

· *Saure Hydrolyse der selektiv markierten Lactone* (Resultate: vgl. Tabelle im theoretischen Teil). Proben von ca. 1 ml der verschiedenen Lactone wurden wie in der Tabelle (theor. Teil) angegeben behandelt. Die einzelnen Proben wurden durch kontinuierliche Ätherextraktion (ca. 16 Std. bei 0°) zurückgewonnen und, nach Verdampfen des Äthers im Vakuum, gas-chromatographiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. CAPON, Quart. Rev. 18, 45 (1964).
 - [2] A. T. AUSTIN & J. HOWARD, J. chem. Soc. 1961, 3278; H. MOLL, Chimia 20, 426 (1966).
 - [3] D. B. DENNEY & J. GIACIN, Tetrahedron 1964, 1377; H. DAHN, Bull. Soc. chim. France 1960, 1875.
 - [4] F. A. LONG & L. FRIEDMAN, J. Amer. chem. Soc. 72, 3692 (1950).
 - [5] M. COHN & H. C. UREY, J. Amer. chem. Soc. 60, 679 (1938).
 - [6] J. B. M. HERBERT & I. LANDER, Trans. Farad. Soc. 34, 1219 (1938).
 - [7] E. SCHENKER, Angew. Chem. 73, 81 (1961).
 - [8] I. ROBERTS & H. C. UREY, J. Amer. chem. Soc. 61, 2580 (1939).
 - [9] M. L. BENDER, J. Amer. chem. Soc. 73, 1626 (1951).
 - [10] R. T. ARNOLD, J. S. BUCKLEY JR. & J. RICHTER, J. Amer. chem. Soc. 69, 2322 (1947).
 - [11] H. MOLL & R. VUILLE, unveröffentlichte Versuche.
 - [12] E. J. BOORMAN & R. P. LINSTEAD, J. chem. Soc. 1933, 577.
 - [13] F. D. COFFIN & F. A. LONG, J. Amer. chem. Soc. 74, 5767 (1952).
 - [14] J. MANASSEN & F. S. KLEIN, J. chem. Soc. 1960, 4203.
 - [15] I. DOSTROVSKY & F. S. KLEIN, J. chem. Soc. 1955, 791.
 - [16] H. DAHN, H. MOLL & R. MENASSÉ, Helv. 42, 1225 (1959).
 - [17] J. DAHLMANN, Chem. Ber. 101, 4251 (1968).
-

73. Die Deprotonierung von Metall-Aquoionen I.: $\text{Be} \cdot \text{aq}^{2+}$ Solvations-Isomerie

von G. Schwarzenbach und H. Wenger

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH

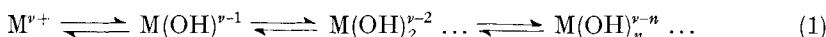
(13. II. 69)

Summary. The reaction of $\text{Be} \cdot \text{aq}^{2+}$ with OH^- leads not only to loss of protons by the metal-aquo ion but also to structural changes in the solvation sphere. These can be studied by following the pH variations during the first decisecond after mixing the solutions of metal salt and alkali hydroxide. The equilibrium $\text{Be}^{2+} \rightleftharpoons \text{BeOH}^+$ is reached within 5 milliseconds if acid free Beryllium solutions are used. If the metal solution is strongly acidic, however, the establishment of the equilibrium needs more time because of the slowness of the process $\text{H}^+ + \text{BeOH}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+}$ ($k \sim 10^5 \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$). The extraction of two protons produces in the first instance an unstable $\text{Be}(\text{OH})_2^*$ species which transforms into the stable isomer $\text{Be}(\text{OH})_2$ (solvatation isomerism) in a first-order reaction of half-life of 7 ms. This isomerisation causes almost complete disappearance of BeOH^+ from the equilibrium $\text{Be}^{2+} \rightleftharpoons \text{BeOH}^+ \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2$. (KAKIHANA & SILLENT state that the relaxed solutions contain only Be^{2+} , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ and some $\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$.) The formation of the polynuclear species $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ needs about 30 seconds to go to completion.

Die Erhöhung des pH-Wertes der Lösung eines Metall-Aquoions $\text{M} \cdot \text{aq}^{r+}$ führt ganz allgemein zu der Bildung polynuklearer Hydroxokomplexe als Zwischenstufen der schliesslich einsetzenden Metallhydroxidfällung. Gewöhnlich wird angenommen, dass es dabei zur Verknüpfung der Metall-Ionen durch μ -Hydroxobrücke kommt.

Wenn dem so ist, kann man zwei Reaktionsschritte unterscheiden, die sich bei vielen Metallen sehr stark in der Geschwindigkeit voneinander unterscheiden müssen.

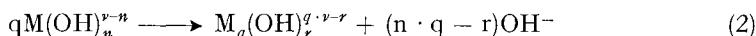
Zuerst muss eine Protonübertragung (1) vom Metall-Aquoion auf die zugegebene Base OH^- stattfinden, was ein äusserst rascher bimolekularer, lediglich diffusionskontrollierter Prozess sein muss, mit einer Geschwindigkeitskonstante von der Grössenordnung $10^{10} \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$.



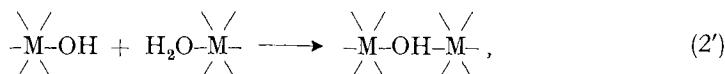
Die Einstellung der Stufengleichgewichte dieser Deprotonierung (1) sollte nur etwa eine Mikrosekunde benötigen, während man zum Mischen der Lösungen mindestens eine Millisekunde braucht. Das Gleichgewicht (1) wäre also endgültig eingestellt, sobald der Mischprozess mit den Lösungen von Metallsalz und Alkalihydroxid beendet ist.

Bei der Kondensation zu polynuklearen μ -Hydroxokomplexen (2) handelt es sich aber um einen Ersatz einer Wassermolekel der Ligandsphäre durch die die Verknüpfung bewerkstelligende OH-Gruppe (2'). Derartige Substitutionsprozesse sind ganz allgemein langsamer als Protonübertragungen. Ihre Geschwindigkeit variiert von Metall zu Metall, und die Geschwindigkeitskonstanten verteilen sich über den enorm weiten Bereich von 10^9 bis $10^{-7} \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$ [1]. Die schnellsten dieser Reaktionen (Alkalien und Erdalkalien, Cu^{II} , Ag^I , Hg^{II}) brauchen also nur etwa 10mal mehr Zeit als eine Protonübertragung, während bei den inertnen Komplexen (z.B. Cr^{III} , Co^{III} , Rh^{III} , Pt^{IV}) die Substitution Stunden bis Jahre benötigt, um bei Raumtemperatur zu einem wesentlichen Ausmass abzulaufen. Zwischen diesen Extremen gibt es die zahlreichen Fälle mittlerer Geschwindigkeit, und zu diesen gehört auch das Beryllium-Ion $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, für welches eine Geschwindigkeitskonstante von 10^{+2} s^{-1} für den Wasseraustausch angegeben wurde [2], entsprechend einer Halbwertzeit von etwa 10 Millisekunden.

Wenn es sich bei der Kondensation zu den Polynuklearen:



um solche Substitutionsprozesse innerhalb der ersten Koordinationssphäre handelt, also um eine Serie von Reaktionsschritten der folgenden Art:



sollte es bei vielen Metallen möglich sein, die Reaktion (1) als Vorgleichgewicht zu untersuchen, bevor die Kondensation (2) einsetzt, indem man genügend rasch arbeitet.

Die Gleichgewichtskonstanten der Protonübertragungen (1), die wir derart zu bestimmen versuchen, wollen wir als pK -Werte der Protondonatoren $\text{M(OH)}_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{r-n}$ (N ist die Koordinationszahl des betreffenden Metall-Ions) angeben:

$$pK_n = -\log \frac{[\text{M(OH)}_n] \cdot [\text{H}]}{[\text{M(OH)}_{n-1}]} \quad (3)$$

Es sind dies äusserst interessante Grössen, die man erst ganz lückenhaft kennt. Für die meisten Metall-Aquoionen ist lediglich ein Wert für pK_1 bekannt, manchmal auch für pK_2 , und viele dieser Daten sind zweifelhaft, weil in ausgerührten Lösungen die

mononuclearen Hydroxokomplexe neben den gewöhnlich in viel grösserer Konzentration vorliegenden Polynuclearen nachgewiesen werden müssen.

Wir haben die Möglichkeit der Bestimmung dieser pK -Werte aus Vorgleichgewichten zu realisieren versucht mit einer Apparatur, welche die saure Lösung des Metallsalzes und diejenige von Alkalihydroxid strömend zu mischen gestattet und am Gemisch im Alter von etwa 5, 10 und 50–100 ms pH-Messungen auszuführen erlaubt. In der Mischkammer entsteht dabei eine Lösung, deren totale Metallkonzentration $[M]_t$ gewählt werden kann, ebenso wie die Konzentrationen [Base] des zugemischten Alkalihydroxides und [Säure] der mit dem Metallsalz hinzukommenden Mineralsäure (zugegeben zur Verhinderung vorzeitiger Hydrolyse), natürlich gegeben sind. Das gemessene pH erlaubt dann, den Hydroxylierungsgrad zu berechnen:

$$\bar{n} = Z = \frac{[\text{Base}] - [\text{Säure}] + [\text{H}] - [\text{OH}]}{[M]_t} \quad (4)$$

Wenn sich in der Mischkammer lediglich das Gleichgewicht (1) zwischen den Mononuclearen einstellt (dann verwenden wir das Zeichen \bar{n} für den Hydroxylierungsgrad), so gilt Gleichung (5):

$$\sum_{n=0}^N (\bar{n} - n) \cdot 10^{(n \cdot pH - \sum_{i=1}^n pK_i)} = 0 \quad \text{mit } n = 0, 1, 2 \dots N. \quad (5)$$

Gewöhnlich braucht man nur wenige Glieder von dieser Gleichung zu berücksichtigen. Es ist zu erwarten, dass sich die Hydroxokomplexe stufenweise bilden wie andere Mononucleare, und dann ist M^{v+} ein stärkerer Protodonator als $M(OH)^{v-1}$ und dieser eine stärkere Säure als $M(OH)_2^{v-2}$ usw.: $pK_1 < pK_2 < pK_3 \dots$. Bis $\bar{n} = 1$ hat man dann vor allem das erste der Gleichgewichte (1) zu berücksichtigen, d. h. nur die beiden ersten Glieder von (5) ($n = 0$ und 1):

$$0 < \bar{n} < 1: \quad pH = pK_1 + \log \frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}}, \quad (5')$$

und zwischen $\bar{n} = 1$ und 2 nur das zweite und dritte Glied ($n = 1$ und 2):

$$1 < \bar{n} < 2: \quad pH = pK_2 + \log \frac{\bar{n} - 1}{2 - \bar{n}}, \quad (5'')$$

Wein sich die beiden ersten Puffergebiete andererseits überlappen, benutzen wir die ersten drei Glieder von (5) gleichzeitig:

$$0 < \bar{n} < 2: \quad \bar{n} + (\bar{n} - 1) \cdot 10^{pH - pK_1} + (\bar{n} - 2) \cdot 10^{2 \cdot pH - pK_1 - pK_2} = 0. \quad (5''')$$

In bezug auf dasjenige, was beobachtet werden kann, sind folgende Fälle denkbar:

a) Es stellt sich in der Mischkammer wirklich ein wenigstens vorläufiges Gleichgewicht ein. Das kann man daran erkennen, dass die experimentellen Wertepaare \bar{n} , pH für kurze Zeiten vom Alter der Mischungen unabhängig sind, dass sie also zwischen 5 und 10 ms oder sogar bis 100 ms sich nicht ändern. – a₁) Wenn es sich bei diesem Gleichgewicht um dasjenige zwischen den Mononuclearen handelt (Prozess 1), so muss die Gleichung (5) gelten, und ein wichtiges Kriterium ist dabei die Unabhängigkeit der Funktion pH, \bar{n} von $[M]_t$. Es ist zu erwarten, dass dieser Fall beobachtet werden kann, wenn die einzelnen Schritte (2') der Kondensationsreaktionen (2) Geschwindigkeitskonstanten von nicht wesentlich mehr als etwa 10^4 bis $10^5 \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$ haben. –

a₂) Wenn die Werte pH, \bar{n} aber von $[M]_t$ abhängen, so sind bei dem an den jungen Gemischen beobachteten Gleichgewicht bereits Polynukleare beteiligt, und in diesem Fall müssen die Kondensationsreaktionen (2) enorm rasch sein mit Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Schritte (2') von mindestens $10^7 \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$.

b) Beobachtet man aber, dass die Wertepaare pH, \bar{n} sich beim Altern der Gemische von 5 ms auf 10 ms und 100 ms ändern, so sind die auf die primäre Deprotonierung folgenden Reaktionen in vollem Gang. – b₁) Es kann sich dabei um die Kondensationsprozesse (2) handeln mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^4 bis 10^7 für die einzelnen Schritte (2'). – b₂) Man kann sich aber auch andere Reaktionen vorstellen, welche der Deprotonierung folgen, nämlich Änderungen der Solvathülle der Teilchen $M(OH)_n^{n-}$. Dieses wäre dem Übergang von H_2CO_3 (entstanden durch rasche Protonierung von HCO_3^-) in CO_2 analog. Die Folgeprozesse b₁ und b₂ muss man prinzipiell an ihrer Reaktionsordnung voneinander unterscheiden können, also ihre Abhängigkeit von $[M]_t$.

1. Methodisches. – 1.1. Die verwendete *Strömungsapparatur* (Schema s. Fig. 1) ist schon früher beschrieben worden [3]. Um die damit erhaltenen Ergebnisse richtig beurteilen zu können, ist es aber notwendig, einige ihrer Eigentümlichkeiten hervorzuheben.

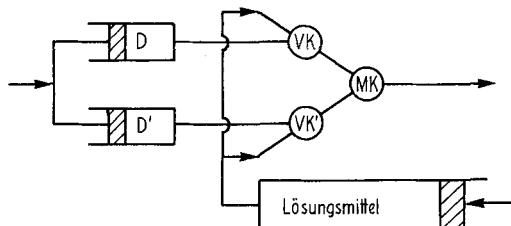


Fig. 1. Schematische Skizze der Strömungsapparatur

D: Druckgefässe VK: Verdünnungskammern MK: Mischkammer

Die Lösungen von Metallsalz und Alkalihydroxid werden aus den Druckgefäßen D und D' mit derselben Geschwindigkeit W_1 von 0,3 bis 0,5 ml/s ausgepresst und erfahren in den Verdünnungskammern VK eine 10–20fache Verdünnung durch das Lösungsmittel, welches den Inertelektrolyten enthält, um die konstante ionale Stärke von $\mu = 0,1$ zu erzeugen. Die beiden derart verdünnten Lösungen von Metallsalz und Hydroxid werden schliesslich in der Mischkammer MK vereinigt zu einem Strom von $W_2 = 10\text{--}15 \text{ ml/s}$. Durch Veränderung der Geschwindigkeit, mit welcher die Kolben in die Druckgefäße D eingeschoben werden, kann man die Totalkonzentration $[M]_t$ im endgültigen Gemisch etwas variieren bei konstant bleibendem Verhältnis von Metall zu Alkalihydroxid.

Die Mischkammer ist eine Bohrung (Plexiglasblock) von 3 mm Durchmesser (Fig. 2), in welche eine nadelförmige Glaselektrode hineinragt. Die auf das pH ansprechende Membran befindet sich am unteren Ende der Elektrodenadel, denn dieser Elektrodenkopf ist besonders dünnwandig und aus Glas von besonders hoher Leitfähigkeit fabriziert. Die Halterung erlaubt eine Verschiebung der Elektrode und ihre Fixierung in verschiedener Höhe, entsprechend verschiedenen Abständen des Kopfes vom Boden der Mischkammer, wo die Lösungen zufließen, was eine pH-Messung im Gemisch bei verschiedenem Alter erlaubt, nämlich von etwa 5, 10 und 50–100 ms.

In bezug auf die Konzentrationsverhältnisse und die Genauigkeit, mit welcher die Daten zu erhalten sind, ist folgendes auszuführen:

1.2. Die Aufnahme von ganzen Neutralisationskurven, pH als Funktion von \bar{n} , ist sehr zeitraubend, so dass man sich mit verhältnismässig wenigen Kurvenpunkten begnügen muss. Für jeden Kurvenpunkt muss die Apparatur neu gefüllt werden.

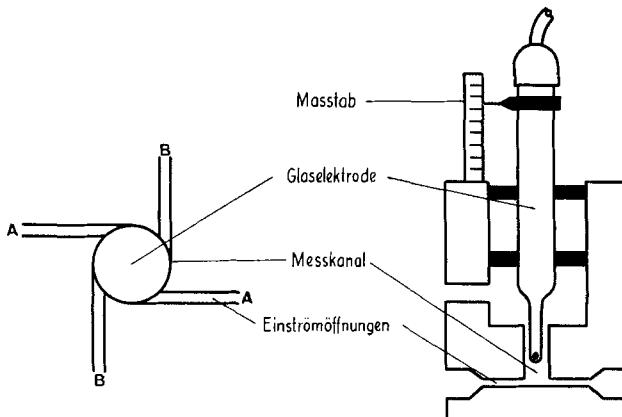


Fig. 2. Mischkammer mit Glaselektrode

1.3. Der Verbrauch an Lösungsmitteln beträgt 1–2 Liter pro Kurvenpunkt und die benötigte Menge Inertelektrolyt also μ bis $2\ \mu$ Formelgewichte. Das sind enorme Mengen, so dass die ionale Stärke praktisch nicht höher als 0,1 gewählt werden kann.

1.4. Wegen der niedrigen ionalen Stärke kann $[M]_t$ nicht stark variiert werden. Wir haben gewöhnlich mit einer einzigen Füllung der Druckgefässe D zwei Bestimmungen machen können mit $[M]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ bzw. $= 3 \cdot 10^{-3}$, erreicht durch zwei verschiedene Kolgengeschwindigkeiten.

1.5. Eine pH-Bestimmung in einer rasch strömenden Lösung kann nicht mit derselben Genauigkeit erfolgen wie in ruhenden Lösungen. Die Potentiale der Glaselektrode zeigen rasche periodische Schwankungen mit manchmal erheblichen Amplituden. Der Mittelwert ergibt dann das pH, und wir schätzen dessen Genauigkeit auf $\pm 0,03$ Einheiten. Häufige Eichung der Elektrode ist unerlässlich, und diese geschah dadurch, dass eine Pufferlösung derselben ionalen Stärke von bekanntem pH durch die Elektrodenkammer gepresst wurde. Auch die Eichung geschah also an einer allerdings vorgemischten strömenden Lösung. In Zweifelsfällen wurde sowohl vor als auch nach der Bestimmung jedes einzelnen Kurvenpunktes eine Eichmessung durchgeführt.

1.6. Das Alter der Gemische im Zeitpunkt der pH-Messung kann nur roh angegeben werden. Bei zu tiefer Elektrodenstellung ist die Feder des pH-Schreibers sehr unruhig, weil die auf pH ansprechende Glasmembran in eine Zone taucht, in welcher die Ströme noch nicht völlig gemischt sind. Wenn man nun den Abstand des Elektrodenkopfes vom Mischkammerboden vergrössert, erreicht man eine tiefstmögliche Stellung, bei welcher pH-Messungen ausführbar sind. Dass dabei der richtige Wert angegeben wird, ist durch Mischen von NaOH mit Essigsäure oder NaOH mit NH_4^+ gezeigt worden. Aus dem Volumen der Mischkammer unterhalb des Elektrodenkopfes und der Strömungsgeschwindigkeit W_2 ergibt sich ein Alter der Lösung in der Höhe des Elektrodenkopfes von 4–6 ms. Eine zweite Elektrodenposition wurde in doppeltem Abstand des Kopfes vom Boden gewählt, entsprechend 8–12 ms. Bei der dritten Elektrodenposition wurde der Elektrodenkopf jeweils gerade außerhalb der Bohrung (Fig. 2) fixiert. Da sich dort die lichte Weite des Rohrs stark vergrössert, herrschen am Ort des Elektrodenkopfes sehr unklare Strömungsverhältnisse, und die Annahme, dass das Alter der Lösung bei dieser dritten Elektrodenstellung etwa 50–100 ms betrage, ist eine besonders unzuverlässige Schätzung.

Trotz diesen Ungenauigkeiten der Zeitangaben kann aber mit Sicherheit festgestellt werden, ob ein Vorgleichsgewicht erreicht wird, welches im Mischungsalter von 5–10 ms oder noch etwas darüber hinaus, stationär bleibt. Wenn die Messung mit den drei Elektrodenstellungen nicht denselben pH-Wert ergibt, löst die Deprotonierung rasche Folgereaktionen aus. Es wurde in solchen

Fällen versucht, aus dem pH-Gang als Funktion des Alters deren Geschwindigkeit abzuschätzen. Die dabei erhaltenen Resultate sind natürlich mit grossen Fehlern behaftet, aber auch die Grössenordnung der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertzeiten ist von Interesse.

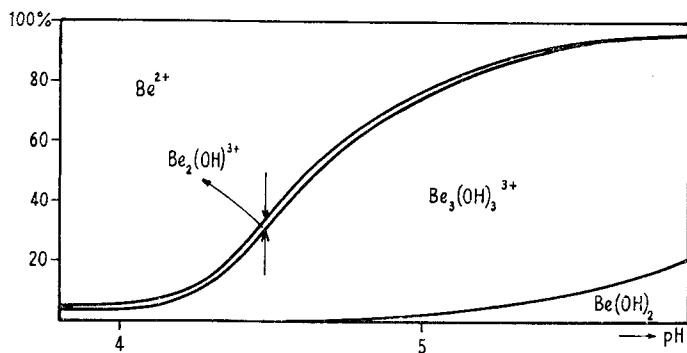


Fig. 3. Zusammensetzung der ausgerührten Lösungen bei $\mu = 3$ (NaClO_4) [4]; $[\text{Be}]_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{-3}$

2. Ausgerührte Lösungen. – Die Hydrolyse von $\text{Be} \cdot \text{aq}^{2+}$ ist eingehend untersucht worden. Man kann zu dessen Lösungen bis etwa ein Mol Alkalihydroxid pro Atom Metall hinzufügen, ohne dass es zur Bildung eines Niederschlages kommt. Solche alkalisierte homogene Lösungen, mit Z -Werten von 0 bis 1, enthalten nach KAKIHANA & SILLENT [4] das Beryllium fast ausschliesslich in Form von Be^{2+} , $\text{Be}(\text{OH})_2$ und dem Trinuclearen $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$. Eine vierte Spezies, das Dinucleare $\text{Be}_2(\text{OH})^{3+}$, macht im Maximum nur ganz wenige Prozente der Totalkonzentration $[\text{Be}]_t$ aus und kann unberücksichtigt bleiben (Fig. 3). Für die Gleichgewichte zwischen den drei Hauptprodukten wurden folgende Konstanten gefunden, gültig für 25° und Lösungen der ionalen Stärke $\mu = 3$ (NaClO_4):

$$\text{p}K_1 + \text{p}K_2 = - \log \frac{[\text{Be}(\text{OH})_2] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{Be}]} = 10,9 \pm 0,2 , \quad (6)$$

$$\log \frac{[\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}] \cdot [\text{H}]^3}{[\text{Be}]^3} = - 8,66 \pm 0,03 . \quad (7)$$

Diese Zahlen wurden durch mathematische Auswertung von Neutralisationskurven (pH versus Z) erhalten, von denen eine (entsprechend $[\text{Be}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$) in Fig. 4 als unterste Kurve (S) gezeigt ist. Darnach gibt es also (abgesehen vom Be_2OH^+) nur ein einziges Kondensationsprodukt, das Trimere $[\text{Be}(\text{OH})]_3^{3+}$ mit wahrscheinlich ringförmiger Struktur, und es ist bemerkenswert, dass das mononucleare $\text{Be}(\text{OH})^+$ nicht vorkommt, auch nicht in Gebieten, wo die Lösungen sowohl Be^{2+} als auch $\text{Be}(\text{OH})_2$ in wesentlichen Mengen enthalten (Fig. 3, pH 4,5 bis 6). Das bedeutet, dass $\text{p}K_1$ grösser sein muss als $\text{p}K_2$, die Partikel $\text{Be}(\text{OH})^+$ ist also ein stärkerer Protonendonator als Be^{2+} , denn nur dann ist in Gleichung (5'') das zweite Glied (welches das Teilchen $\text{Be}(\text{OH})^+$ berücksichtigt) kleiner als das erste und das dritte (welche den Spezies Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2$ Rechnung tragen). Da das mononucleare $\text{Be}(\text{OH})^+$ nicht auftritt, kann kein Wert für die Konstante $\text{p}K_1$ angegeben werden, und man kennt lediglich die Summe der ersten beiden $\text{p}K$ -Werte (Gleichung 6). Wenn es uns mit der Strömungsapparatur gelingt, das Gleichgewicht zwischen den Mononuclearen zu untersuchen, bevor sich das Trinucleare bildet, und das erste Deprotonierungsprodukt

tatsächlich fehlt, so muss die Deprotonierungskurve im Bereich $0 < \bar{n} < 2$ der Gleichung (5'') gehorchen, d.h. von (5) ist lediglich das erste und dritte Glied zu berücksichtigen:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 2) \cdot 10^{2 \cdot pH - pK_1 - pK_2} = 0. \quad (5'')$$

Mit dem von KAKIHANA & SILLENT angegebenen Wert 10,9 für die Summe ($pK_1 + pK_2$) und mit (5'') ist die mononucleare Deprotonierungskurve S' der Fig. 4 berechnet worden. Beim Raschalkalisieren in der Strömungsapparatur sollten wir also diese Kurve S' erhalten gegenüber der Kurve S für ausgeruhete Gemische. Allerdings ist zu bemerken, dass wir nicht bei der hohen ionalen Stärke von $\mu = 3$ arbeiten konnten. Auch bei $\mu = 0,1$ werden aber kaum andere Spezies zu berücksichtigen sein als Be^{2+} ,

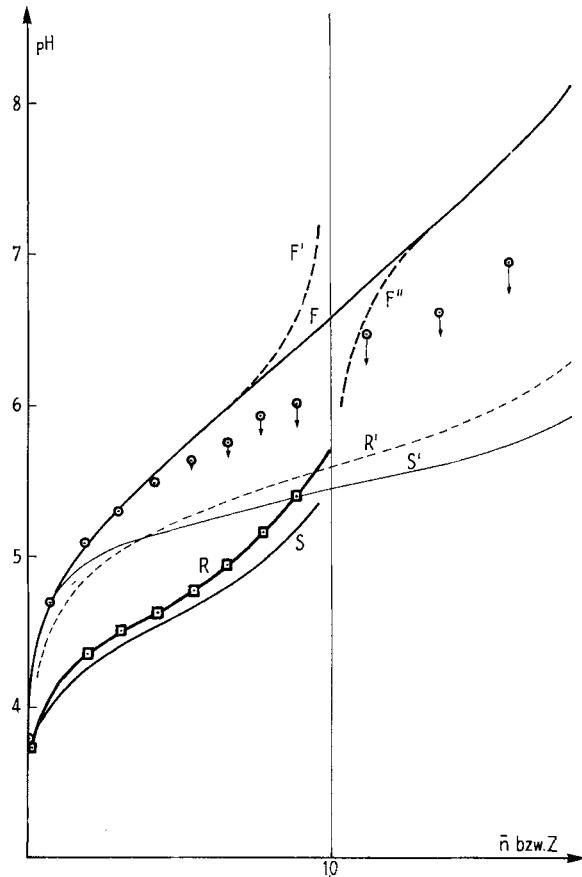


Fig. 4. Raschalkalisierung «neutraler» Berylliumperchlorat-Lösungen bei $\mu = 0,1$; $[\text{Be}]_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{-3}$

\odot : pH der Mischungen im Alter von 5 ms; die Länge der Pfeile gibt die pH-Änderung zwischen 5 und 10 ms an.

[■]: pH der Mischungen im Alter von einigen Minuten (ausgeruht, Kurve R)

F: Be^{2+} , BeOH^+ und unstabiles $\text{Be}(\text{OH})_2^*$ im Gleichgewicht mit H^+

R': Be^{2+} , BeOH^+ und stabiles $\text{Be}(\text{OH})_2$ im Gleichgewicht mit H^+

S: Ausgeruhte Lösungen bei $\mu = 3$ [4]

S': Be^{2+} und stabiles $\text{Be}(\text{OH})_2$ im Gleichgewicht mit H^+ bei $\mu = 3$ nach KAKIHANA & SILLENT [4]

$\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, denn auch in dem wesentlich andern Lösungsmittel Dioxan-Wasser hat man nur diese festgestellt [5]. Wir können aber nicht erwarten, dass die mit (6) und (7) angegebenen Konstanten noch denselben Wert besitzen.

3. Junge Gemische. – Gegenüber diesen Erwartungen (Kurve S') ist es interessant, die mit der Strömungsapparatur erhaltenen Ergebnisse kennenzulernen. Die an den Gemischen von Berylliumsalz und Alkalihydroxid im Alter von 5 ms beobachteten pH-Werte sind als Kreise in Fig. 4 eingezeichnet, und die Längen der von diesen ausgehenden Pfeile geben die pH-Änderungen an, die jeweils im Zeitintervall von 5 bis 10 ms eintreten.

Beim Zumischen von nur wenig Alkalihydroxid zum Beryllium erhält man zunächst den Anfang eines einprotonigen Puffergebietes, welches bis $\bar{n} = 0,5$ genau der Gleichung (5') gehorcht (gestrichelte Kurve F' zwischen $\bar{n} = 0$ und 1), und die Wertepaare pH, \bar{n} sind hier unabhängig von $[\text{Be}]_t$, wie es (5) verlangt. Ohne Zweifel entsteht dabei das mononucleare Deprotonierungsprodukt $\text{Be}(\text{OH})^+$, also eine Spezies, die man in den ausgeruhten Lösungen nicht findet.

Je mehr \bar{n} aber ansteigt, um so instabiler sind die jungen Mischungen. Es kommt zu immer grösseren pH-Abfällen beim Altern von 5 auf 10 ms, und es ist offensichtlich, dass eine Messung, die erst 5 ms nach dem Mischprozess ausgeführt werden kann, schon zu spät erfolgt, um die allerersten Deprotonierungsprodukte zu erfassen. Schon im Zeitintervall 0 bis 5 ms muss natürlich der pH-Abfall erheblich sein, und wenn wir die Messung an Mischungen ausführen könnten, welche nur eine Mikrosekunde alt sind (die Zeit, die benötigt wird, um das Gleichgewicht einer normalen Protonübertragung einzustellen), so würden wesentlich höhere pH-Werte erhalten als die durch die Messpunkte in Fig. 4 registrierten. Man kann abschätzen, dass diese etwa auf der mit F bezeichneten Linie der Fig. 4 liegen würden, denn wenn man bedenkt, dass der pH-Abfall zwischen 5 und 10 ms etwa 0,2 pH-Einheiten beträgt, so dürfte das pH bis zum Zeitpunkt der ersten Messung bereits etwa 0,2 bis 0,5 Einheiten gesunken sein.

Die Kurve F ist die Überlappung der beiden einprotonigen Puffergebiete F' (zwischen $0 < \bar{n} < 1$) und F'' (zwischen $1 < \bar{n} < 2$), berechnet mit den entsprechenden Gleichungen derselben Bezeichnung, unter Verwendung der Konstanten $pK_1^* = 5,70$ und $pK_2^* = 7,51$ ¹⁾. Der erste dieser pK-Werte wird durch das Kurvenstück $0 < \bar{n} < 0,5$ festgelegt, welches einem echten Vorgleichgewicht $\text{Be}^{2+} \rightleftharpoons \text{BeOH}^+$ entspricht (Unabhängigkeit der Messwerte von $[\text{Be}]_t$ und Alter). Wie erwähnt, ist pK_2^* lediglich geschätzt, doch kann der richtige Wert kaum um mehr als 0,2 Einheiten grösser oder kleiner sein ($pK_2^* = 7,5 \pm 0,2$).

Das symmetrisch gebaute Teilchen $\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ gibt darnach also, wie andere normale mehrprotonige Säuren, seine Protonen stufenweise ab, d. h. pK_1^* ist kleiner als pK_2^* . Dieses normale Verhalten ist leicht verständlich: Wenn wir annehmen, dass bei der Deprotonierung die Stellung der Sauerstoffatome und der im Molekelverband verbleibenden Wasserstoffe unverändert bleibt, so muss für die Entfernung des zweiten H^+ mehr Arbeit aufgewendet werden als für die Dissoziation des ersten, weil die Ladung der Säure $\text{Be}(\text{OH}_2)_3\text{OH}^+$ um eine Einheit kleiner ist als diejenige von

¹⁾ Die die Vorgleichgewichte charakterisierenden Gleichgewichtskonstanten, erhalten an den jungen Gemischen, seien alle mit einem * bezeichnet, um sie zu unterscheiden von den entsprechenden Konstanten ausgeruhter Lösungen. Gleichermassen erhalten die an diesen Vorgleichgewichten beteiligten Hydroxokomplexe einen Stern als Index.

$\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+}$. Das erste Proton wird im Feld des zweiten, das zweite aber nicht mehr im Feld des ersten entfernt, und deshalb ist es vernünftig, dass Be^{2+} eine stärkere Säure ist als BeOH^+ . Die beiden mit der Raschalkalisierung erhaltenen pK^* -Werte liegen um etwa 2 Einheiten auseinander, und das bedeutet, dass die Dissoziation von $\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ in ziemlich gut getrennten Stufen vor sich geht, d.h. dass Be^{2+} zunächst in $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ übergeht und dass erst, wenn Be^{2+} weitgehend verschwunden ist, sich BeOH_2^* bilden kann. Die beiden Teilchen Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ können nur in Gegenwart von viel $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ in kleinen Konzentrationen nebeneinander vorkommen, da sich der Vorgang (8) abspielt, dessen Gleichgewicht rechts liegt:



Die Gleichgewichtskonstante von (8) ergibt sich aus der Differenz der beiden pK -Werte:

$$pK_2^* - pK_1^* = \log \frac{[\text{Be OH}_2^{+*}]^2}{[\text{Be}] \cdot [\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}]}, \quad (9)$$

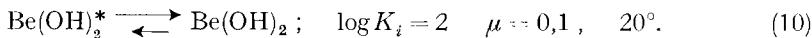
und wenn man die erhaltenen pK^* -Daten einsetzt, so findet man für diese Konstante $10^{1.8} = 63$. Bei $\bar{n} = 1$ ($\text{pH} = 6,6$ bei $\mu = 0,1$), wo die Konzentrationen von Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ gleich gross sind, liegt das Beryllium demnach zu 80% in Form von $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ und je zu 10% in Form von Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ vor.

4. Solvatations-Isomerie. – Das Gleichgewicht zwischen Be^{2+} , BeOH^+ und $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist also in den jungen Gemischen ganz anders als in den ausgeruhten Lösungen, denn in den letzteren hat man BeOH^+ nicht gefunden. Bei $\bar{n} = 1$ ($\text{pH} 5,45$ bei $\mu = 3$) sind die Konzentrationen von Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2$ wieder gleich gross und machen, wenn $[\text{Be}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ beträgt, nach KAKIHANA & SILLEN je etwa 12% der Totalkonzentration im Beryllium aus. Die restlichen etwa 75% des Metalls entfallen auf das Trinucleare $\text{Be}_3(\text{OH})_3$. Vom mononuclearen Beryllium der ausgeruhten Lösungen liegen also je 50% in Form von Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2$ vor, während die jungen Lösungen bei $\bar{n} = 1$ nur je 10% Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ enthalten, neben 80% $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$.

Diese Befunde zeigen eindeutig, dass die jungen Gemische nicht dieselbe Spezies $\text{Be}(\text{OH})_2$ enthalten können wie die ausgeruhten Lösungen. Beim raschen Deprotonieren von $\text{Be}\text{-aq}^{2+}$ entsteht offenbar zunächst ein unstabiles $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$, welches sich dann in das stabile $\text{Be}(\text{OH})_2$ umwandelt. Diese zwei $\text{Be}(\text{OH})_2$ -Sorten müssen sich in der Art und Weise der Solvatation voneinander unterscheiden, und wir wollen sie deshalb Solvatisationsisomere nennen. Man könnte etwa annehmen, dass sich beim Übergang von $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ in $\text{Be}(\text{OH})_2$ die Koordinationszahl des Metalls ändert, so wie bei der Verwandlung der sog. wahren Kohlensäure H_2CO_3 (erhalten durch Rasch-protonieren von Hydrogencarbonat) in CO_2 die Koordinationszahl des Kohlenstoffs von 3 auf 2 zurückgeht. Es ist aber auch denkbar, dass sowohl in $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ als auch in $\text{Be}(\text{OH})_2$ das Beryllium vierfach koordiniert ist und dass der Aufbau der äusseren Solvathülle verschieden ist, so dass die Stabilisierung in einer Neuanordnung der Protonen und einer Änderung der Verknüpfung mit den Wassermolekülen der Hauptmasse des Lösungsmittels durch Wasserstoffbrücken besteht.

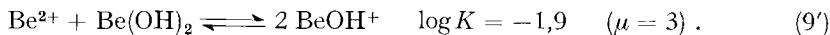
5. Das Isomeren-Gleichgewicht. – Der thermodynamische Stabilitätsunterschied von $\text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ und $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist beträchtlich. Wir bekommen ihn durch den Vergleich der Summe ($pK_1^* + pK_2^*$), welche dem Übergang $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2^{+*}$ entspricht mit ($pK_1 + pK_2$), welche uns die freie Enthalpie der Reaktion $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$ liefert

(vgl. Gleichung 6). Leider kennen wir die erste dieser Summen nur für das Lösungsmittel $\mu = 0,1$ bei 20° , während die zweite von KAKIHANA & SILLENT im Lösungsmittel mit $\mu = 3$ bei 25° erhalten wurde. Man kann aber abschätzen, dass $(pK_1 + pK_2)$ der ausgeruhten Lösungen von der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ etwa den Wert 11,2 haben muss²⁾, und damit ergibt sich für das Gleichgewicht der beiden Solvatationsisomeren der folgende Wert:



In den ausgeruhten Lösungen ist also vom mononuklearen Berylliumhydroxid etwa 1% als unstabile Form Be(OH)_2^* und 99% als stabile Form Be(OH)_2 vorhanden. Das entsprechende Verhältnis von $[\text{CO}_2]$ (stabiles) zu $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ (unstabiles Solvatationsisomeres) beträgt etwa 1000.

Sehr wahrscheinlich ist die bei der Raschalkalisierung entstehende Spezies BeOH^{+*} dieselbe, welche auch in den ausgeruhten Lösungen vorkommt, allerdings in einer so kleinen Konzentration, dass sie von KAKIHANA & SILLENT nicht entdeckt wurde. Wenn dem so ist, wird $pK_1 = pK_1^*$, und nun erhält man aus der Summe $(pK_1 + pK_2)$ auch pK_2 . Für das Lösungsmittel mit $\mu = 0,1$ erhalten wir die Werte: $pK_1 = 5,7$ und $pK_2 = 5,5$, so dass Be(OH)^+ und Be^{2+} also fast dieselbe Acidität haben ($pK_1 \approx pK_2$), und wenn diese Zahlen richtig sind, so enthalten die Lösungen mit $\bar{n} = 1$ 28% des mononuklearen Metalls in Form von BeOH^+ (aus der zu (9) analogen Gleichung mit pK_1 und pK_2 statt pK_1^* und pK_2^*). Wenn dem auch bei $\mu = 3$ so wäre, hätten KAKIHANA & SILLENT dieses Teilchen aber entdecken müssen, denn bei kleinen Totalkonzentrationen (zwischen $[\text{Be}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ und $3 \cdot 10^{-3}$) sind im endgültigen Gleichgewicht 20–30% des Berylliums mononuclear vorhanden, und die Konzentration $[\text{BeOH}^+]$ würde dann 7% bis 10% von $[\text{Be}]_{tot}$ ausmachen. Offensichtlich unterscheiden sich pK_1 und pK_2 nicht nur um 0,2 Einheiten bei $\mu = 3$. Bei dieser hohen ionalen Stärke beträgt die Summe $(pK_1 + pK_2) = 10,9$, und pK_1 ist offenbar grösser als 5,7, was auch vernünftig ist, denn eine doppelt positiv geladene Kationsäure wie Be^{2+} wird schwächer acid bei Erhöhung der ionalen Stärke. Eine Überschlagsrechnung führt auf die Schätzung $pK_1 = 6,4$ bei $\mu = 3$ ³⁾, und damit für $pK_2 = 4,5$, und für die Bildung von BeOH^+ aus Be^{2+} und Be(OH)_2 ergibt sich der folgende Wert:



-
- ²⁾ Wenn die Annahme zutrifft, dass auch bei niederen ionalen Stärken lediglich $\text{Be}_3(\text{OH})_8$ als einziges Polynukleares auftritt, so ist das pH bei $\bar{n} = 1$ unabhängig vom Ausmass des Kondensationsvorganges, denn das Kondensationsprodukt entspricht ebenfalls dem Wert $Z = 1$, so dass bei dessen Bildung der \bar{n} -Wert des mononuclear verbleibenden Anteils von Be sich nicht ändert. In Fig. 4 geben die Punkte der Kurve R die pH-Werte der ausgeruhten Lösungen der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ an. Diese wurden beim Ausfluss aus der Strömungsapparatur aufgefangen und zeigten dann nach wenigen Minuten einen konstant bleibenden pH-Wert. Die durch diese Punkte gezogene Kurve geht bei $\bar{n} = 1$ durch den Wert $\text{pH} = 5,6$, und aus ⁵⁾ folgt, dass der doppelte Wert dieses Betrages identisch ist mit der Summe $(pK_1 + pK_2)$.
- ³⁾ Nach dem DEBYE-HÜCKELSEN Grenzgesetz: $\log f_i = -A \cdot z_i^2 \sqrt{\mu/(1+\sqrt{\mu})}$ ist der Aktivitätskoeffizient f_2 eines Ions der Ladung $z_i = 2$ wesentlich kleiner als das Quadrat der Aktivitätskoeffizienten von Ionen der Ladung $z_i = 1$. Im Ausdruck für den thermod. pK -Wert (mit Aktivitäten statt Konzentrationen) finden wir: $(pK)^{th} = \text{const.} = pK_1 + \log f_2 - 2 \log f_1$, und wenn man für $\mu = 0,1$ und 3 einsetzt: $(pK_1)_{\mu=3} = (pK_1)_{\mu=0,1} + 1$. Das Grenzgesetz liefert aber erfahrungsgemäss zu kleine Aktivitätskoeffizienten, so dass die Zunahme von pK_1 beim Übergang von $\mu = 0,1$ auf 3 weniger als 1 ausmacht, schätzungsweise etwa 0,7.

Bei $\bar{n} = 1$ ($\text{pH} = 5,45$), wo BeOH^+ in der grösstmöglichen Konzentration auftritt, ist wiederum $[\text{Be}] = [\text{Be}(\text{OH})_2]$ und das Verhältnis: $[\text{BeOH}]/[\text{Be}] = [\text{BeOH}]/[\text{Be}(\text{OH})_2] = 10^{-0,95} = 0,11$.

Vom mononuclearen Beryllium liegen demnach nur 5,3% in Form von BeOH^+ vor und je 47,4% in Form von Be^{2+} und $\text{Be}(\text{OH})_2$. Da aber das mononucleare Metall bei $\bar{n} = 1$ nur einen kleinen Bruchteil der Totalkonzentration $[\text{Be}]_t$ ausmacht (Fig. 3), so wird der Prozentsatz an mononuclearem BeOH^+ in der Tat sehr klein. Er nimmt mit zunehmendem $[\text{Be}]_t$ rasch ab, weil das Trinukleare immer dominierender wird. Bei den von KAKIHANA & SILLEN untersuchten Lösungen dürfte sein Anteil maximal 2% (bei $[\text{Be}]_t = 10^{-3}$) betragen und dann bis auf 0,26% (bei $[\text{Be}]_t = 4,8 \cdot 10^{-2}$) absinken. Derart wird es verständlich, dass die Spezies BeOH^+ in den ausgerührten Lösungen mit $\mu = 3$ nicht entdeckt worden ist.

Mit dem Wert $\text{p}K_1 = 6,4$ erhalten wir durch Kombination mit dem Ausdruck der Gleichung (7) nun auch die interessante Gleichgewichtskonstante für die einfache Trimerisierung (11):



Wir finden also, dass $\text{p}K_1$ beim Übergang vom Lösungsmittel $\mu = 0,1$ auf dasjenige mit $\mu = 3$ sich so ändert, wie es die allgemein bekannte Verkleinerung der Aktivitätskoeffizienten bei Erhöhung der ionalen Stärke vorschreibt ($\text{p}K_1 = 5,7 \rightarrow 6,4$). Der Wert von $\text{p}K_2$ sollte hingegen wenig beeinflusst werden von μ , denn beim Gleichgewicht ($\text{BeOH}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Be}(\text{OH})_2$) heben sich die Aktivitätskoeffizienten der zwei einfach geladenen Ionen weg, wenn sie gleich gross sind, wie es das DEBYE-HÜCKELSche Grenzgebiet annimmt. Entgegen dieser Erwartung ist nun aber die Summe ($\text{p}K_1 + \text{p}K_2$) bei $\mu = 0,1$ (Kurve R bei $\bar{n} = 1$) grösser als bei $\mu = 3$ (Kurve S bei $\bar{n} = 1$), so dass $\text{p}K_2$ bei $\mu = 0,1$ um etwa eine Einheit grösser sein muss als bei $\mu = 3$. Das kann nur verstanden werden, wenn wir annehmen, dass das Gleichgewicht (10) zwischen den beiden Solvatationsisomeren stark von der ionalen Stärke abhängt. Da der Übergang $\text{BeOH}^+ \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2^*$ mit keiner konstitutionellen Änderung der Solvathülle verbunden ist, sollte sich $\text{p}K_2^*$ «normal» verhalten, sich also nur wenig ändern mit μ . Deshalb ist es gerechtfertigt, für $\text{p}K_2^*$ bei $\mu = 3$ wieder den bei $\mu = 0,1$ gefundenen Wert 7,5 anzunehmen. Das ergibt für die Isomerisierungskonstante bei $\mu = 3$ einen etwa 10mal so grossen Wert wie bei $\mu = 0,1$:

$$[\text{Be}(\text{OH})_2]/[\text{Be}(\text{OH})_2^*] = 10^3 \quad (\mu = 3) = 10^2 \quad (\mu = 0,1).$$

Diese Schlussfolgerung ist bemerkenswert, aber nicht unverständlich. Wenn sich bei der Reaktion $\text{Be}(\text{OH})_2^* \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$ Wasser abspaltet und die Koordinationszahl des Be^{2+} von 4 auf 3 zurückgeht, muss die Isomerisierung durch die Gegenwart grosser Mengen NaClO_4 gefördert werden, denn die Wasseraktivität ist bei $\mu = 3$ wesentlich kleiner als bei $\mu = 0,1$.

6. Kinetik der Isomerisierung. – Betrachten wir nun die pH-Änderungen, welche die jungen Gemische beim Altern von 5 auf 10 ms erfahren (Länge der Pfeile Fig. 4). Es ist klar, dass diese nicht durch die Kondensation (11) zum $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ verursacht sein können, denn die Trimerisierung von BeOH^+ würde nur unterhalb von $\bar{n} = 1$ zu einer pH-Senkung, oberhalb aber zu einer pH-Erhöhung führen.

Demgegenüber beobachtet man stets pH-Senkungen, und diese sind bei der Metallkonzentration $[Be]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ innerhalb der allerdings recht grossen Unsicherheit etwa gleich gross wie bei $[Be]_t = 3 \cdot 10^{-3}$ (Tabellen 1, 3 und 4). Das deutet darauf hin, dass wir es überhaupt nicht mit einer Kondensationsreaktion zu tun haben, denn eine solche müsste mindestens zweiter Ordnung sein, so dass die pH-Abfälle sich bei den beiden Metallkonzentrationen wie 4:9 verhalten müssten. Es ist offensichtlich, dass die pH-Senkungen bei der um $1\frac{1}{2}$ grösseren Metallkonzentration nicht doppelt so gross sind wie bei der kleineren.

Mit der Annahme, dass die beobachteten pH-Senkungen durch die Isomerisierung $Be(OH)_2^* \rightarrow Be(OH)_2$ verursacht sind, wird alles verständlich, auch die Beobachtung, dass die Erscheinung bei $\bar{n} = 0,5$ schwach einsetzt und dann immer ausgeprägter wird, je mehr \bar{n} ansteigt. Bei $\bar{n} = 0,5$ erzeugt das zuströmende Alkalihydroxid in der Mischkammer das instabile $Be(OH)_2^*$ in einer Menge von nur etwa 1% von $[Be]_t$, und dessen Stabilisierung hat wegen der guten Pufferung durch Be^{2+} und $BeOH^+$ nur eine langsame pH-Erniedrigung zur Folge. Je mehr aber \bar{n} ansteigt, um so grössere Mengen von $Be(OH)_2^*$ werden primär gebildet und um so stärker muss das pH abfallen beim Altern der Gemische. Wenn $Be(OH)_2^*$ langsam in das stabile Isomere übergeht, so wird es aus dem stets eingestellten Protolysegleichgewicht ($Be^{2+} \rightleftharpoons BeOH^+ \rightleftharpoons Be(OH)_2^*$) nachgeliefert, so dass letztendlich $Be(OH)_2$ aus $BeOH^+$ entsteht, nach folgender Reaktion:



Mit der pH-Senkung wird das Konzentrationsverhältnis $[BeOH]/[Be]$ beim Altern kleiner und natürlich auch $[Be(OH)_2^*]/[BeOH]$. Man kann diese Konzentrationsverhältnisse mit $pK_1 (= 5,7)$ und $pK_2^* (= 7,5)$ sowohl für den Zeitpunkt 5 ms als auch 10 ms aus den entsprechenden pH's erhalten und anschliessend mit folgenden stöchiometrischen Beziehungen die Konzentration aller 4 mononuclearer Spezies berechnen:

$$[Be] + [BeOH] + [Be(OH)_2^*] + [Be(OH)_2] = [Be]_t,$$

$$[BeOH] + 2 [Be(OH)_2^*] + 2 [Be(OH)_2] = \bar{n} \cdot [Be]_t.$$

Der Differenzenquotient liefert dann die mononucleare Isomerisierungskonstante k :

$$\frac{\Delta [Be(OH)_2^*]}{\Delta t} \approx k \cdot [Be(OH)_2^*]. \quad (13)$$

Auf der rechten Seite von (13) wurde für $[Be(OH)_2^*]$ das arithmetische Mittel der Konzentration dieser Spezies bei 5 und 10 ms eingesetzt. Im Zeitpunkt der pH-Messung

Tabelle 1. Isomerisierungsgeschwindigkeit bei $\mu = 0,1, 20^\circ C$
pH' und pH'': Werte im Alter von 5 und 10 ms

Inert- elektro- lyt:	0,1M NaClO ₄				0,1M KCl			
	[Be] _t	2 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³			
\bar{n}	0,77	0,89	1,12	1,36	1,59	0,77	0,89	1,12
pH'	6,01	6,08	6,58	6,65	7,06	5,93	6,02	6,48
pH''	5,95	5,94	6,39	6,59	6,86	5,80	5,86	6,28
k (s ⁻¹)	40	95	106	97	100	93	111	113
						81	105	105
						98	113	160
						100	124	127

befinden wir uns noch recht weit vom Gleichgewichtszustand $\text{Be}(\text{OH})_2^* \rightleftharpoons \text{Be}(\text{OH})_2$ entfernt, so dass in (13) die Rückreaktion vernachlässigt werden kann. Die Tabelle 1 zeigt, dass in Anbetracht der Ungenauigkeit der Altersangabe (s. Abschnitt 1.6) erstaunlich konstante Resultate für k erhalten worden sind. Es besteht keine systematische Abhängigkeit von \bar{n} und $[\text{Be}]_t$, und man bekommt in 0,1M NaClO_4 dieselben Werte wie in 0,1M KCl.

Die Reorganisation der Hydrathülle $\text{Be}(\text{OH})_2^* \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$ ist also eine Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante $k = 100 \text{ s}^{-1}$, entsprechend einer Halbwertzeit von etwa 7 Millisekunden. Sie verläuft etwa 10mal rascher als die Dehydratisierung der «wahren» Kohlensäure H_2CO_3 zu CO_2 [6].

7. Die Kondensation. – Unsere Strömungsapparatur erlaubt, das pH der frischen Gemische von Berylliumsalz und Alkalihydroxid nur während etwa 0,1 s zu verfolgen. Die ausfliessenden Lösungen wurden aufgefangen und deren pH dann nochmals gemessen, was aber erst möglich war, wenn sie ein Alter von bereits einigen Minuten erreicht hatten. Es zeigte sich, dass das endgültige Gleichgewicht nach dieser Zeit bereits eingestellt war. Die Resultate für diese ausgeruhten Lösungen mit Z-Werten bis zu 1 sind ebenfalls in Fig. 4 eingetragen, und man beachte, dass die durch die Messpunkte gelegte Kurve R gegenüber der bei $\mu = 3$ gültigen Gleichgewichtskurve S (KAKIHANA-SILLEN) lediglich etwas nach oben verschoben ist. Aus dem pH-Wert dieser Kurve R bei $\bar{n} = 1$ ist die Summe $(pK_1 + pK_2) = 11,2$ für die ionale Stärke 0,1 erhalten worden (Abschnitt 4). Bei Alkalisierungsgraden von $Z > 1$ erwiesen sich die pH-Werte der aus der Apparatur fliessenden Lösungen als schlecht reproduzierbar, und sie verändern sich beim Stehen noch während Tagen. Niederschläge von Berylliumhydroxid wurden aber auch bei diesen alkalischen Lösungen nicht beobachtet.

Es ergab sich die Gelegenheit, einen Versuch mit einem sog. «Stopped Flow» Spektralphotometer⁴⁾ zu machen, der uns einen Aufschluss über die Zeit vermittelt, welche bis zur Erreichung des endgültigen Gleichgewichtes benötigt wird. Die Durchmischung der Lösungen von Berylliumsalz und Alkalihydroxid geschieht wieder in einer Mischkammer, wiederum etwa 10^{-3} s benötigend. Schlagartig werden dann aber die Zuflüsse abgestellt, und die Apparatur erlaubt es, die Änderung der optischen Dichte als Funktion der Zeit auf dem Leuchtschirm eines Oszilloskopes zu beobachten für bestimmte, beliebig wählbare Wellenlängen. pH-Effekte können nur mit Hilfe eines Farbindikators sichtbar gemacht werden. Es wurde Methylrot gewählt, welches zwischen pH 4 und 6 die Farbe wechselt, und dessen Extinktion bei $\lambda = 525 \text{ nm}$ verfolgt, wo die saure, rote Form des Indikators eine intensive Absorptionsbande aufweist.

Die in der Mischkammer erzeugte Lösung hatte eine Metallkonzentration von $[\text{Be}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$ und einen Hydroxylierungsgrad von \bar{n} bzw. $Z = 0,5$ bei $\mu = 0,1$ (NaClO_4). Die Methylrotkonzentration betrug $2,5 \cdot 10^{-6}$ M. Der vom Oszilloskop angezeigte Abszissenwert D (Fig. 5) hängt mit der optischen Dichte O der Mischkammerlösung folgendermassen zusammen: $D = A \cdot O + B$, wobei A und B Apparaturkonstanten sind. Man kann feststellen, dass die Lichtabsorption bei der betreffenden Wellenlänge beim Altern ansteigt, dass die Lösung also acider wird und der pH-Wert absinkt. Der Prozess kommt nach etwa 30 s praktisch zum Stillstand (Fig. 5).

⁴⁾ Dieser Versuch wurde während des Aufenthaltes eines von uns (G. S.) an der State University of New York at Buffalo ausgeführt. Prof. RALPH WILKINS und seinen Assistenten sei für die Überlassung des Gerätes und die freundliche Mithilfe bestens gedankt.

Aus den Versuchen mit der Strömungsapparatur wissen wir, dass beim Alkalisieren zunächst eine Lösung mit $\text{pH} = 5,7$ entsteht ($\bar{n} = 0,5$). Der dann einsetzende pH-Abfall hat zweierlei Ursachen, nämlich die Isomerisierung von $\text{Be}(\text{OH})_2^*$ zu $\text{Be}(\text{OH})_2$ und die Kondensation der mononuklearen Hydroxokomplexe zum Trinuklearen $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$. Wenn nur der erste dieser Prozesse stattfinden würde, käme die Senkung bei $\text{pH} = 5,26$ zum Stillstand, und mit Hilfe der Isomerisierungskonstanten $k' =$

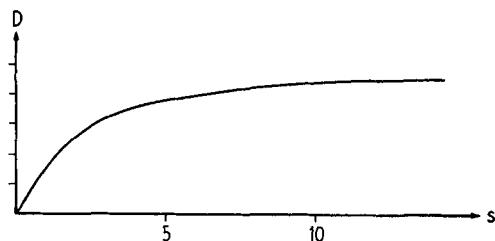


Fig. 5. Der pH-Abfall bei $Z = 0,5$,

verfolgt mit der Stopped-Flow Apparatur, wenn «neutrale» Lösungen von Be^{2+} alkalisieren werden. Die Kurve zeigt die Zunahme der Konzentration der roten Form des Indikators Methylrot.

100 s^{-1} (Tabelle 1) für die Hin- und $k'' = 1 \text{ s}^{-1}$ für die Rückreaktion (das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion ist nach Gleichung (10) etwa 100) kann man das pH als Funktion der Zeit ausrechnen (Fig. 6). Man findet, dass der Endwert $\text{pH} = 5,26$ bereits nach einer Sekunde erreicht ist. Wie Fig. 5 zeigt, dauert aber der pH-Abfall etwa 30mal so lang. Die Kondensation zu $\text{Be}_3(\text{OH})_3$ ist bei den angewandten Konzentrationsverhältnissen also viel langsamer als die Isomerisierung $\text{Be}(\text{OH})_2^* \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2$. Nachdem das Gemisch ein Alter von etwa einer Minute erreicht hat, ist aber auch die Kondensation beendet, und der Wert $\text{pH} = 4,72$ ist erreicht (Fig. 4, Kurve R). Das stimmt überein mit dem Befund, dass die aus der Strömungsapparatur ausfliessenden Lösungen ihr pH nicht mehr verändern – sie waren bei der ersten pH-Bestimmung bereits einige Minuten alt.

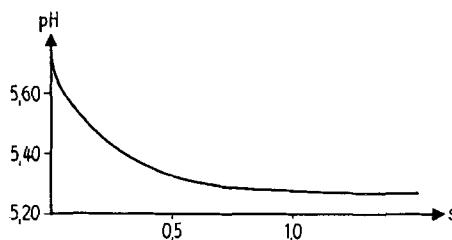


Fig. 6. Der pH-Abfall bei $Z = 0,5$,

berechnet mit der Isomerisierungsgeschwindigkeit, wie er eintreten sollte, wenn sich keine Polynuklearen bilden würden.

Diese erste Information über die Geschwindigkeit der Bildung eines Polynuklearen (Fig. 5) ist interessant. Über die Kinetik dieser Reaktion kann aber vorläufig noch nichts ausgesagt werden. Das Kation $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ könnte sich aus BeOH^+ , aber auch aus $\text{Be}(\text{OH})_2^*$ oder $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit Be^{2+} bilden.

8. KINETIK DER REAKTIONEN: $\text{Be} \cdot \text{aq}^{2+} \rightleftharpoons \text{BeOH} \cdot \text{aq}^+ + \text{H}^+$. – Wir haben gezeigt (Abschnitt 3, Fig. 4), dass die Deprotonierung des Beryllium-Aquoions durch OH^- spätestens 5 Millisekunden nach dem Mischen der Lösungen von Berylliumsalz und Alkalihydroxid beendet ist und dass wir bei $\bar{n} < 0,5$ das Gleichgewicht mit Be^{2+} , BeOH^+ und H^+ erreicht haben. Es spricht auch alles dafür, dass sich dabei ein Mono-hydroxoberyllium bildet, das sich nachher nicht mehr verändert, also dieselbe Spezies ist, welche auch in den ausgeruhten Lösungen (in sehr kleiner Konzentration) vor kommt. Nun werden wir aber zeigen, dass der Rückvorgang des im Titel dieses Abschnittes erwähnten Gleichgewichtes (ein exergonischer Prozess mit negativer freier Enthalpie: $\Delta G = -RT \cdot \ln 10^{5,7} = -7,7 \text{ kcal, M}^{-1}$) nur eine Geschwindigkeitskonstante von etwa 10^5 hat, also ganz wesentlich langsamer ist als ein lediglich

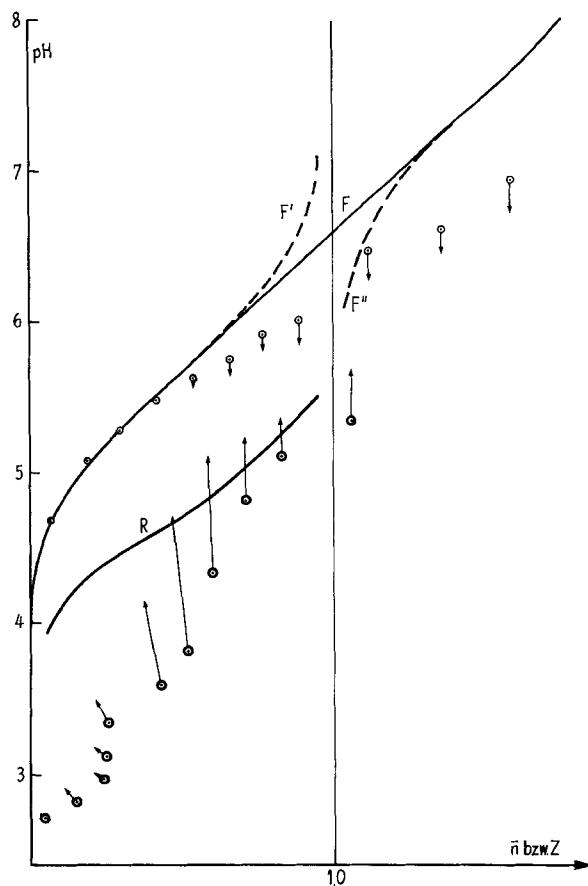


Fig. 7. Raschalkalisierung «acidic» Berylliumperchlorat-Lösungen bei $\mu = 0,1$

○: (untere Punkte): pH der Mischungen im Alter von 5 ms, die Länge des Pfeils gibt die pH-Anstiege zwischen 5 und 10 ms an.

○: (obere Punkte): übernommen von Fig. 4 (Alkalisierung «neutraler» Lösungen)

F: Gleichgewicht des H^+ mit Be^{2+} , BeOH^+ und unstabilem $\text{Be}(\text{OH})_2^*$

R: Ausgeruhte Lösungen

diffusionskontrollierter Vorgang mit $k \sim 10^{10} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, wie wir es von exergonischen Protonübertragungen erwarten. Die endergonische Protonübertragung von $\text{Be} \cdot \text{aq}^{2+}$ auf H_2O (die Hinreaktion des Gleichgewichtsvorganges) bekommt damit eine Geschwindigkeitskonstante von nur etwa 10^{-1} s^{-1} .

Für die in Fig. 4 eingetragenen Messpunkte (mit Pfeilen), welche das pH von Gemischen im Alter von 5 ms und 10 ms angeben, wurden «neutrale» Berylliumsalzlösungen (Chlorid und Perchlorat) mit Alkalihydroxid gemischt, d.h. solche, welche nur gerade so viel überschüssige Säure enthielten (HCl bzw. HClO_4), dass keine vorzeitige Hydrolyse eintreten konnte (Berylliumsalz: Säure = 1:0,02). Wenn man stark saure Metallsalzlösungen (Beryllium:Säure = 1:2) in der Strömungsapparatur alkalisieren (und dabei natürlich so viel Base mit der Metallsalzlösung mischt, dass die überschüssige Säure der letzteren völlig aufgebraucht und zugleich ein variierender Anteil des Be^{2+} hydroxyliert wird), erhält man die Messpunkte der Fig. 7.

Die Mischungen im Alter von 5 ms sind nun viel acider, als wenn «neutrale» Lösungen von $\text{Be} \cdot \text{aq}^{2+}$ alkalisiert werden, mit bis zu 2 Einheiten niedrigeren pH-Werten. In der Zeit zwischen 5 und 10 ms kommt es zu gewaltigen pH-Anstiegen (Pfeile Fig. 7), die eine volle pH-Einheit erreichen können, und der Anstieg setzt sich bis zum Moment, wo die Lösung die dritte Elektrodenstellung erreicht hat (Alter 50–100 ms), noch fort, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit (Tabellen 5 und 6). Die aus der Apparatur ausfliessenden Lösungen haben bei der pH-Messung (Alter einige Minuten) das endgültige Gleichgewicht wieder erreicht und sind nun nicht mehr zu unterscheiden von den entsprechenden Gemischen, die mit «neutralen» Berylliumlösungen erhalten wurden (Kurven R, welche in den Fig. 4 und 7 identisch sind). Das gab eine gute Kontrolle der Konzentrationsverhältnisse und bedeutet einfach, dass in bezug auf den Endzustand die Konzentration [Säure] (Gleichung 4) beliebig erhöht werden darf und man dasselbe Z erhält, wenn man auch die Konzentration [Base] um denselben Betrag heraufsetzt. Der Weg zu diesem Endzustand (die pH-Veränderungen, welche die Mischungen durchmachen) ist aber beim Alkalisieren von «neutralen» und aciden Berylliumlösungen verschieden.

Betrachten wir die Experimente, welche zu Z (oder \bar{n}) = 0,5 führen genauer: Beim Raschalkalisieren von «neutralen» Metallsalzlösungen haben wir schon nach 5 ms das Gleichgewicht $\text{Be}^{2+} \rightleftharpoons \text{BeOH}^+$ mit $\text{pH} = 5,7$ erreicht, und es gilt in diesem Moment: $[\text{Be}] = [\text{BeOH}]$. Der pH-Wert dieser jungen Mischung beginnt dann zu sinken, zuerst rasch (etwa 0,01 Einheiten in 5 ms), weil die kleine im Gleichgewicht mit Be^{2+} und BeOH^+ sich befindende Menge $\text{Be}(\text{OH})_2^*$ (etwa 1% von $[\text{Be}]_0$) zum stabilen $\text{Be}(\text{OH})_2$ isomerisiert (Fig. 6), und dann langsamer, infolge der Kondensation zu $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$ (Fig. 5). Beim Raschalkalisieren von stark sauren Metallsalzlösungen hat die Mischung im Alter von 5 ms aber nur einen pH-Wert von 3,8, d.h. die Konzentration $[\text{H}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$ macht mehrere Prozente von $[\text{Be}]_0$ aus, was nach Gleichung (4) einen \bar{n} -Wert von 0,55 ergibt. Das pH hat aber 5 ms später den Wert 4,7 erreicht, was mit einem leichten Rückgang von \bar{n} auf 0,5 verbunden ist (man beachte, dass die Pfeile nicht senkrecht aufsteigen, sondern etwas nach links zeigen), und an der dritten Meßstelle pH 4,9.

Diese Verhältnisse sind so unerwartet, dass wir an der Realität der Erscheinung zweifelten, was diese Publikation um mehr als 5 Jahre verzögert hat. Wir vermuteten, dass die Glaselektrode aus irgendeinem unbekannten Grund (Strömungspotentiale?)

nicht richtig anzeigen, obschon sich Gemische von Mineralsäure und Essigsäure auch in der Strömungsapparatur normal verhielten und die Elektrode schon nach 5 ms das richtige pH des Acetat-Essigsäure-Puffers anzeigen. Auch beim Raschalkalisieren von Lösungen mit dem Kupfer-Ion $Cu \cdot aq^{2+}$ besteht kein Unterschied zwischen «neutralen» und stark acidifizierten Lösungen.

Erst die Untersuchung im «Stopped Flow» Spektralphotometer bewies eindeutig, dass die beobachtete Erscheinung real ist, d.h. dass das pH von jungen alkalisierten «neutralen» und sauren Beryllium-Lösungen ganz verschieden ist. Die Fig. 8 entspricht der Fig. 5: Es wurden Lösungen derselben Metallkonzentration ($[Be]_t = 3 \cdot 10^{-3}$ im Gemisch) alkalisiert, mit dem einzigen Unterschied, dass in einem Fall (Fig. 5) praktisch keine überschüssige Säure (nur 2% von $[M]_t$) und im andern Fall (Fig. 8) viel überschüssige Säure vorhanden war, die aber durch einen entsprechend grösseren Gehalt an NaOH in der alkalischen Lösung kompensiert wurde. Man sieht sehr deutlich, dass im zweiten Fall die optische Dichte (Konzentration der aciden Form des Methylrotes) zuerst absinkt, d.h. das pH ansteigt, und dann ein maximaler pH-Wert nach etwa $\frac{1}{2}$ s erreicht wird, worauf das pH wieder zu fallen beginnt und denselben Verlauf nimmt wie beim Alkalisieren «neutraler» Lösungen. In Fig. 8a ist der Ast des ansteigenden pH (abfallende optische Dichte) mit stark vergrösserter Abszisseneinheit separat dargestellt, wobei man erkennt, dass das pH-Maximum zwischen 0,3 und 0,5 s liegt. Damit ist die Realität des Effektes nachgewiesen, denn nicht nur die Glaselektrode, sondern auch der Farbindikator zeigt ihn an.

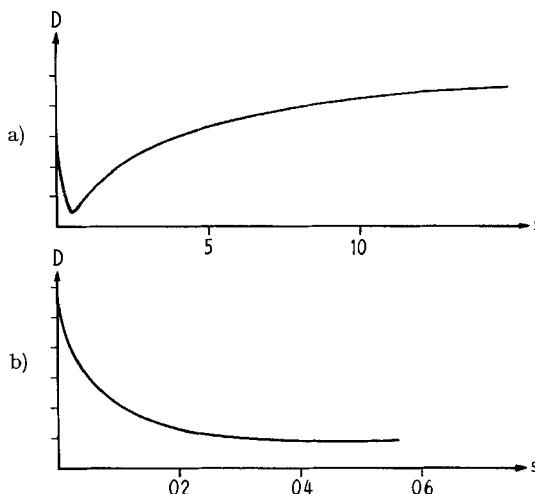


Fig. 8. Die pH-Änderungen bei $Z = 0,5$,

verfolgt mit der Stopped-Flow Apparatur, wenn acide Lösungen alkalisiert werden. Der Kurvenabfall zeigt den pH-Anstieg während der ersten Dezisekunden (mit vergrösselter Abszisseneinheit gezeigt in 8b). Als pH-Indikator wurde Methylrot verwendet, und die Kurve illustriert die Veränderung der Konzentration der aciden Form.

In den Mischungen von $\bar{n} = 0,5$ im Alter bis zu 10 Millisekunden sind neben den Lösungsmittelmolekülen nur drei Teilchen zu berücksichtigen, welche acide oder basische Eigenschaften aufweisen, nämlich Be^{2+} , $BeOH^+$ und das Wasserstoffion

H_3O^+ . Das unstabile $\text{Be}(\text{OH})_2^*$ macht ohnehin nur 1% von $[\text{Be}]_t$ aus, und die Zeit seit dessen Bildung durch Deprotonieren von Be^{2+} reicht nicht aus, um wesentliche Mengen des stabilen $\text{Be}(\text{OH})_2$ zu erzeugen. Auch ist das Trinucleare noch nicht anwesend, da zu dessen Bildung 1000mal mehr Zeit benötigt wird. So viel wir sehen, gibt es nur eine einzige Erklärung für die beschriebene Beobachtung, nämlich die unerwartete Langsamkeit der Reaktion (14):



Dieser Vorgang muss ins Spiel kommen, wenn wir Metallsalzlösungen mit überschüssiger Säure neutralisieren. Es ist nämlich vernünftig anzunehmen, dass H_3O^+ und $\text{Be}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ – beide diffusionskontrolliert – etwa gleich schnell mit OH^- reagieren, entsprechend einer Konstanten der bimolekularen Reaktion von der Grösse 10^{10} bis $10^{11} \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$. (Von DE MAEYER ist gezeigt worden, dass der Ladungsunterschied der Protondonatoren nur von geringem Einfluss sein kann [7].) Die Teilchen H^+ und Be^{2+} verschwinden also etwa gleich schnell, und wenn die beiden Geschwindigkeitskonstanten genau gleich gross wären, würden sich deren Konzentrationen einander angleichen, so dass wir annehmen können, dass zunächst $[\text{Be}] \approx [\text{H}]$ wird⁵), wenn praktisch alles OH^- verschwunden ist. Das bedeutet, dass gegenüber dem zu erreichenden Gleichgewichtszustand primär zu viel BeOH^+ entsteht, und dieser Überschuss wird dann abgebaut, indem Vorgang (14) einsetzt. Nach den herrschenden Ansichten sollte auch (14) eine Geschwindigkeitskonstante von etwa $10^{10} \text{ M}^{-1}, \text{s}^{-1}$ haben. Demgegenüber glauben wir, dass die Reaktion sehr viel langsamer ist und dass die bei den jungen Gemischen beobachteten pH-Anstiege auf die Vernichtung des Wasserstoff-Ions durch das anfänglich gegenüber dem Gleichgewicht in zu grosser Menge entstandene BeOH^+ zurückzuführen sind. Aus diesen Anstiegen kann die Geschwindigkeit dieses Vorganges (14) erhalten werden. Wir benutzen hierfür die Gleichung (15):

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} \approx \frac{d[\text{H}]}{dt} = -k'[\text{BeOH}] \cdot [\text{H}] + k''[\text{Be}]. \quad (15)$$

Die Parameter k' und k'' bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückvorgang von (14), deren Verhältnis durch die Gleichgewichtskonstante gegeben ist: $k'/k'' = 10^{pK_1} = 10^{5.7}$. Für die Konzentrationen $[\text{BeOH}]$, $[\text{Be}]$ und $[\text{H}]$ setzt man die arithmetischen Mittel ein, die man sich für die Lösungen im Alter von 5 und 10 ms aus den beobachteten pH-Werten ausrechnen kann. Es stehen 34 Messpunkte zur Verfügung, und die 34 k' -Werte lagen alle zwischen $0,2 \cdot 10^5$ und $2 \cdot 10^5$. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten wegen der grossen Unsicherheit der Alters-

⁵⁾ Wenn z. B. $\bar{n} = 0,5$ erreicht werden soll mit den Anfangskonzentrationen (in der Mischkammer): $[\text{Be}]_{tot} = 3 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Säure}] = 6 \cdot 10^{-5}$, $[\text{Base}] = 7,5 \cdot 10^{-3}$ (was dem 5. Messpunkt der Fig. 7 entspricht) und wir zunächst nur die Reaktionen von Be^{2+} bzw. H^+ mit OH^- betrachten, was zu dem Zustand $[\text{H}] = [\text{Be}]$ führt, so gilt für diesen nach Gleichung (4): $\bar{n} = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} + [\text{H}]}{3 \cdot 10^{-3}}$ $= \frac{[\text{BeOH}]}{[\text{Be}]_t}$, also: $[\text{Be}] = 0,75 \cdot 10^{-3}$, $[\text{BeOH}] = 2,25 \cdot 10^{-3}$, $[\text{H}] = 0,75 \cdot 10^{-3}$ ($\text{pH} = 3,12$), $\bar{n} = 0,75$. (Beim Experiment zeigte das Gemisch im Alter von 5 ms $\text{pH} = 3,8$ und bei 10 ms 4,7, so dass Vorgang (14) schon beim ersten Messpunkt zu einem wesentlichen Ausmass ins Spiel kam.) Demgegenüber gilt für den erwarteten Gleichgewichtszustand (der beim Alkalisieren von «neutralen» Berylliumlösungen nach 5 ms erreicht ist): $[\text{Be}] = [\text{BeOH}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{H}] = 2 \cdot 10^{-6}$, $\bar{n} = 0,5$.

angabe (Abschnitt 1.6), doch weisen die Resultate keinen Gang auf mit \bar{n} oder $[Be]_t$, so dass man den Eindruck erhält, dass sie zufällig streuen.

Der Befund, dass die Protonübertragung (14) vom H_3O^+ auf $BeOH^{+ \cdot}aq$ eine Geschwindigkeit von nur etwa 10^5 besitzt, ist sehr bemerkenswert. Es handelt sich zwar um die Reaktion zwischen zwei Kationen, doch können diese Ladungsverhältnisse höchstens einen Faktor von etwa 10 ausmachen [7]. Für die Reaktion: $(NH_3)_5CoOH^{2+} + H^+ \rightarrow (NH_3)_5CoOH^{3+}_2$ wird $k = 4,8 \cdot 10^{10} M^{-1}, s^{-1}$ angegeben [8], für $CuOH^{+} + H^+ \rightarrow Cu^{2+}$: $k = 1 \cdot 10^{10} M^{-1}, s^{-1}$ [9] und für $UO_2OH^{+} + H^+ \rightarrow UO_2^{2+}$: $k = 1,65 \cdot 10^{10} M^{-1}, s^{-1}$. Dass das Kation $BeOH^{+}$ so viel langsamer reagiert, kann den Grund nur in einer konstitutionellen Änderung der Solvathülle haben, welche auch beim Übergang $Be^{2+} \rightarrow BeOH^{+}$ eintritt: Das Proton kann wegen dieser nicht mehr ohne weiteres an den Platz zurück, den es im Kation Be^{2+} besetzte vor dem Deprotonieren.

Wir kommen also zum Schluss, dass sich beim Deprotonieren von $Be \cdot aq^{2+}$ die Solvathüllen von sowohl $BeOH^{+}$ als auch $Be(OH)_2$ konstitutionell umlagern, wobei die erste dieser Umlagerungen sehr viel rascher sein muss als die zweite. Während die Reaktion $Be(OH)_2^* \rightarrow Be(OH)_2$ eine Halbwertzeit von 7 Millisekunden hat, muss die Reorganisation rund um das Teilchen $BeOH^{+}$ nur Mikrosekunden benötigen. Es könnte sich um Prozesse verschiedener Art handeln, indem wahrscheinlich bei $BeOH^{+}$ die Koordinationszahl 4 erhalten bleibt und nur eine Umgruppierung der Protonen (Wasserstoffbrücken) und der Wassermoleküle der zweiten Hydratsphäre stattfindet, während bei der Verwandlung von $Be(OH)_2^*$ in $Be(OH)_2$ das vierfach koordinierte Beryllium in das dreifach koordinierte übergeht.

Experimenteller Teil

Käufliches Berylliumcarbonat wurde in etwa äquivalenten Mengen von HCl bzw. $HClO_4$ gelöst; in den entstehenden Lösungen wurden der Metallgehalt gravimetrisch und die überschüssig anwesende Säure nach einer von BROSSET [10] bzw. BIEDERMANN [11] angegebenen pH-metrischen Methode ermittelt. Zum Einfüllen in die Druckgefässe der Strömungsapparatur wurden aus diesen Stammlösungen die in Tabelle 2 aufgeführten Lösungen zubereitet. $[Be]_D$ ist analytische Konzentration des Metalls im Druckgefäß und $[Säure]_D$ die Konzentration der überschüssig anwesenden Mineralsäure, bei der es sich um HCl handelte bei Verwendung von Berylliumchlorid und um $HClO_4$ bei Verwendung von Beryllumperchlorat. Nr. 1 und 2 sind die «neutralen» (Fig. 4) und Nr. 3 und 4 die stark sauren Lösungen (Fig. 7). $[Base]_D$ bezeichnet das Alkalihydroxid im zweiten Druckgefäß, mit dem die Metallsalzlösung dann strömend gemischt wird und dessen Konzentration natürlich variiert wird, weil verschiedene Neutralisationsgrade in der Mischkammer erzeugt werden müssen. Die Lösungen in den Druckgefäßen erfuhren über die Verdünnungskammern bis zur Mischkammer Verdünnungen von 28,35 (was zur Konzentration $[Be]_t = 3 \cdot 10^{-3}$ führt) bzw. 42,5 ($[Be]_t = 2 \cdot 10^{-3}$). Der Inertelektrolyt, KCl bzw. $NaClO_4$, zur Erzeugung der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ in der Mischkammer, kam in den Verdünnungskammern hinzu (Fig. 1).

Tabelle 2. Konzentration der Lösungen in den Druckgefäßen

Nr.	Metallsalz	$[Be]_D$	$[Säure]_D$	$[Base]_D$
1	$BeCl_2$	0,085	0,00425 M HCl	0 bis 0,16 M KOH
2	$Be(ClO_4)_2$	0,085	0,00425 M $HClO_4$	0 bis 0,16 M NaOH
3	$BeCl_2$	0,085	0,17 M HCl	0,17 bis 0,26 M KOH
4	$Be(ClO_4)_2$	0,085	0,17 M $HClO_4$	0,17 bis 0,26 M NaOH

Tabelle 3. *Alkalisierung von Lösung Nr. 1* (Tabelle 2)
 $\mu = 0,1$ (KCl) in der Mischkammer, $t = 20^\circ\text{C}$

Verdünnung 42,5; $[\text{Be}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$				Verdünnung 28,35; $[\text{Be}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$			
Z	pH'	pH''	pH'''	Z	pH'	pH''	pH'''
0,00	3,97	3,97	3,97	0,00	3,80	3,80	3,80
0,08	4,64	4,62	4,62	0,08	4,66	4,64	4,64
0,08	4,66	4,64	4,64				
0,19	5,09	5,08	5,10	0,19	5,09	5,05	5,04
0,30	5,34	5,31	5,33	0,30	5,34	5,29	5,27
0,30	—	5,31	5,32				
0,42	5,50	5,46	5,45	0,42	5,50	5,46	5,41
0,42	5,52	5,44	5,45				
0,54	5,71	5,60	5,52	0,54	5,64	5,53	5,49
0,66	5,80	5,68	5,69	0,66	5,74	5,60	5,55
0,78	5,95	5,81	5,79	0,78	5,89	5,75	5,65
0,89	6,09	5,92	5,86	0,89	6,03	5,85	5,74
1,13	6,42	6,15	6,13	1,13	6,27	6,02	—

ausgeruhete Lösungen⁶⁾

Z	pH	Z	pH	Z	pH	Z	pH
0,00	3,97	0,66	5,15	0,00	3,77	0,54	4,78
0,21	4,48	0,78	5,22	0,10	4,09	0,66	4,93
0,42	4,78	0,89	5,55	0,31	4,49	0,78	5,12
0,54	4,89	1,13	(6,2)	0,43	4,54	0,89	5,43

Tabelle 4. *Alkalisierung von Lösung Nr. 2* (Tabelle 2)
 $\mu = 0,1$ (NaClO₄) in der Mischkammer, $t = 20^\circ\text{C}$

Verdünnung 42,5; $[\text{Be}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$				Verdünnung 28,35; $[\text{Be}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$			
Z	pH'	pH''	pH'''	Z	pH'	pH''	pH'''
0,00	3,94	3,97	3,94	0,00	3,80	3,80	3,81
0,08	4,73	4,72	4,72	0,07	4,71	4,70	4,70
0,19	5,11	5,11	5,11	0,19	5,09	5,08	5,07
0,30	5,34	5,32	5,31	0,30	5,31	5,29	5,27
0,42	5,54	5,51	5,47	0,42	5,51	5,46	5,43
0,54	5,69	5,61	5,58	0,54	5,64	5,58	5,52
0,66	5,82	5,73	5,66	0,66	5,76	5,65	5,59
0,77	6,01	5,95	5,78	0,77	5,93	5,80	5,70
0,89	6,08	5,94	5,82	0,89	6,02	5,86	5,78
1,12	6,58	6,39	6,33	1,12	6,48	6,28	6,21
1,36	6,65	6,59	6,61	1,36	6,57	6,47	6,49
1,59	7,06	6,86	6,86	1,59	6,96	6,75	6,75

ausgeruhete Lösungen⁶⁾

Z	pH	Z	pH	Z	pH	Z	pH
0,00	3,94	0,55	4,92	0,01	3,75	0,55	4,78
0,21	4,46	0,66	5,04	0,20	4,36	0,66	4,95
0,31	4,61	0,78	5,28	0,31	4,51	0,78	5,16
0,43	4,74	0,89	5,58	0,43	4,63	0,89	5,48

⁶⁾ Gemessen an den aus der Apparatur ausfliessenden Mischungen im Alter von einigen Minuten.

Tabelle 5. *Alkalisierung von Lösung Nr. 3* (Tabelle 2) $\mu = 0,1$ (KCl) in der Mischkammer, $t = 20^\circ\text{C}$

Die Zahlen einer Zeile stammen aus demselben Versuch und bedeuten jeweils \bar{n} und pH an den drei Meßstellen 5, 10 und 50–100 ms

Verdünnung 42,5; $[\text{Be}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ Verdünnung 28,35; $[\text{Be}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$

\bar{n} ; pH'	\bar{n} ; pH''	\bar{n} ; pH'''	\bar{n} ; pH'	\bar{n} ; pH''	\bar{n} ; pH'''
0,01; 2,48	0,01; 2,48	0,01; 2,48	0,07; 2,31	0,07; 2,31	0,07; 2,31
0,05; 2,61	0,05; 2,61	0,05; 2,61	0,11; 2,68	0,11; 2,68	0,11; 2,68
0,10; 2,68	0,09; 2,87	0,09; 2,87	0,17; 2,81	0,14; 2,83	0,14; 2,83
0,15; 3,00	0,15; 3,00	0,14; 3,03	0,22; 2,99	0,20; 3,02	0,20; 3,02
0,21; 3,18	0,18; 3,22		0,26; 2,95	0,21; 3,00	0,21; 3,00
0,25; 3,30	0,23; 3,34	0,22; 3,36	0,28; 3,07	0,25; 3,12	0,25; 3,12
0,31; 3,42	0,28; 3,48	0,27; 3,52	0,34; 3,17	0,31; 3,25	0,29; 3,28
0,36; 3,62	0,31; 3,88	0,29; 4,00	0,38; 3,38	0,34; 3,52	0,32; 3,62
0,41; 3,98	0,37; 4,50	0,36; 4,72	0,42; 3,69	0,36; 4,23	0,35; 4,40
0,50; 4,17	0,48; 4,77	0,47; 5,02	0,52; 3,80	0,48; 4,77	0,47; 4,90
0,60; 4,65	0,59; 5,16	0,59; 5,33	0,60; 4,35	0,59; 4,96	0,59; 5,13
0,71; 5,06	0,71; 5,34	0,71; 5,45	0,71; 4,82	0,71; 5,15	0,71; 5,22

ausgeruhete Lösungen⁶⁾

Z	pH	Z	pH	Z	pH	Z	pH
0,00	3,15	0,36	4,64	0,00	2,75	0,25	4,38
0,04	4,09	0,48	4,77	0,02	2,96	0,35	4,55
0,14	4,28	0,60	4,92	0,07	3,65	0,48	4,65
0,25	4,53	0,81	5,09	0,14	4,18	0,59	4,81
						0,81	4,97

Tabelle 6. *Alkalisierung von Lösung Nr. 4* (Tabelle 2) $\mu = 0,1$ (NaClO₄) in der Mischkammer, $t = 20^\circ\text{C}$

Die Zahlen einer Zeile stammen aus demselben Versuch und bedeuten jeweils \bar{n} und pH an den drei Meßstellen 5, 10 und 50–100 ms

Verdünnung 42,5; $[\text{Be}]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ Verdünnung 28,35; $[\text{Be}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$

\bar{n} ; pH'	\bar{n} ; pH''	\bar{n} ; pH'''	\bar{n} ; pH'	\bar{n} ; pH''	\bar{n} ; pH'''
0,00; 2,63	0,00; 2,63	0,00; 2,63	0,01; 2,22	0,01; 2,22	0,01; 2,22
0,11; 3,03	0,01; 3,03	0,10; 3,04	0,04; 2,72	0,03; 2,73	0,03; 2,73
0,22; 3,16	0,21; 3,18	0,21; 3,18	0,15; 2,81	0,11; 2,91	0,10; 2,92
0,20; 3,40	0,19; 3,42	0,17; 3,46	0,24; 2,96	0,22; 2,99	0,20; 3,01
0,23; 3,63	0,20; 3,79	0,18; 3,89	0,25; 3,12	0,21; 3,19	0,19; 3,24
0,39; 4,11	0,37; 4,49	0,36; 4,70	0,26; 3,35	0,22; 3,50	0,20; 3,60
0,49; 4,28	0,47; 4,80	0,47; 5,02	0,43; 3,60	0,38; 4,15	0,36; 4,44
0,59; 4,72	0,59; 5,18	0,59; 5,29	0,52; 3,82	0,47; 4,72	0,47; 4,93
0,81; 5,16	0,81; 5,33	0,81; 5,42	0,60; 4,34	0,59; 5,10	0,59; 5,19
0,83; 5,30	0,83; 5,49	0,83; 5,54	0,71; 4,82	0,71; 5,24	0,71; 5,32
1,06; 5,65	1,06; 5,75	1,06; 5,80	0,83; 5,11	0,83; 5,37	0,83; 5,43
			1,06; 5,35	1,06; 5,69	1,06; 5,69

ausgeruhete Lösungen⁶⁾

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Z	pH	Z	pH	Z	pH	Z	pH
0,02	3,1	0,60	4,93	0,02	3,3	0,60	4,82
0,04	4,0	0,71	5,11	0,04	3,95	0,71	4,99
0,14	4,45	0,83	5,33	0,14	4,33	0,83	5,20
0,36	4,65	0,94	5,60	0,36	4,54	0,94	5,53
0,48	4,77	1,06	6,0	0,48	4,67	1,06	5,89

Aus den Konzentrationen in den Druckgefassen (Tabelle 2) wurden mit der Verdünnungszahl die Konzentrationen $[Be]_t$, [Säure] und [Base] in der Mischkammer erhalten, und der in der strömenden Mischung gemessene pH-Wert erlaubte die Berechnung von Z bzw. \bar{n} (Gleichung 4). Die an den drei Meßstellen (Position der Glaselektrode) erhaltenen Werte sind mit pH' (Alter 5 ms), pH'' (10 ms) und pH''' (50-100 ms) bezeichnet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. BASOLO & R. PEARSON, in «Mechanisms of Inorganic Reactions», Wiley-Verlag 1967; M. EIGEN, Angew. Chem. 80, 902 (1968).
- [2] H. DIEBLER & M. EIGEN, Z. physikal. Chem. NF 20, 299 (1959).
- [3] G. SCHWARZENBACH, Pure & Appl. Chemistry 5, 377 (1962).
- [4] H. KAKIHANA & L. G. SILLEN, Acta chem. scand. 10, 985 (1956).
- [5] H. OHTAKI & H. KATO, Inorg. Chemistry 6, 1935 (1967).
- [6] J. MEIER & G. SCHWARZENBACH, Helv. 40, 907 (1957).
- [7] L. DE MAEYER & K. KUSTIN, Ann. Rev. physic. Chemistry 14, 5 (1963).
- [8] M. EIGEN & MITARBEITER in «Progress in Reaction Kinetics» (G. PORTER, Ed.), McMillan, Vol. 2, p. 285 (1964).
- [9] L. P. HOLMES, D. L. COLE & E. M. EYRING, J. phys. Chem. 72, 301 (1968).
- [10] C. BROSSET, Acta chem. scand. 6, 910 (1952).
- [11] C. BERECKI-BIEDERMANN, Arkiv Kemi 9, 175 (1956).

74. Über Desaminierungsreaktionen I [1]

Zum Abbau primärer aliphatischer Amine mit Hilfe von Aryldiazoniumionen in schwach basischem Milieu

von H. MOLL und R. VUILLE

Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne

(14. II. 69)

Summary. The deamination of primary aliphatic amines by N-coupling with diazotized sulfanilic acid in weakly alkaline aqueous solution is investigated.

Vor einiger Zeit konnten ZAHN, WOLLEMANN & WASCHKA [2] zeigen, dass α -Aminosäuren in schwach alkalischer Lösung von Aryldiazonium-Ionen zu α -Hydroxysäuren abgebaut werden. Da als weiteres Reaktionsprodukt das der verwendeten