

2. Bei der Behandlung des frischen tierischen Gewebes, z. B. der Leber, mit Aceton und Äther geht ein beträchtlicher, aber jeweiligen wechselnder Teil des Gesamtkaliums in den Aceton-Ätherauszug über. Die Bestimmung des absoluten Kaliumgehaltes eines Organs soll daher in dem feuchten und nicht in dem mit organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Äther, vorbehandelten Gewebe erfolgen.

Fräulein *Erika Wyss* bin ich für die treue Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Physiologisches Institut der Universität Bern.

75. Redoxgleichgewichte, Aciditätsgleichgewichte und die Absorptionsspektren bei Oxychinonen¹⁾

von G. Schwarzenbach und Hans Suter.

(10. V. 41.)

Als weitere Gruppe von Substanzen mit mesomeren Partikeln als molekulare Bausteine berichten wir heute über einige Oxychinone. Bei diesen sind nicht nur die Aciditätsgleichgewichte, sondern auch die Reduktions-Oxydations-Gleichgewichte einfach messbar. Die Redoxpotentiale, als Ausdruck der freien Energie dieser Reaktionen, sind ebenfalls für die Valenzchemie von besonderem Interesse, weshalb wir diese Potentiale hier mitteilen, neben den Aciditätskonstanten.

Das empirische Redoxpotential E_0 . Die Messung der Redoxpotentiale geschah durch Aufnahme reduktometrischer oder oxydimetrischer Titrationskurven in Lösungen bekannten p_H -Wertes mit grosser Pufferkapazität. Es wurde dabei stets dafür gesorgt, dass sich der p_H -Wert, die ionale Stärke und das Volumen der Lösung während der Titration praktisch nicht ändern. Auch wurde in einem Raumthermostaten bei der konstanten Temperatur von 25° gearbeitet. Unter diesen Umständen bekommen die Titrationskurven die vollkommen symmetrische Form des in Fig. 1 gegebenen Beispiels.

Die Ordinate misst dabei das Potential E einer Goldelektrode und die Abszisse die Menge des zugesetzten Reduktions- oder Oxydationsmittels in Äquivalenten x . Die Kurve beginnt mit einem Steilgebiet ($dE/dx = \text{gross}$) bei $x = 0$ und ein zweites Steilgebiet zeigt das Ende der Titration an. Dieses zweite Steilgebiet liegt also bei $x = 2$, wenn die Reduktion zwei Elektronen pro Molekel benötigt, wie das bei fast allen organischen Systemen der Fall ist (s. hingegen die Rhodizonsäure S. 629 u. 630).

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Hans Suter*, Zürich 1940.

Bedeutend $[O]$ und $[R]$ die Konzentrationen der oxydierten und reduzierten Stufe, so erhalten wir die Gleichung der Titrationskurve aus:

$$E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (1)$$

(R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, F = Faraday'sche Zahl, n = Anzahl der Elektronen, um die sich O und R voneinander unterscheiden.)

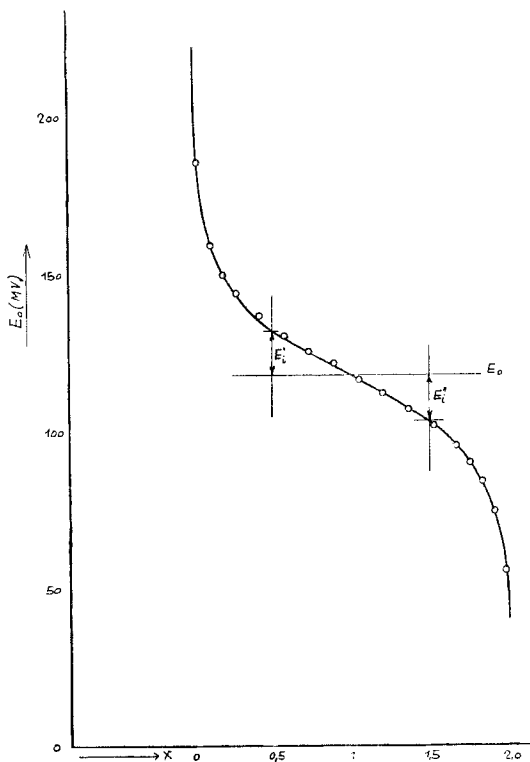


Fig. 1.

Titrationkurve des Dioxychinons bei $p_H = 4,57$. $E_0 = 118$ M.V. $E_i = 14$ M.V.

E_0 bedeutet das sog. empirische Redoxpotential, welches vom p_H -Wert und auch von der ionalen Stärke der Lösung abhängt. E_0 bleibt also unter den oben erwähnten Umständen während der Titration konstant, was nach (1) die symmetrische Form der Titrationskurve bedingt. Vom thermodynamischen Redoxpotential E_0^* unterscheidet sich E_0 um ein kleines Glied, welches die Aktivitätskoeffizienten von O und R enthält. Dieses Glied wird in der Folge vernachlässigt.

Bei $x = 1$ ist die Konzentration $[O]$ gleich derjenigen von $[R]$. E_0 ist also als der Potentialwert bei $x = 1$ aus der Titrationskurve ablesbar.

Das Indexpotential E_i . Die folgenden Tabellen der Messdaten enthalten neben E_0 auch das sog. Indexpotential E_i , nämlich die Potentialdifferenz zwischen den Abszissenwerten $x = \frac{1}{2}$ und $x = 1$, die wegen der Symmetrie der Kurve mit denjenigen zwischen $x = 1$ und $x = 1\frac{1}{2}$ identisch sind (s. Fig. 1). Wie vor allem *Michaelis*¹⁾ gezeigt hat, unterrichten uns die Indexpotentiale darüber, ob bei der Reduktion eine Zwischenstufe S , ein sog. Semichinon auftritt. Die Partikel S enthält ein Elektron mehr als O und eines weniger als R , und ist wegen ihrer ungeraden Elektronenzahl²⁾ als Radikal zu bezeichnen. Der Radikalcharakter der Semichinone hat sich auch durch magnetische Messungen nachweisen lassen³⁾.

Um zu zeigen, wie uns das Indexpotential über das Auftreten eines Semichinons unterrichtet, behandeln wir vorerst den Fall, dass keine solche Zwischenstufe auftritt. Dann gilt bei $n = 2$:

$$\text{Gesamtkonzentration} = c = [O] + [R]$$

und wenn x die Menge des Reduktionsmittels misst: $[R] = \frac{1}{2} \cdot c \cdot x$

daraus bekommen wir:

$$[O]/[R] = \left(\frac{2-x}{x} \right) \quad (2)$$

so dass wir für E als Funktion von x , also für die Titrationskurve, aus (1) die folgende Gleichung erhalten:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{2-x}{x} \right) \quad (3)$$

Daraus berechnen wir das Indexpotential zu 14,1 Millivolt bei 25°:

$$E_i = E_{x=1} - E_{x=\frac{1}{2}} = E_{x=1\frac{1}{2}} - E_{x=1} = \frac{RT}{2F} \ln 3 = 0,0141 \text{ Volt}$$

Wenn die Reaktion über ein Semichinon verläuft, so gelten die Gleichungen (2) und (3) nicht mehr. Man kann leicht zeigen, dass dann das Indexpotential grösser wird als 14 M.V. Es ist aber hier überflüssig auf diesen Fall einzugehen, denn, wie die nachfolgenden Tabellen zeigen, weicht bei den hier behandelten Beispielen E_i innerhalb der Fehlergrenzen nirgends von 14 M.V. ab. Bei der Reduktion unserer Oxychinone bilden sich somit keine mit Hilfe dieser Methode nachweisbaren Mengen Semichinon. Allerdings ist diese Methode nicht sehr empfindlich.

E_0 als Funktion des p_H -Wertes und die Aciditätskonstanten⁴⁾.

Die Abhängigkeit des Redoxpotentials vom p_H -Wert der Lösung hat seine Ursache darin, dass sich die beiden Partikel

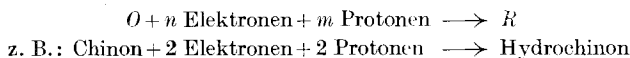
¹⁾ Zusammenfassung siehe: *L. Michaelis* und Mitarbeiter: *Chem. Rev.* **16**, 243 (1935); **22**, 437 (1938).

²⁾ *Eugen Müller*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, Verlag *Jul. Springer*, Berlin 1940.

³⁾ *L. Michaelis*, *G. F. Boeker* und *R. K. Reber*, *Am. Soc.* **60**, 202, 214 (1938).

⁴⁾ *W. M. Clark*, *Publ. Health Reports* **38**, 666 (1923).

O und R nicht nur in der Zahl n der Elektronen, sondern auch in der Zahl m der Protonen voneinander unterscheiden. Meistens enthält R mehr Protonen als O , so dass man für den Reduktionsprozess schreiben kann:



Die Zahl n ist, wie oben erwähnt, als Zahl der Äquivalente zwischen den beiden Steilgebieten aus einer einzigen Titrationskurve zu entnehmen. Die Zahl m kann man dadurch finden, dass man E_0 als Funktion von p_H bestimmt. Es lässt sich leicht zeigen, dass Gleichung (4) gilt, die uns sagt, dass die Neigung der Kurve: E_0 gegen p_H , vom Quotienten m/n abhängt¹⁾:

$$dE/dp_H = -m/n \cdot \left(\frac{RT}{F} \cdot \lg e \right) = -0,0591 \cdot m/n \quad (4)$$

So erhalten wir für das System: Chinon/Hydrochinon: $m/n = 1$, d. h. dass E_0 um 59,1 M.V. fällt, wenn der p_H -Wert um eine Einheit steigt, wie man das von der Chinhydronelektrode her kennt, deren Potential sich bei p_H -Änderungen genau so verändert, wie das Potential der Wasserstoffelektrode.

Die Zahl m ist nun aber nicht in allen p_H -Gebieten dieselbe, da sowohl O als auch R saure und basische Eigenschaften besitzen. Nach Gleichung (4) besagt dies, dass die Neigung der Kurve E_0 gegen p_H nicht in allen Gebieten dieselbe sein wird. Diese Kurve weist vielmehr Wendepunkte auf, welche uns über die Aciditätskonstanten von O und R unterrichten können. Durchlaufen wir nämlich bei steigendem p_H ein Puffergebiet von O , so verliert O innerhalb diesem ein Proton und m nimmt um 1 zu, d. h. nach (4), dass die Kurve steiler wird. Durchlaufen wir andererseits ein Puffergebiet von R , so nimmt m um 1 ab und die Kurve wird flacher. Die Kurve: E_0 gegen p_H , besteht somit aus geraden Teilstücken verschiedener Neigung, welche innerhalb der Puffergebiete, also jeweils innerhalb etwa zweier p_H -Einheiten, ineinander übergehen.

Wenn wir aus der Kurve: E_0 gegen p_H , die Aciditätskonstanten von O und R bestimmen wollen, so verlängern wir die geraden Stücke der Kurve. Der Schnittpunkt der Verlängerungen zweier aufeinanderfolgender gerader Teilstücke liegt dann bei einem p_H -Wert, der mit dem p_K -Wert von O oder R übereinstimmt, je nachdem der Knick nach unten oder nach oben geht. In den nachfolgenden Figuren 2, 5 und 7 sind diese Knicke jeweils durch eine gestrichelte, parallel zur Ordinate laufende Linie gekennzeichnet.

Der Verlauf der Kurve: E_0 gegen p_H , und die Aciditätsverhältnisse von O und R bedingen sich also gegenseitig. Man kann deshalb den Verlauf dieser Kurve durch direkte Aciditätsmessungen kon-

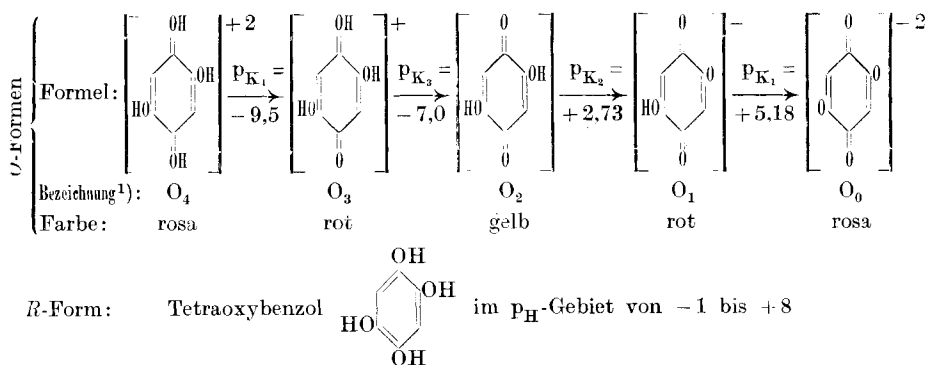
¹⁾ W. M. Clark, Publ. Health Reports **38**, 666 (1923).

trollieren. Das haben wir durch kolorimetrische Messungen getan. Da die Oxychinone farbig sind, machen sich die Puffergebiete von *O* durch eine Farbänderung bemerkbar. Eine Farbänderung von *O* muss somit stets mit einem Wendepunkt der E_0 -Kurve zusammenfallen und zwar mit einem solchen, bei dem die Kurve steiler wird. In den Figuren 2, 5 und 7 ist deshalb neben E_0 auch der Extinktionsmodul ε von *O* in einer beliebigen Einheit aufgetragen worden. Man erkennt, dass jedem Wendepunkt der E_0 -Kurve jeweils eine sprunghafte Änderung von ε entspricht. Bei unsern drei Beispielen liegen jeweils zwei derartig ausgezeichnete Puffergebiete dicht nebeneinander.

Die Kontrolle der Potentialmessungen durch die kolorimetrischen Messungen ist deshalb erwünscht, weil sich die Redoxpotentiale nur in bestimmten p_H -Gebieten gut messen lassen. In andern p_H -Gebieten kann *O* oder *R* unbeständig sein, oder die Einstellung des Potentials kann schlecht werden. Gerade bei den Oxychinonen, die wir hier behandeln, war die Potentialeinstellung im alkalischen Gebiet und manchmal auch im stark sauren Gebiet so langsam, dass sie eine Bestimmung von E_0 verunmöglichte oder deren Genauigkeit stark beeinträchtigte. Wenn die Aciditätskonstanten von *O* und *R* bekannt sind, kann man aber den Verlauf der E_0 -Kurve auch für solche p_H -Gebiete berechnen. Von dieser Möglichkeit ist vor allem in Fig. 10 Gebrauch gemacht worden, um die Redoxpotentiale in einem möglichst grossen p_H -Gebiet aufzeichnen zu können.

Die Messdaten.

1. 2, 5-Dioxybenzochinon-(1, 4):



a) Herstellung: Dioxychinon wurde aus Chinon über das Dianilinochinon nach *Nietzki*²⁾ hergestellt und das Dinatriumsalz mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

¹⁾ Der Zahlenindex O₀ bis O₄ gibt die Zahl der sauren Protonen der Partikel an. der p_K -Wert der betreffenden Partikel trägt denselben Index.

²⁾ R. *Nietzki*, B. **21**, 2374 (1888); **22**, 1653 (1889); O. *Diels*, A. **530**, 64 (1937).

b) Redox titrationen: Die Reduktion des Dioxychinons wurde mit Natriumdithionit-Lösung ausgeführt, wobei der S^{III} zu S^{IV} oxydiert wird. Die Sulfittstufe ist völlig beständig in Gegenwart von Dioxychinon. Die Messlösung wurde für jede einzelne Titration frisch bereitet durch Lösen einer kleinen Menge des Salzes $\{Na_2S_2O_4\}$ in verdünnter Natronlauge von einer Konzentration von etwa 10^{-4} . Das Lösen, Einpressen in die Bürette und die Titration geschahen unter völligem Ausschluss von Luft in reiner Stickstoffatmosphäre. Der Stickstoff wurde über glühendem Kupfer vom Sauerstoff befreit. Die Konzentration des Dioxychinons betrug $1-5 \times 10^{-4}$ Mole und die Konzentration der Masslösung $2-3 \times 10^{-2}$ Grammäquivalente im Liter.

Zur Kontrolle der reduktometrisch bestimmten Potentiale wurde die fertig reduzierte Lösung in einigen Fällen wieder mit Hexacyanoferrat-(III) zurücktitriert. Die aus der reduktometrischen und der oxydimetrischen Titrationskurve ermittelten E_0 - und E_i -Werte stimmten dabei stets innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein.

Die Tabelle 1 gibt alle Versuchsdaten wieder. Es kamen 15 verschiedene Pufferlösungen mit p_H -Werten zwischen $-0,52$ und $+8,8$ zur Verwendung. Der p_H -Wert dieser Lösungen wurde jeweils vor und nach der Redox titration mit einer Glaselektrode festgestellt. Als Bezugslösung diente dabei der Standard-Acetatpuffer nach *McInnes*¹⁾. Für sämtliche p_H -Messungen und auch für die Messungen der Redoxpotentiale diente demnach die von *Harned* und *Ehlers*²⁾ angegebene Aciditätskonstante der Essigsäure.

In den sauren Puffern, bis und mit demjenigen mit $p_H = 5,92$, stellte sich das Potential rasch ein und erreichte jeweils nach Zugabe der Masslösung innerhalb 2 Minuten den konstant bleibenden Endwert. Eine dieser guten Titrationskurven, diejenige bei $p_H = 4,57$, ist in Fig. 1 dargestellt. In den neutralen Puffern war die Einstellung langsamer und bei $p_H = 8,0$ und $8,8$ ziemlich schlecht. Bei diesen p_H -Werten sind also die E -Werte weniger genau, was sich insbesondere auf E_i auswirkt.

Trägt man die E_0 -Werte der Tabelle 1 gegen p_H auf, so entsteht die obere Kurve der Fig. 2³⁾. Diese hat oberhalb $p_H = 6$ eine Neigung von 118 Millivolt pro p_H -Einheit, was nach Gleichung (4) einer Protonenzahl von $m = 4$ entspricht ($n = 2$). Oberhalb $p_H = 6$ findet also die Reduktion von O_0 in Tetraoxybenzol statt. Unterhalb $p_H = 2$ ist die Neigung der Kurve nur noch 59 M.V. pro p_H -Einheit

¹⁾ D. A. *McInnes* und D. *Belcher*, Am. Soc. **60**, 1094 (1938).

²⁾ H. S. *Harned* und R. W. *Ehlers*, Am. Soc. **54**, 1350 (1932).

³⁾ Der aus dieser Kurve für $p_H = 0$ abgelesene Wert ist in ungefähre Übereinstimmung mit dem Redoxpotential, welches J. B. *Conant* und L. F. *Fieser* (Am. Soc. **46**, 1867 (1924)) für Dioxychinon angeben, nämlich 0,441 Volt.

und damit $m = 2$. Hier wird bei der Reduktion die ungeladene Dioxychinonmolekel O_2 in Tetraoxybenzol übergeführt. Das Ion O_1 hat nur ein kurzes Existenzgebiet. Bei $p_H = 3,95$ kommt dieses Ion in der maximalen Konzentration vor und die Neigung der E_0 -Kurve ist deshalb hier 88—89 Millivolt pro p_H -Einheit, entsprechend $m = 3$.

Tabelle 1.

Die E_0 -Werte gelten gegenüber der Normalwasserstoffelektrode. Temperatur = 25°.

Zusammensetzung des Puffers	p_H	E_0	E_i	m
Verdünnte Schwefelsäure	-0,52	+0,444	14	2
Verdünnte Salzsäure	+0,061	+0,434	14	2
	1,10	+0,378	14	2
Chloressigsäure + Chloracetat	2,05	+0,332	14	2—3
	2,08	0,325	14	2—3
	2,20	0,315	14	2—3
Malonsäure + Malonat.	2,63	0,289	14	2—3
	3,52	0,224	14	2—3
Essigsäure + Acetat	3,72	0,205	14	3
	4,57	+0,118	14	3—4
	5,92	-0,016	14	3—4
prim. Phosphat + sek. Phosphat . . .	6,88	-0,117	15	4
	7,92	-0,257	14	4
	8,00	-0,250	?	4
Veronal + Veronalnatrium ¹⁾	8,88	-0,290	?	4

Die drei Tangenten mit den Neigungen 59, 89 und 118 schneiden sich bei $p_H = 2,73$ und $p_H = 5,18$. $10^{-2,73}$ und $10^{-5,18}$ sind also die Aciditätskonstanten K_2 und K_1 des Dioxychinons, die sich noch genauer aus den Extinktionsmessungen ergeben.

c) Extinktionsmessungen am Leifo. Das freie Dioxychinon O_2 ist von gelber Farbe. Sowohl bei der Addition als auch beim Verlust eines Protons entsteht ein Ion mit roter Farbe, nämlich O_3 und O_1 . Die Lösungen mit diesen Ionisationsstufen mit den p_H -Werten von etwa -8 und +4 sehen von Auge betrachtet sehr ähnlich aus und besitzen ein Absorptionsmaximum in der Gegend von $\lambda = 5000 \text{ \AA}$. Die zweifach geladenen Ionen O_4 und O_0 , das erstere ist in sehr starker Schwefelsäure bei $p_H = -10$ und das letztere oberhalb $p_H = +6$ beständig, absorbieren bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ nur noch schwach und die Lösungen erscheinen dem Auge rosa. So kommt beim Durchlaufen der p_H -Skala der periodische Farbwechsel: rosa \rightarrow rot \rightarrow gelb \rightarrow rot \rightarrow rosa zustande, der für die Theorie der Farbstoffe von Bedeutung ist²⁾. Die Periodizität kommt besonders schön zum Vor-

¹⁾ L. Michaelis, J. Biol. Chem. **87**, 33 (1930).

²⁾ G. Schwarzenbach, Z. El. Ch. **47**, 40 (1941).

schein, wenn man eine Extinktionskurve für grünes Licht mit dem Filter 550 aufnimmt. Derartige Messungen sind in der Tabelle 2 registriert und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die bei 5000 Å stark absorbierenden Partikel O_3 und O_1 erscheinen als zwei Maxima bei

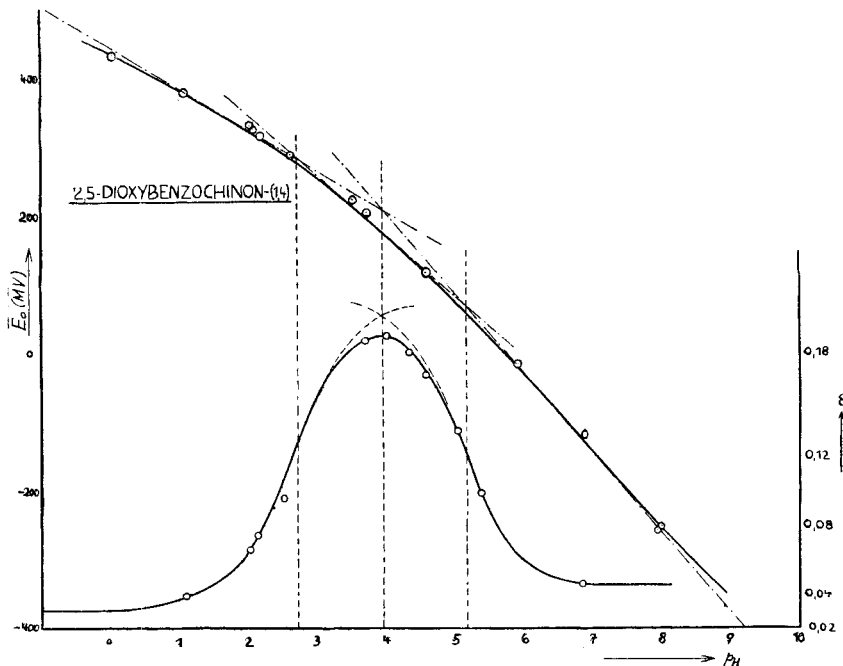


Fig. 2.

Redoxpotentiale (obere Kurve) und Farbtintensität (untere Kurve) von Dioxibenzochinon.

Tabelle 2.

Extinktionsmoduln von Dioxychinon (Konzentration = $2,4 \times 10^{-4}$ Grammole/Liter) in verschiedenen Pufferlösungen.

Art des Puffers	p_H	ϵ	Art des Puffers	p_H	ϵ
Mischungen von Schwefelsäure und Wasser nach Hammett und Mitarbeitern ¹⁾	-10	0,06	Chloressigsäure + Chloracetat . . .	+ 2.20	0,075
	-9,1	0,15	Malonsäure + Malonat	+ 2.63	0,095
	-8,0	0,20		3.52	0,16
	-7.7	0,18		3.72	0,18
	-7,2	0,12	Essigsäure + Acetat	4.04	0,19
	-6,2	0,05		4.33	0,18
	-4,4	0,03		4.57	0,16
	-4,0	0,03		5.41	0,10
	-3,0	0,03	prim. und sek. Phosphat . . .	6.88	0,05
	-2,1	0,03	Veronal + Veronal-Natrium . .	8.88	0,05
	-0,52	0,03	Natronlauge	14	0,05

¹⁾ L. P. Hammett und J. Dyrup, Am. Soc. **54**, 2721 (1932); L. P. Hammett und M. A. Paul, Am. Soc. **56**, 827 (1934).

$p_H = -8,25$ und $p_H = 3,96$ mit nur kurzem Existenzbereich. Durch die gemessenen Punkte wurde die am besten passende Umschlagskurve für den 5-farbigen Indikator gelegt. Dabei wurden die auf S. 621 angegebenen p_K -Werte gefunden. Die Fig. 2 enthält den rechten Teil der Fig. 3 noch einmal, um die Übereinstimmung der kolorimetrisch und der aus der E_0 -Kurve ermittelten p_K -Werte zu zeigen.

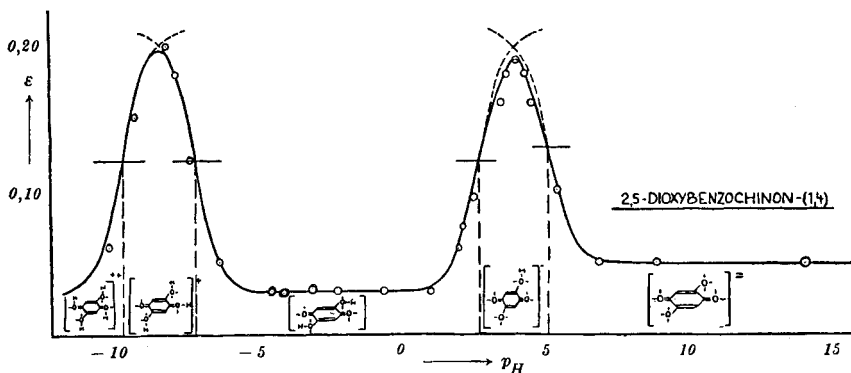


Fig. 3.

Die Farbintensität (bei 5000 Å) des Dioxychinons bei verschiedenen p_H -Werten.
 ϵ = dekadischer Extinktionsmodul der Lösung.

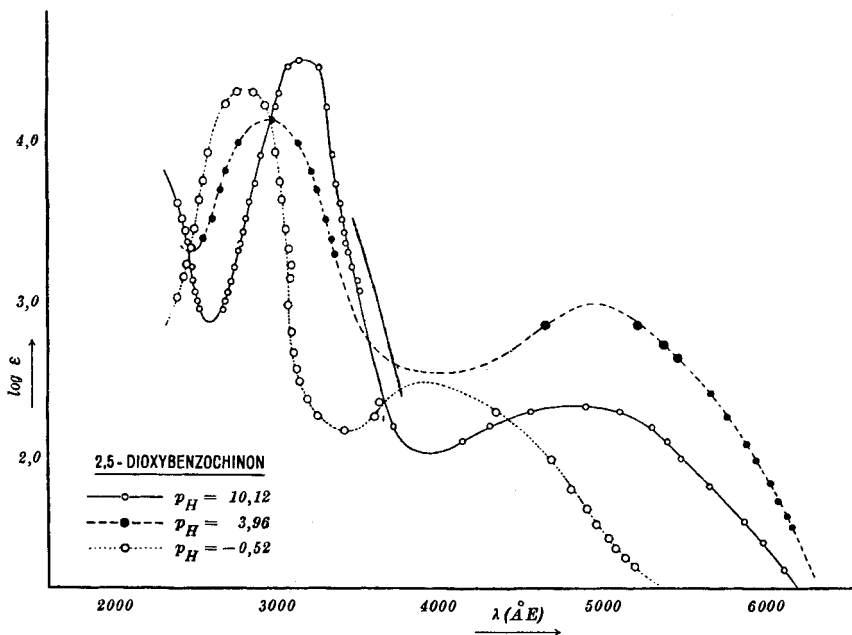
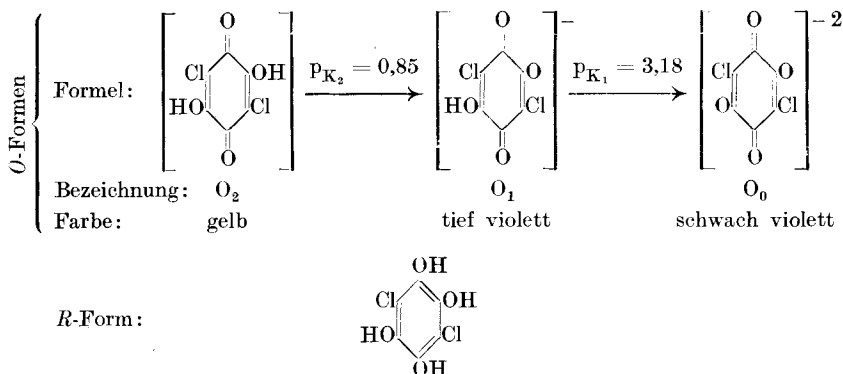


Fig. 4.

Die Lichtabsorption der Partikel O_0 , O_1 und O_2 des 2,5-Dioxybenzoquinons-(1,4).
 ϵ = molarer Extinktionskoeffizient.

d) Die Absorptionsspektren¹⁾. Die Fig. 4 enthält die Absorptionsspektren der Partikel O₀ (aufgenommen in einem Puffer vom p_H = 10,24), O₁ (aufgenommen bei p_H = 3,96) und O₂ (aufgenommen bei p_H = -0,52). Die Hauptabsorption liegt bei allen drei Partikeln im Ultraviolett. Die die erwähnte Farbe der Partikel bedingende Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums ist nur schwach²⁾.

2. 2, 5-Dioxy-(3, 6)-dichlor-benzochinon-(1, 4)
(Chloranilsäure).



a) Herstellung. Aus Chloranil und Natronlauge nach *Hantzsch* und *Graebe*³⁾. Das Natriumsalz der Chloranilsäure wurde dann noch mehrmals aus Wasser umkrystallisiert. Es enthält noch 2 Mole Krystallwasser, die bei 110° abgegeben werden.

b) Redox titrationen. Die reduktometrische Titration der Chloranilsäure wurde genau so ausgeführt wie diejenige des Dioxychinons. In den ersten 5 Pufferlösungen mit p_H-Werten unterhalb 2,5 wurde an Stelle von Dithionit, Titan(III)-chlorid als Reduktionsmittel verwendet. Die Konzentration des Chinons betrug ebenfalls 0,5 bis 10 × 10⁻⁴ Grammole im Liter. Die Tabelle 3 gibt alle Einzelheiten. Die Einstellung der Potentiale war in den sauren Lösungen vorzüglich, in den alkalischen dagegen langsam, so dass dort wieder keine guten Kurven erhältlich waren.

Die Redoxpotentiale der Tabelle 3 sind in Fig. 5 graphisch dargestellt⁴⁾. Unterhalb p_H = 0 kommt die freie Chloranilsäure mit der

¹⁾ Beschreibung der Methode siehe *B. Szigeti*, Diss. Zürich 1937.

²⁾ Vergleiche hierzu die Absorptionsmessungen von *J. Lifschitz*, R. **43**, 278 (1924).

³⁾ *A. Hantzsch*, B. **20**, 1303, 2279 (1887); *C. Graebe*, A. **263**, 24 (1891).

⁴⁾ Der aus dieser Kurve ermittelte Wert von E₀ für p_H = 0 ist in genügender Übereinstimmung mit dem von *Conant* und *Fieser* (Am. Soc. **46**, 1867 (1924)) für Chloranilsäure angegebenen Redoxpotential, nämlich 0,449 Volt.

Partikel O_2 und oberhalb $p_H = 4$ das zweifach negative Ion O_0 vor. Das einfach negative Ion O_1 hat wiederum nur ein kurzes Existenzgebiet und kommt bei $p_H = 2,01$ in maximaler Konzentration vor.

Tabelle 3.

E_0 -Werte gegenüber der Normalwasserstoffelektrode. Temperatur = 25°.

Art des Puffers	p_H	E_0	E_i	m
Verdünnte Schwefelsäure	-0,52	+0,4582	14	2
Verdünnte Salzsäure	+1,00	0,375	14	2—3
Chloressigsäure + Chloracetat	1,98	0,274	14	2—3
	2,03	0,270	14	3
	2,48	0,247	14	3—4
Essigsäure + Acetat	3,55	0,1422	14	3—4
	4,23	0,612	14	4
	4,65	+0,0607	14	4
	5,41	-0,0860	14	4
Borsäure + Borat	10,48	-0,498	?	?

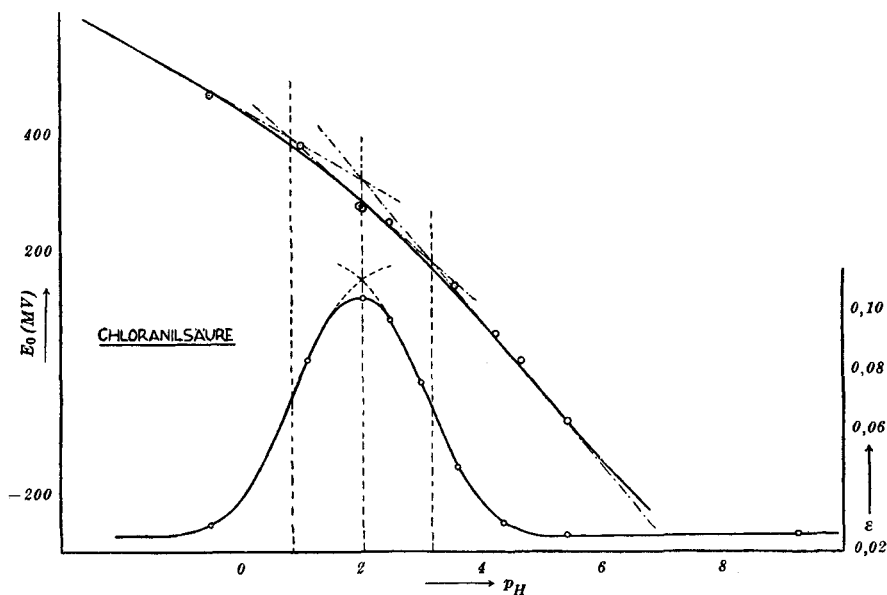


Fig. 5.

Die Redoxpotentiale und die Farbintensität (bei $\lambda = 5000 \text{ \AA}$) von Chloranilsäure als Funktion vom p_H . ϵ = dekadischer Extinktionsmodul einer Lösung.

c) Die Fig. 5 enthält auch die Extinktionsmessungen am Leifo. Entsprechend dem schwachen Absorptionsmaximum von O bei $\lambda = 5050 \text{ \AA}$ ¹⁾ wurde mit einem bei ca. 5000 \AA durchlässigen Licht-

¹⁾ G. Coffetti, G. 30, II, 238 (1901).

filter gearbeitet. Die Konzentration der Chloranilsäure betrug stets $1,8 \times 10^{-4}$ Grammole im Liter.

Tabelle 4.

Extinktionsmoduln von Chloranilsäure ($c = 1,8 \times 10^{-4}$) in verschiedenen Puffern.

p_H	- 0,52	+ 1,10	+ 2,03	2,48	3,55	4,23	5,41	9,24
$\varepsilon =$	0,039	0,084	0,104	0,096	0,044	0,027	0,028	0,026

Aus diesen Extinktionsmoduln sowie aus der Kurve: E_0 gegen p_H der Fig. 5, lassen sich die Aciditätskonstanten K_2 und K_1 der beiden Säuren O_2 und O_1 ermitteln:

$$\underline{p_{K_2} = +0,85} \quad \underline{p_{K_1} = +3,18}$$

3. 2, 5-Dioxy-3, 6-dinitro-benzochinon-(1, 4) (Nitransilsäure).

a) Herstellung: Nitransilsäure ist von uns sowohl ausgehend von Hydrochinon über dessen Diacetylderivat durch Nitrierung und Oxydation¹⁾ als auch ausgehend von Chloranil und Nitrit²⁾ hergestellt worden. Ihr Dinatriumsalz wurde mehrmals umkrystallisiert.

b) Redox titrationen. Die Reduktion der Nitransilsäure verläuft auch in saurem Gebiet so langsam, dass keine sehr guten Titrationskurven zu erhalten waren und zwar weder mit Dithionit noch mit Titan(III)-chlorid als Reduktionsmittel. In alkalischer Lösung geht die Reduktion nicht rascher, führt aber nicht nur zu Dinitro-tetraoxybenzol, sondern zu weiter reduzierten Produkten, so dass im Laufe einiger Stunden bis zu 15 Äquivalente Reduktionsmittel verbraucht werden. Die E_0 -Werte der folgenden Tabelle 5 sind deshalb nicht genau und auf die Angabe der Indexpotentiale soll ganz verzichtet werden.

Tabelle 5.

p_H	- 0,52	+ 1,10	+ 4,65
E_0	+ 0,420	+ 0,314	+ 0,014

Mit Hilfe der kolorimetrisch bestimmten p_K -Werte ist aus den Werten der Tabelle 5 die ganze Kurve E_0 gegen p_H der Fig. 10 berechnet worden.

c) Extinktionsmessungen. Die gelben Lösungen des Nitransilates werden auf Zusatz von Säure orange und auf Zusatz weiterer Säuremengen wieder gelb. Die orange-gelbe Ionisationsstufe hat die Formel des einfach negativen Ions O_1 und besitzt ein Absorptionsmaximum bei etwa $\lambda = 4600 \text{ \AA}$. Deshalb wurden die Extink-

¹⁾ O. Hesse, A. **200**, 244 (1879); R. Nietzki, B. **43**, 3458 (1910).

²⁾ I. U. Nef, B. **20**, 2028 (1887); J. Schmidt, B. **33**, 3246 (1900).

tionsmodul mit einem bei 4700 Å durchlässigen Filter ermittelt. Aus den Werten der Tabelle 6, die in Fig. 6 graphisch dargestellt sind, berechnen sich die folgenden p_K -Werte:

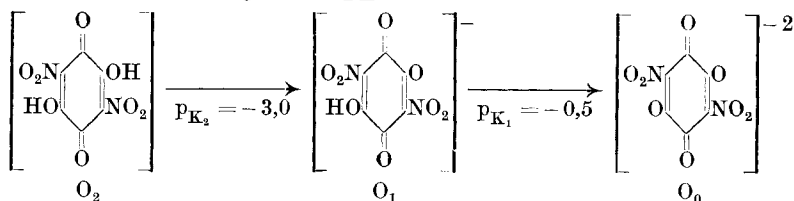


Tabelle 6.

Schwefelsäure-Wasser-Mischungen									
p_H	-8,0	-6,7	-5,3	-4,1	-3,6	-3,05	-2,3	-2,0	-1,7
ε	0,03	0,04	0,03	0,04	0,06	0,09	0,12	0,13	0,15
Schwefelsäure-Wasser-Mischungen			verdünnte Salzsäure			Chloracetat, Acetat und Borat-Puffer			
p_H	-1,3	-1,0	-0,52	+0,25	1,1	2,03	4,65	8,88	
ε	0,13	0,12	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	

Auch die Extinktionsmessungen sind weniger genau als diejenigen bei Dioxychinon und Chloranilsäure, weil die Lösungen der Nitranilsäure langsam ausbleichen, wobei sie sich irreversibel zersetzen.

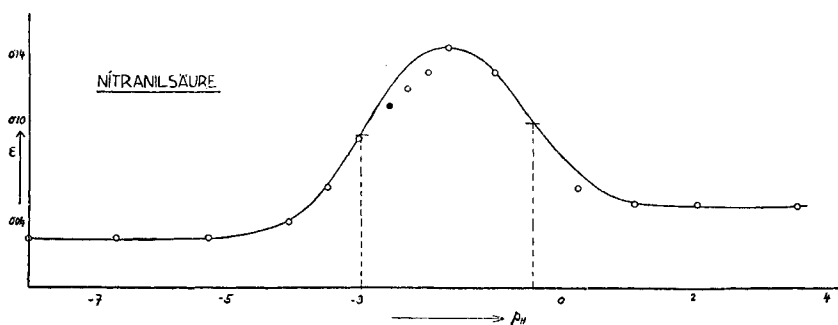


Fig. 6.

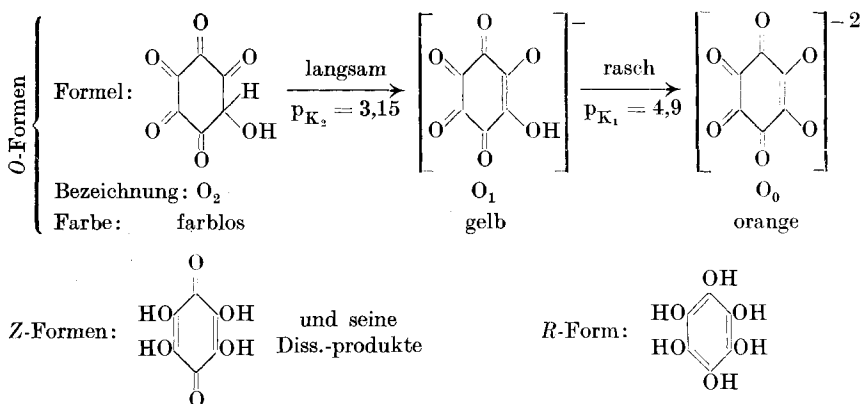
Die Farbintensität der Nitranilsäure bei 4700 Å. ε = dekadischer Extinktionsmodul einer Lösung.

4. Rhodizonsäure.

a) Herstellung: Die Rhodizonsäure wurde nach den Angaben von Gutzeit¹⁾ durch Reduktion von Trichinoyl dargestellt. Letzteres

¹⁾ G. Gutzeit, Helv. 12, 726 (1929).

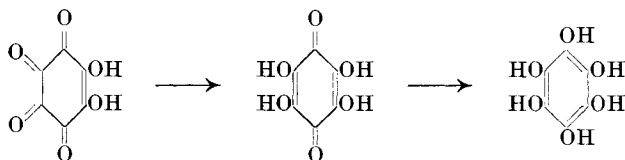
entstand durch Oxydation des 2,3,5,6-Tetraoxy-1,4-diaminobenzols und dieses durch Reduktion der Nitransäure. Die Rhodizonsäure wurde in Form des Dinatriumsalzes aus Sodalösung umkrystallisiert.



b) Redox titrationen. Im p_H -Gebiet 3 und 6 können von der Rhodizonsäure ausgezeichnete Titrationskurven erhalten werden, da sich die Potentiale hier rasch einstellen. Es wurde dabei stets mit Dithionit reduziert und in einigen Fällen die fertig reduzierte Lösung wieder mit Hexacyanoferrat(III) zurückoxydiert, um die Reversibilität zu prüfen. Es zeigte sich dabei, dass die Rhodizonsäure 4 Reduktionsäquivalente aufnimmt ($n = 4$) und somit bei der Titration in Hexaoxybenzol übergeht. Die Indexpotentiale E_i , die hier die Bedeutung des Potentialunterschiedes zwischen $x = 1$ und $x = 2$, bzw. $x = 2$ und $x = 3$ haben, zeigen jedoch, dass bei der Reduktion Tetraoxybenzochinon als Zwischenstufe auftritt. Wäre das nicht der Fall, so würde die (3) entsprechende Gleichung lauten:

$$E = E_0 + \frac{RT}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{4-x}{x} \right) \quad (3a)$$

Das entspricht einem Indexpotential ($E_{x=1} - E_{x=2}$) von nur 7 Millivolt. Die Tabelle 7 zeigt, dass die Indexpotentiale viel grösser sind und somit erhebliche Mengen Tetraoxychinon auftreten, deren Mengen sich aus den experimentellen Indexpotentialen leicht berechnen lassen. Die stattfindende Reduktion erhält also folgende chemische Gleichung:



wobei natürlich O, Z und R in den verschiedenen p_H -Gebieten in verschiedenen Ionisationsstufen vorliegen. Die Menge des entstehen-

den Zwischenproduktes Z kann man am besten in den Gleichgewichtskonstanten der Disproportionierung: $2 Z \rightleftharpoons O + R$, nämlich:

$$K = \frac{[O] \cdot [R]}{[Z]^2}$$

messen. Die Art der Berechnung zeigen die folgenden drei Gleichungen, die für jeden Punkt der Titrationskurve (aus der wir x und E ablesen) gelten, und die zur Bestimmung der drei Unbekannten $[O]$, $[Z]$, $[R]$ genügen:

- I. $[O] + [Z] + [R] = c$ = Gesamtkonzentration der Rhodizonsäure
- II. $2[Z] + 4[R] = c \cdot x$
- III. $E = E_0 + \frac{RT}{4 \cdot F} \ln \frac{[O]}{[R]}$

Die Tabelle 7 enthält neben den experimentellen Werten von E_0 und E_i das Resultat der Berechnung nach diesen Gleichungen. Die letzte Kolonne gibt an, wieviel Tetraoxychinon maximal bei $x = 2$ auftreten kann, ausgedrückt in Prozenten der Gesamtmenge ($[O] + [Z] + [R]$). Wenn wir von Tetraoxychinon ausgehen, so befinden wir uns natürlich gleich zu Beginn bei $x = 2$, d. h. die letzte Kolonne gibt uns auch an, wie viele Prozente Tetraoxychinon bestehen bleiben, wenn wir es in eine Lösung mit dem betreffenden p_H -Wert bringen. Der Rest der eingebrachten Substanz disproportioniert und geht zur Hälfte in Rhodizonsäure und zur andern Hälfte in Hexaoxybenzol über.

Unterhalb $p_H = 3$ und oberhalb $p_H = 6$ stellen sich die Potentiale bei den Titrationen nur noch langsam ein. Die dort ermittelten E_0 - und E_i -Werte sind deshalb weniger genau, weshalb sie in Tab. 7 in Klammern stehen. Die Abweichungen sieht man auch deutlich in der Fig. 7, welche die theoretisch berechnete E_0 -Kurve enthält.

Tabelle 7.

Redox- und Indexpotentiale der Rhodizonsäure bei 25°. $n = 4$.

K = Disproportionierungskonstante des Tetraoxychinons Z .

p_H	E_0	m	E_i	K	$Z(\%)$
- 0,52	(0,364)	4	(28)	(0,0135)	(81,3)
+ 1,10	(0,265)	4	(26)	(0,0206)	(77,7)
2,03	(0,204)	4—5	(22)	(0,0378)	(72,1)
2,45	(0,172)	4—5	(19)	(0,0761)	(65,1)
3,55	0,158	4—5	18	0,0891	62,6
4,23	0,110	5	20	0,0606	66,8
4,65	0,085	5—6	15	0,185	53,7
5,41	+ 0,022	5—6	16	0,145	56,7
5,82	- 0,021	5—6	17	0,113	59,8
6,74	(0,090)	6	(19)	(0,0691)	(65,5)
7,74	(0,159)	6	(24)	(0,0269)	(75,4)
8,88	(0,210)	6	(36)	(0,1040)	(88,8)
9,24	(0,264)	6	(38)	(0,0027)	(90,6)

c) Bei den Extinktionsmessungen am Leifo wurde mit Puffern gearbeitet, die mit Kohlendioxyd gesättigt waren, um das sonst beobachtete Ausbleichen durch Luftoxydation zu verhindern. Die Tabelle 8 enthält die Messdaten für Licht von der Wellenlänge ca. 4700 Å. Die Extinktionsmoduln sind in der Fig. 8 neben den Redoxpotentialen aufgetragen und zeigen den Übergang des gelben Ions O_1 in das orangefarbene O_0 . Aus dieser Kurve ermittelt sich p_{K_1} zu 4,87.

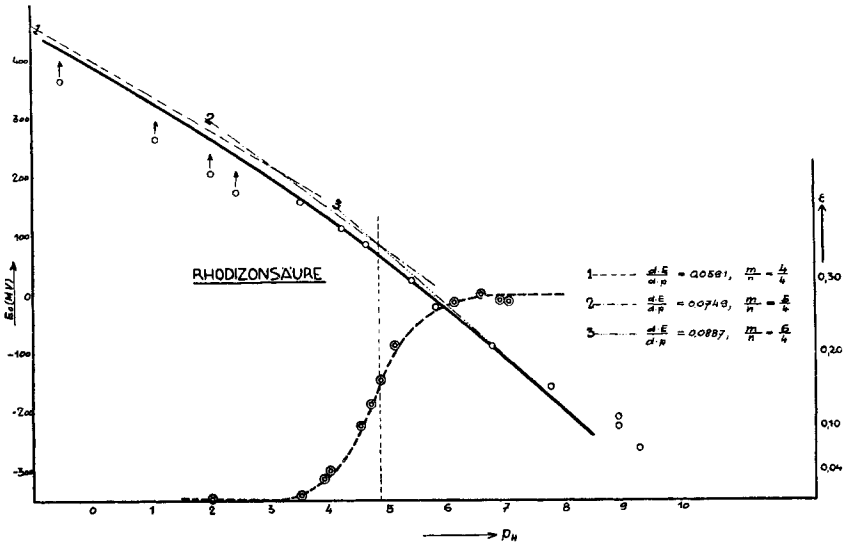


Fig. 7.

Die Redoxpotentialen und die Farbintensität (bei $\lambda = 4700 \text{ Å}$) der Rhodizonsäure in Abhängigkeit vom p_H . ϵ = dekadischer Extinktionsmodul.

Tabelle 8.

(ϵ in beliebiger Einheit.)

Art des Puffers	Malonat		Acetat			Kohlendioxyd + Bicarbonat						
p_H . . .	2,03	3,51	3,92	4,04	4,54	4,74	4,91	5,14	6,13	6,57	6,90	7,01
ϵ	0,002	0,004	0,028	0,040	0,100	0,131	0,180	0,214	0,275	0,280	0,270	0,275

d) Die langsame Neutralisation. Bei den vorstehend beschriebenen kolorimetrischen Messungen am Leifo wurde beobachtet, dass die Rhodizonsäure langsam neutralisiert wird, und zwar ist der Übergang $O_2 \rightleftharpoons O_1$ langsam, während sich das Gleichgewicht $O_1 \rightleftharpoons O_0$ momentan einstellt. Mischt man die orangefarbene Rhodizonatlösung mit einem sauren Puffer, so wird die Lösung sofort gelb, worauf die Lösung langsam ausbleicht. Beim Zusammenbringen

der farblosen sauren Lösungen der Rhodizonsäure mit Puffern mit p_H -Werten über 4 erscheint die Färbung langsam. Dieser langsame Neutralisationsprozess zeigt, dass die Rhodizonsäure keine saure Hydroxylgruppe enthält und als Ketoform (Formel O_2 , S. 630) zu formulieren ist. Wir haben die Geschwindigkeit der Neutralisation der Rhodizonsäure in verschiedenen Pufferlösungen roh gemessen und die Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Es hat sich dabei ergeben, dass die Reaktion wahrscheinlich den Gesetzen allgemeiner Basenkatalyse¹⁾ gehorcht, wie das bei Enolisierungsreaktionen der Fall ist²⁾.

e) Die Fig. 8 enthält die Absorptionsspektren der Rhodizonsäure bei verschiedenen p_H -Werten im ultravioletten Spektralbereich. Trägt man aus diesem Kurvenbild $\lg \epsilon$ für verschiedene Wellenlängen gegen den p_H -Wert auf, so erhält man die Kurven der Fig. 9³⁾. Aus diesen gehen die beiden Puffergebiete der Rhodizonsäure klar hervor. p_{K_2} beträgt 3,15 und p_{K_1} 4,9. Der letztere dieser Werte ist in Übereinstimmung mit dem aus Fig. 7 ermittelten. Beide Werte sind auch in Übereinstimmung mit den Befunden von *E. Carpéni*⁴⁾.

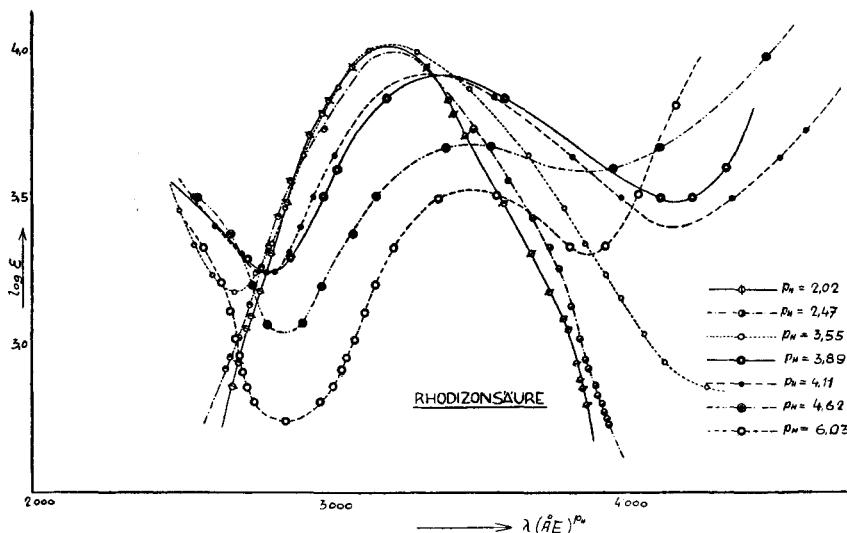


Fig. 8.

Die Lichtabsorption der Rhodizonsäure bei verschiedenen p_H -Werten. ϵ = molarer Extinktionskoeffizient.

1) *R. P. Bell* in Bd. II vom „Handbuch der Katalyse“, Herausgeber *G. M. Schwab*, Berlin 1940.

2) *K. Pedersen*, *J. Phys. Chem.* **38**, 581, 601 (1934).

3) Man beachte, dass die Umschlagskurven in dieser Figur keine symmetrischen S-förmigen Kurven sind, da ja die Ordinate $\lg \epsilon$ und nicht ϵ selbst misst.

4) *G. E. Carpéni*, Thèse, Paris 1938.

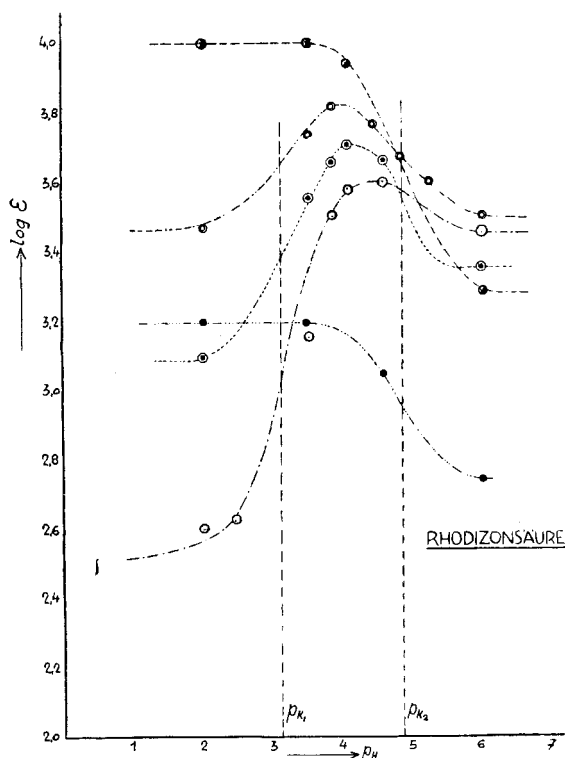
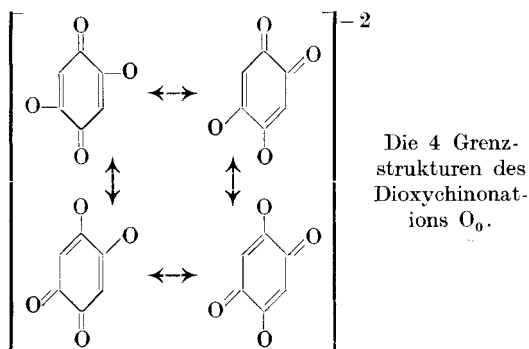


Fig. 9.

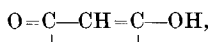
Diskussion der Messergebnisse.



Das Ion O_0 des 2,5-Dioxy-benzochinons-(1,4) ist eine mesomere Partikel mit 4 Grenzstrukturen (2 p-Chinon- und 2 o-Chinon-Strukturen), die alle energetisch ungefähr gleichwertig sind. Gegenüber den Grenzstrukturen wird eine derartige Partikel eine besonders grosse Resonanzenergie, also besonders grosse Stabilität besitzen und diese wird sich auf sämtliche Gleichgewichte, an der die Partikel

teilnimmt, auswirken. So ist das Dioxybenzochinon eine besonders starke Säure, weil das beständige Ion O_0 durch Abgabe zweier Protonen entstehen kann. Deshalb besitzen auch das Dioxychinon und seine Ionisationsstufen ein viel negativeres Redoxpotential als Chinon (s. Fig. 10), da es und seine Ionisationsstufen stabiler sind als jenes. Über die quantitativen Zusammenhänge zwischen den Aciditätskonstanten und Redoxpotentialen, sowie den Einfluss der Resonanzenergien auf dieselben, soll jedoch erst in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Besonderer Erwähnung bedarf noch das Verhältnis der beiden Aciditätskonstanten K_2 und K_1 des Dioxychinons. Von den 4 Grenzformeln des Ions O_0 werden zwei zu energetisch ungünstigen Oxoniumstrukturen, wenn wir ein einziges Proton an eines der Sauerstoffe setzen. Ausgehend vom Dioxy-benzochinon O_2 mit weitgehend lokalisierten Doppelbindungen (3 der 4 möglichen Grenzstrukturen sind ja Oxoniumstrukturen) gewinnen wir durch Wegnahme eines Protons eine mesomere Partikel mit vornehmlich zwei Grenzstrukturen, durch Entfernung des zweiten Protons aber eine solche von 4 Grenzstrukturen. Danach sollte man beim Verlust des zweiten Protons eine grössere Resonanzenergie gewinnen als bei der Wegnahme des ersten, das zweite Proton sollte also von selbst herausfliegen, wenn das erste Proton weggenommen wird. Danach müsste Dioxychinon beide Protonen zusammen verlieren, weil das Ion O_1 unbeständig wäre. Die Messungen in vorliegender Abhandlung zeigen aber, dass dem nicht so ist. Auch das Dioxy-benzochinon dissoziiert stufenweise wie jede andere zweiprotonige Säure. Die beiden Aciditätsexponenten p_{K_1} und p_{K_2} liegen um 2,45 Einheiten auseinander, gerade etwa soviel, wie elektrostatisch zu erwarten ist für einen Protonenabstand zweier in p-Stellung zueinander stehender Hydroxylgruppen¹⁾. (Dithio-hydrochinon besitzt in Wasser — der in Alkohol gemessene Wert wurde auf dieses extrapoliert — einen p_K -Unterschied von 1,9²⁾). Das heisst, dass die beim Verlust des zweiten Protons frei werdende Resonanzenergie mit derjenigen die beim Verlust des ersten frei wird, ungefähr identisch ist. Man kann das nur verstehen, wenn man das Dioxychinon als Doppelenol auffasst, mit zwei voneinander weitgehend unabhängigen Enolgruppen von der Struktur



wie sie in einer früheren Arbeit eingehend behandelt wurden³⁾. In der Tat haben ja die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen 1—2 und 4—5 keinerlei Doppelbindungscharakter (in keiner der 4 Grenzstrukturen des Ions O_0 erscheinen diese Bindungen als Doppel-

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

²⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **15**, 1468 (1932).

³⁾ G. Schwarzenbach und K. Lutz, Helv. **23**, 1162 (1940).

bindungen), so dass zwei Enolgruppen durch eine einfache Bindung miteinander verknüpft erscheinen. In der Tat sind die Aciditätskonstanten des Dioxychinons auch von ungefähr derselben Grösse wie diejenigen der Carbonsäuren, des Dihydro-resorcins, Dimedons, der Ascorbinsäure, Tetronsäure usw., d. h. der Säuren, in deren Anion dasselbe Resonanzsystem vorkommt.

Die Unabhängigkeit der beiden Enol- bzw. Enolatgruppen im Dioxxy-benzochinon und seiner Ionen geht auch aus dem Spektrum (s. Fig. 4) hervor. Die Hauptabsorption dieser Partikel liegt im Ultraviolett mit einer scharfen und kräftigen Bande, die bei den Salzen des Acetylacetons, Dihydro-resorcins, der Ascorbinsäure und des Reduktions ungefähr an derselben Stelle auch gefunden wird¹⁾. Der Einfluss der Addition des Protons auf diese Bande (beim Übergang $O_0 \rightarrow O_2$) ist bei all den erwähnten Ionen derselbe und besteht in einer Erniedrigung der Extinktion und einer kleinen Verschiebung nach kürzern Wellen. Einzig die recht schwache Absorption des Dioxychinons im sichtbaren Teil des Spektrums, welche die Farbe bedingt, ist auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Enolgruppen zurückzuführen.

Die Chloranilsäure schliesst sich in ihrem Verhalten dem Dioxychinon an. Die beiden Chloratome bewirken eine starke Acidifizierung und Negativierung des Redoxpotentials. Der Unterschied der beiden p_K -Werte bleibt aber bei der Einführung der beiden Chloratome unverändert. Dieselbe stark acidifizierende Wirkung bei der Einführung von Halogen am mittleren C-Atom der Enolgruppe $O=C-CH=C-OH$ ist auch bei den Tetronsäuren beobachtet worden²⁾. Der p_K -Unterschied zwischen Chlortetransäure und Tetransäure beträgt 1,63 und derjenige zwischen Chloranilsäure und Dioxychinon 1,88.

Dass die Nitranilsäure noch wesentlich stärker ist als die Chloranilsäure ist nicht verwunderlich, denn deren Nitrogruppen wirken nicht nur induktiv, sondern auch mesomer acidifizierend, indem sie neue Grenzstrukturen ermöglichen. Vom Ion O_0 der Nitranilsäure gibt es 9 ungefähr energetisch äquivalente Grenzstrukturen.

Auch die saure Gruppe der Rhodizonsäure ist eine Enolgruppe vom oben erwähnten Typ, was auch mit der Grösse der p_K -Werte übereinstimmt. Interessanterweise wirkt sich die Tatsache, dass das zweifach negative Rhodization eine Partikel mit 6 gleichwertigen Grenzstrukturen ist (jede der 6 C—C-Bindungen ist in je einer der 6 Grenzstrukturen eine Doppelbindung), kaum merklich auf die Acidität aus. Hingegen ist das Spektrum dieses Ions (s. Fig. 8) ganz anders als die entsprechenden vom Dioxychinon bzw. Dihydro-resorcin.

¹⁾ Karl Lutz, Diss. Zürich 1941.

²⁾ W. D. Kumler, Am. Soc. **57**, 1929 (1935); **60**, 859 (1938).

Zusammenfassung.

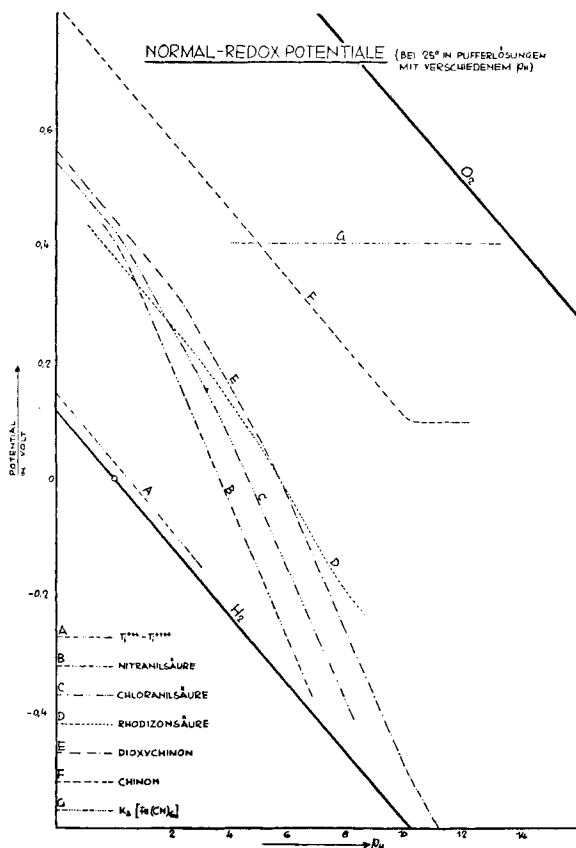


Fig. 10.

Die Redoxpotentiale von 2,5-Dioxy-benzochinon (Kurve E), 2,5-Dioxy-(3,6)-dichlor-benzochinon (Kurve C), 2,5-Dioxy-(3,6)-dinitro-benzochinon (Kurve B) und Rhodizon-säure (Kurve D) im Vergleich mit denjenigen von Ti^{+4}/Ti^{+3} (Kurve A), Chinon (Kurve F) und $[Fe(CN)_6]^{-3}/[Fe(CN)_6]^{-4}$ (Kurve G).

1. 2,5-Dioxy-benzochinon-(1,4), 2,5-Dioxy-(3,6)-dichlor-benzo-chinon-(1,4) und 2,5-Dioxy-(3,6)-dinitro-benzochinon-(1,4) lassen sich thermodynamisch reversibel zu den entsprechenden Hydrochi-nonen reduzieren. Bei der Reduktion treten keine Radikale als Zwischenstufen auf. Die Redoxpotentiale dieser Prozesse werden für verschiedene p_H -Werte angegeben (s. Tabellen 1, 3, 5) und sind in Fig. 10 summarisch dargestellt.

2. Aus der Abhängigkeit des Redoxpotentials vom p_H -Wert sowie durch kolorimetrische Messungen am Leifo, werden die Acidi-

tätskonstanten der Dioxychinone bestimmt. Sie sind starke Säuren mit den folgenden p_K -Werten¹⁾:

2,5-Dioxy-benzochinon-(1, 4):	$p_{K_1} = 5,18$	$p_{K_2} = 2,73$
2,5-Dioxy-(3, 6)-dichlor-benzochinon-(1, 4):	$p_{K_1} = 3,18$	$p_{K_2} = 0,58$
2,5-Dioxy-(3, 6)-dinitro-benzochinon-(1, 4):	$p_{K_1} = -0,5$	$p_{K_2} = -3,0$

Dioxy-benzochinon hat auch merckliche basische Eigenschaften und geht in starker Schwefelsäure in zwei verschiedene Oniumsalze über. Die p_K -Werte für diese Puffergebiete betragen bei Auswertung der Skala von *Hammett* $p_{K_3} = -7,0$, $p_{K_4} = -9,5$.

3. Die Farbe der 5 Ionisationsstufen O_4 , O_3 , O_2 , O_1 und O_0 des Dioxy-benzochinons hängt augenfällig von der Symmetrie der Partikel ab, indem die Partikel mit gleicher Zahl äquivalenter Grenzstrukturen identische Farbe besitzen.

4. Dioxy-benzochinon absorbiert aber hauptsächlich im Ultraviolett, wo eine kräftige Bande der Enolstruktur $O=C-CH=C-O$ zugeschrieben werden kann. Auch die Analyse der Aciditätskonstanten zeigt, dass Dioxychinon vornehmlich ein Doppelenol ist.

5. Rhodizonsäure lässt sich reversibel unter Aufnahme von 4 Elektronen zu Hexaoxybenzol reduzieren. Tetraoxychinon tritt dabei als Zwischenstufe auf, deren Menge aus dem Indexpotential berechnet wurde. Sowohl die Redoxpotentiale, als auch die Indexpotentiale werden für verschiedene p_H -Werte angegeben, ebenso wie die beiden Aciditätskonstanten der Rhodizonsäure: $p_{K_1} = 4,90$, $p_{K_2} = 3,15$.

6. Die Spektren der Rhodizonsäure wurden für verschiedene p_H -Werte aufgenommen.

Herrn Prof. *H. v. Halban* danken wir für die Erlaubnis zur Benutzung der Apparaturen des Physikal.-chemischen Institutes, und dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* für Mittel, welche die Einrichtung des Raumthermostaten ermöglichten.

Chemisches Institut der Universität Zürich.

1) Der Zahlenindex (1 oder 2) bedeutet die Anzahl der sauren Protonen der Säure.