektronen werden üblicherweise in einem einzigen Schritt abgegeben, so dass die Reaktion vom Hydrochinon direkt zum Chinon führt. Der Grund dafür, dass Reduktionen und Oxydationen im Gebiet der organischen Chemie fast stets zwei Elektronen benötigen, liegt in der Tendenz der Elektronen, Paare zu bilden. Die Zwischenstufe einer derartigen Reaktion würde ein Elektron mehr besitzen als das Chinon und ein Elektron weniger als das Hydrochinon und wäre eine Partikel mit ungerader Elektronenzahl, die als ein Radikal zu bezeichnen ist. Derartige Radikale sind im allgemeinen unstabil. Erst die Arbeiten

¹⁾ Vgl. E. Baur, Reaktionskinetik und zweiter Hauptsatz, Helv. **24**, 783 (1941).