

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.

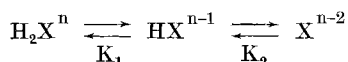
Ein Reduktionsmittel kann als ein Elektronendonator bezeichnet werden. Die organischen Reduktionsmittel, welche sich reversibel oxydieren lassen, sind fast stets Hydrochinon-artige Verbindungen. Durch die Oxydation zum entsprechenden Chinon verliert ein solches Reduktionsmittel zwei Elektronen. Diese 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).

von *L. Michaelis*¹⁾ haben gezeigt, dass doch solche Radikale, die als Semichinone bezeichnet werden, manchmal als Zwischenstufen bei Reduktions- und Oxydationsprozessen auftreten können. In stark sauren und stark alkalischen Lösungen treten Semichinone sogar häufig auf²⁾.

2. Zwei Protonen in einem Schritt.

Ein Reduktionsmittel kann mit einer Säure verglichen werden. Ersteres ist ein Elektronendonator und letztere ein Protonendonator. Während aber ein organisches Reduktionsmittel gewöhnlich gleichzeitig zwei Elektronen abgibt, verliert eine mehrprotonige Säure ihre Protonen stets stufenweise. Bei einer zweiprotonigen Molekelsäure H_2X kann man mit einem Mol Base stets das Hydrogensalz $\{Na(HX)\}$ mit dem Anion HX^- gewinnen und erst bei weiterem Alkalizusatz entsteht das Salz ohne saure Protonen $\{Na_2X\}$. Genau so ist es, wenn wir von einer Kation- ($n = +1$) oder einer Anionsäure ($n = -1$) ausgehen, so dass der Neutralisationsvorgang stets folgendermassen zu formulieren ist:



In allen bisher untersuchten Fällen ist die Zwischenstufe HX eine stabile Partikel mit einem bestimmten Existenzbereich auf der p_H -Skala. Die Grösse dieses Existenzbereiches ist in der Differenz ($p_{K_2} - p_{K_1}$) anzugeben. Je kleiner diese Differenz ist, um so weniger stabil ist die Zwischenstufe HX . Die Bedingung für ihre Unstabilität ist also:

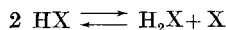
$$(p_{K_2} - p_{K_1}) \ll 0; \text{ oder } K_2 \gg K_1 \quad (1)$$

Das heisst, die Säure HX wäre stärker als die Säure H_2X . Sobald man aus H_2X ein Proton ablöst, würde das zweite Proton auch herauspringen.

Nehmen wir von einem Mol H_2X ein Mol Protonen weg, geben wir also ein Mol Alkali zu, so gibt es zwei mögliche Grenzfälle:

1. HX ist stabil; es liegt dann vor 1 Mol HX ; Bedingung: $K_1 \gg K_2$
2. HX ist unstabil; es liegt dann vor $\frac{1}{2}$ Mol H_2X und $\frac{1}{2}$ Mol X ; Bedingung: $K_1 \ll K_2$

Zwischen diesen Grenzfällen gibt es alle möglichen Übergänge, je nach der Lage des Gleichgewichtes:



das messbar ist in der Gleichgewichtskonstanten:

$$\frac{(H_2X)(X)}{(HX)^2} = K_2/K_1 \quad (2)$$

¹⁾ *L. Michaelis* und *M. P. Schubert*, Chem. Rev. **22**, 437 (1938). Hier auch eine Zusammenstellung aller früheren diesbezüglichen Arbeiten.

²⁾ Begründung s. *G. Schwarzenbach* und *L. Michaelis*, Am. Soc. **60**, 1667 (1938). Beispiele s. *L. Michaelis*, *S. Granick* und *M. P. Schubert*, Am. Soc. **62**, 204, 1802 (1940).

In allen bisher bekannt gewordenen Fällen ist HX stabil, also $K_1 > K_2$. Das ist auf Grund von valenzchemischen Überlegungen auch zu erwarten, denn es besteht kein Grund, weshalb HX unbeständig sein soll. Die Partikel HX ist im Gegensatz zu der Zwischenstufe bei Redoxprozessen kein Radikal. Im Gegensatz zu den Elektronen kommen ja die Protonen nicht paarweise vor und verlassen deshalb eine Molekel auch nie zu Zweien wie es die Elektronen tun.

3. Zwei Basen in einem Schritt.

Im vorhergehenden Artikel¹⁾ hat der eine von uns gezeigt, dass es Säuren gibt, welche zwei Hydroxylionen in einem Schritt verbrauchen, wie z. B. der Indikator Pyridinium-glutacondialdehyd-perchlorat. Derartige Säuren sind aber nicht zweiprotonig, sondern auf andere Art und Weise zweibasisch²⁾, indem das erste Hydroxylion an die saure Partikel addiert wird und nicht von dieser ein Proton aufnimmt. Der Fall: zweibasisch in einem Schritt, ist selten, aber nicht neu³⁾, den Fall aber: zweiprotonig in einem Schritt, hat man bisher noch niemals angetroffen.

4. Strukturelle Erfordernisse für $K_1 < K_2$.

In allen bisher bekannt gewordenen Fällen ist also die Säure H_2X stärker als die Säure HX, d. h. $K_1 > K_2$. Hierfür gibt es eine statistische und eine elektrostatische Ursache. Erstens ist H_2X aus rein statistischen Gründen 4mal so stark wie HX⁴⁾ (die Wahrscheinlichkeit, dass aus H_2X ein Proton austritt, ist doppelt so gross wie diejenige, dass HX eines verliert, und wiederum ist die Wahrscheinlichkeit, dass X ein Proton aufnimmt, doppelt so gross wie dass dies HX tut), also: $K_1/K_2 = 4$. Zweitens ist das positiv geladene Proton beim Austritt aus HX stärker behindert als das erste Proton beim Verlassen von H_2X ⁵⁾, deshalb wird $K_1/K_2 > 4$.

Wollen wir K_2 grösser als K_1 machen, so müssen wir die Partikel H_2X so bauen, dass beim Verlust des zweiten Protons eine Stabilisierung der Elektronenkonfiguration stattfinden kann. Die damit verbundene Energie stabilisiert dann die Partikel X gegenüber HX, d. h. sie erhöht die Acidität von HX, vergrössert also K_2 . Eine solche

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **26**, 418 (1943).

²⁾ Zweibasisch heisst also: zwei Äquivalente Base verbrauchend.

³⁾ Die zur Komplexbildung neigenden Metallkationen können ebenfalls Säuren genannt werden, da sie Basen, z. B. NH_3 , verbrauchen. Wenn man das tut, so muss man die meisten von ihnen als zwei- oder mehrbasisch in einem Schritt bezeichnen. So ist z. B. von Silberion gezeigt worden, dass die Komplexbildung in einem Schritt zum $[Ag(NH_3)_2]^+$ führt. Über die Gleichgewichte bei solchen Komplexbildungsreaktionen s. Jannik Bjerrum, „Metal ammine formation in aqueous solution“, Kopenhagen 1941.

⁴⁾ N. Bjerrum, Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923).

⁵⁾ N. Bjerrum, Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923); C. K. Ingold, Soc. **1931**, 2153, 2179; G. Schwarzenbach, Helv. **16**, 522 (1933), Z. physikal. Ch. **176**, 133 (1936).

zu je 39% in Form von I und III und zu 22% in Form von II vor. Trotzdem die Zwischenstufe nicht vollkommen unstabil ist, bedeuten die obigen p_K -Werte ein interessantes Ergebnis, denn bisher hat man noch nie eine zweiprotonige Säure gefunden mit einem Verhältnis von K_1/K_2 von weniger als 4.

6. Die Bestimmung der Aciditätskonstanten.

Leider war es nicht möglich, eine potentiometrische Neutralisationskurve von I aufzunehmen, da die Salze des Dioxy-glutacondianils zu schwerlöslich und seine wässrigen Lösungen zu unbeständig sind. Die roten Lösungen, die man bei Alkalizugabe erhält, bleichen nämlich langsam wegen irreversibler Hydrolyse des Farbstoffes aus. Deshalb wurden mit Hilfe des „Leifo“-Photometers Extinktionskurven aufgenommen, welche die Extinktion zur Zeit der Zugabe von Indikator zum Puffer als Funktion des p_H -Wertes wiedergeben (Fig. 1).

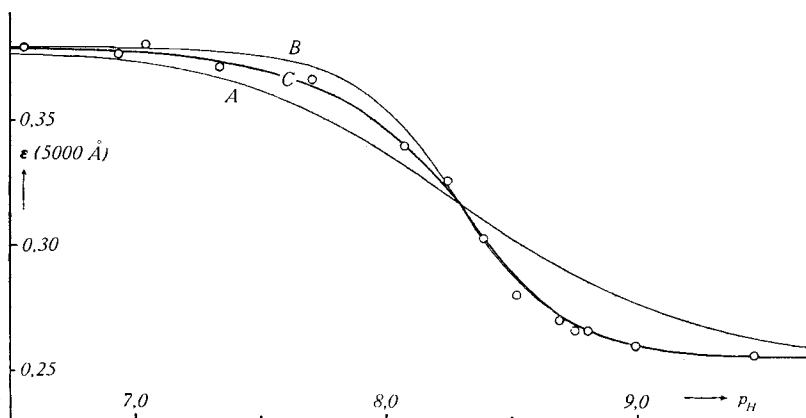


Fig. 1.

Die Extinktion wurde jeweils über längere Zeit verfolgt und diejenige zur Zeit des Mischens durch Extrapolieren ermittelt. Als Filter diente ein solches, welches bei 5000 Å das Maximum der Durchlässigkeit zeigt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert I stärker als II, deshalb senken sich die Kurven vom Wert $\epsilon_I = 0,379$ zum Wert $\epsilon_{III} = 0,256$. Die Farbstoffkonzentration beträgt etwa 10^{-5} Formelgewichte im Liter. Als Puffer diente das System Veronal-Veronal-Natrium, und die ionale Stärke wurde stets konstant gehalten.

Man erkennt deutlich, dass die Kurve C, die durch die Messpunkte geht, unsymmetrisch ist. Die Extinktion sinkt in der ersten Hälfte (oberhalb $= (\epsilon_I + \epsilon_{III})/2$) langsamer als in der zweiten Hälfte. Wir haben die Kurve 6 mal mit etwas verschiedenen Farbstoffkonzentrationen durchgeführt, so dass dieser unsymmetrische Verlauf feststeht und nicht etwa durch Versuchsfehler vorgetäuscht wird.

Kurve A stellt das Verhalten eines gewöhnlichen Indikators dar, der zwischen denselben Extinktionskoeffizienten mit derselben Indikatorkonstanten umschlägt nach der Gleichung:

$$(\text{H}^+) \frac{[\text{III}]}{[\text{I}]} = K,$$

und Kurve B das Verhalten eines Indikators wie Pyridinium-glutacondialdehydkation, bei dem die Zwischenstufe gar nicht auftritt:

$$(\text{H}^+)^2 \frac{[\text{III}]}{[\text{I}]} = K^2.$$

Unser Indikator verkörpert also weder den einen noch den zweiten Extremfall. Es gelingt, die unsymmetrische Kurve C dadurch zu erklären, dass man annimmt, die Zwischenstufe II trete doch in einer bestimmten Konzentration auf und besitze eine Absorption, die bei der betreffenden Wellenlänge nicht nur kleiner ist als diejenige von I, sondern auch kleiner als diejenige von III. In einem solchen Fall ist die Extinktion bei $p_{\text{H}} = (p_{\text{K}_1} + p_{\text{K}_2})/2$ kleiner als $(\epsilon_{\text{I}} + \epsilon_{\text{III}})/2$. Aus der Figur liest man für $\epsilon = (\epsilon_{\text{I}} + \epsilon_{\text{III}})/2$ einen p_{H} -Wert von 8,29 ab, während $(p_{\text{K}_1} + p_{\text{K}_2})/2 = 8,50$ beträgt. Die Extinktionskurve ist natürlich mit folgenden Ansätzen berechenbar:

$$\epsilon \cdot c = \epsilon_{\text{I}}[\text{I}] + \epsilon_{\text{II}}[\text{II}] + \epsilon_{\text{III}}[\text{III}]$$

c = Farbstoffkonzentration; $[\text{I}]$, $[\text{II}]$, $[\text{III}]$ = Konzentrationen der Partikel I, II, III; ϵ_{I} , ϵ_{II} , ϵ_{III} ihre Extinktionskoeffizienten.

Aus den Massenwirkungsausdrücken erhält man dann:

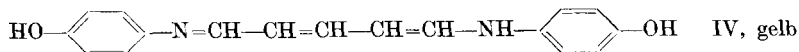
$$\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{I}} \cdot (\text{H}^+)^2 + \epsilon_{\text{II}} \cdot K_1(\text{H}^+) + \epsilon_{\text{III}} \cdot K_1 \cdot K_2}{(\text{H}^+)^2 + K_1(\text{H}^+) + K_1 \cdot K_2} \quad (3)$$

Wenn man die folgenden Werte einsetzt, erhält man mit dieser Gleichung die durch die Messpunkte gelegte Kurve C:

$$\epsilon_{\text{I}} = 3,79; \epsilon_{\text{II}} = 2,25; \epsilon_{\text{III}} = 2,56; -\lg K_1 = 8,75; -\lg K_2 = 8,25.$$

7. Die Zwischenstufe II und ein weiterer Farbwechsel des Dioxy-glutacon-dianils.

Wir müssen also annehmen, dass die Zwischenstufe II im Maximum mit einer Konzentration von etwa 22 % bei $p_{\text{H}} = 8,50$ auftritt. Leider kann man II nicht allein fassen und seine Eigenschaften feststellen, wie dies beim Pyridinium-glutacondialdehyd möglich ist. Als Protonenübertragungen stellen sich beide Gleichgewichte $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ und $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ unendlich rasch ein. Durch Zusatz von Alkohol muss aber die Konzentrationskonstante K_1 grösser, K_2 kleiner und somit II beständiger werden. Leider findet aber in alkoholischer Lösung ein ganz anderer Farbwechsel von Orange in Gelb statt. Die gelbe Partikel hat dabei die folgende Konstitution IV:



Wenn man das p_H genügend erhöht, kann man diese gelbe Stufe auch in wässriger Lösung erhalten (III \rightleftharpoons IV). Der Exponent für diesen Indikatorumschlag beträgt dabei 10,60:

$$(\text{H}^+) \frac{[\text{IV}]}{[\text{III}]} = 10^{-10,60}.$$

Die Konstitution der gelben Stufe IV steht deshalb fest, weil man an allen Glutacon-dianilen, von denen wir eine grosse Anzahl hergestellt haben, einen Farbumschlag Orange \rightleftharpoons Gelb bei p_H -Werten zwischen 8 und 10 beobachten kann, der dem Übergang III \rightleftharpoons IV, bzw. I \rightleftharpoons IV entspricht¹⁾.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

50. Symmetrie und physikalisch-chemische Eigenschaften krystallisierter Verbindungen.

II. Die allgemeinen Bauprinzipien organischer Verbindungen ²⁾

von Werner Nowacki.

(29. I. 43.)

Entsprechend der Statistik in I., die sich auf den Stand am 30. V. 1942 bezieht, wurde von etwa 900 krystallisierten organischen Verbindungen die Raumgruppe (R.G.), d. h. die vollständige Symmetrie der Struktur, bestimmt.

Jede Struktur kann durch dreifach periodisches Aneinanderfügen der sog. Elementarzelle (EZ.) beschrieben werden. Je nach der relativen Grösse der drei linear-unabhängigen Grundtranslationsvektoren und den Winkeln, welche sie untereinander bilden, unterscheidet man total 14 verschiedene Translationsgruppen (TG.) oder *Bravais*-Gitter. Diese 14 TG. weisen einen verschiedenen Grad der Primitivität auf: sie können 1-, 2-, 3- oder 4-fach primitiv sein, das bedeutet, dass ausser dem Eckpunkt (1-fach primitiv, Symbol P) noch andere Punkte der EZ. zum selben TG. gehören. Solche mehrfach primitiven EZ. sind: einseitig flächenzentriertes Gitter (C) [inkl. hexagonales Gitter], körperzentriertes Gitter (I), rhomboedrisches Gitter (R) und allseitig flächenzentriertes Gitter (F). Es ist anschaulich klar, dass die P-Gitter eine geringe, die F-Gitter eine maximale Raumerfüllung aufweisen werden. Die eine der Varianten der dichtesten Packung kongruenter Kugeln, die kubisch dichteste Packung, ist durch das kubische F-Gitter gegeben, d. h. die Kugelzentren fallen mit den

¹⁾ s. Diss. *Reinhard Sulzberger*, Zürich 1942.

²⁾ I. = Die Verteilung der Krystallstrukturen über die 219 Raumgruppen. *Helv.* **25**, 863 (1942); im Folgenden als I. zitiert.