

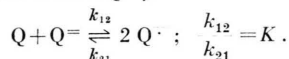
Kinetische Untersuchungen über die Bildung von *p*-Benzo-semichinon aus Chinon und Hydrochinon in alkalischer Lösung

Von H. DIEBLER, M. EIGEN und P. MATTHIES

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

(Z. Naturforschg. **16 b**, 629–637 [1961]; eingegangen am 13. April 1961)

In alkalischer Lösung reagieren Chinon (Q) und Hydrochinon (zweifach ionisiert: Q⁼) unter Bildung von *p*-Benzo-semichinon (als Anion: Q^{•-}):

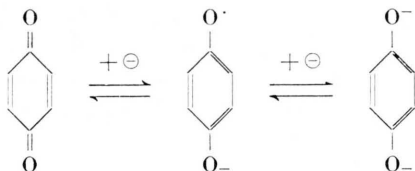


Spektralphotometrische Untersuchungen mit einer Strömungsanordnung lieferten für *K* den Wert 4,7 (22 °C, Ionenstärke 0,1-m.) und bestätigten gleichzeitig die monomere Struktur des Reaktionsprodukts. Da in alkalischer Lösung Nebenreaktionen mit OH⁻ unter ständiger Verschiebung des Gleichgewichts ablaufen, war es erforderlich, die Absorptionsmessungen unmittelbar (ca. 10⁻² sec) nach Bildung des Semichinon-Radikals vorzunehmen. Das in dieser Weise aufgenommene Absorptionsspektrum des Semichinon-Anions ist durch zwei scharfe, eng benachbarte Banden charakterisiert. Die Hauptbande hat ihr Maximum bei 430 mμ mit einem Extinktions-Koeffizienten von 7,4 · 10³ l/Mol · cm (Halbwertsbreite 30 bis 40 mμ). Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Radikalbildung wurden mit Hilfe der Temperatursprung-Relaxationsmethode durchgeführt. Aus den gemessenen Zeitkonstanten (τ=40 bis 110 μsec) und dem für das Reaktionsschema errechneten Ausdruck der Relaxationszeit ergab sich:

$$k_{12} = 2,6 \cdot 10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec},$$

$$k_{21} = 7 \cdot 10^7 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sekunden} \quad (11 \text{ °C, Ionenstärke } 0,1\text{-m}).$$

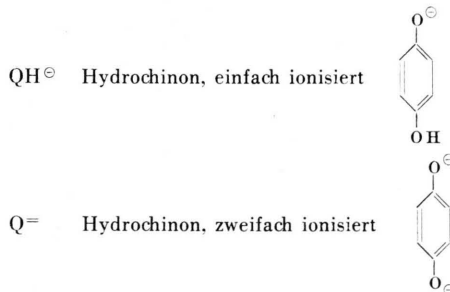
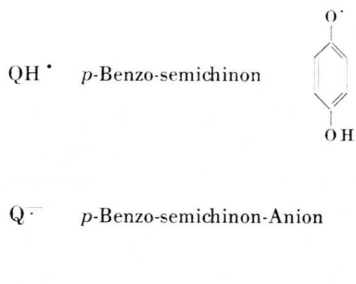
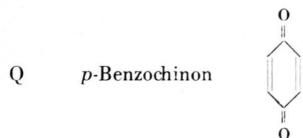
Auf Grund der Untersuchungen von MICHAELIS und Mitarb.¹ (1938) ist es bekannt, daß die reversible Reduktion von Chinonen zu Hydrochinonen in alkalischer Lösung über die Zwischenstufe der Semichinone erfolgt. Die zwei zur vollständigen Reduktion erforderlichen Elektronen werden nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aufgenommen. Im Falle des *p*-Benzochinons kann das Reaktionsschema folgendermaßen formuliert werden:



wobei die hier wiedergegebenen Symbole lediglich eine der mesomeren Grenzstrukturen berücksichtigen.

Im folgenden werden häufiger abkürzende Symbole für die interessierenden Molekulararten verwendet werden.

Sie seien hier bereits zusammengestellt:



Diese Symbole werden gelegentlich auch für die entsprechenden Duro- (= Tetramethyl-) Verbindungen verwendet werden. MICHAELIS und Mitarbb. untersuchten insbesondere das Durochinon-System, da

¹ L. MICHAELIS, M. P. SCHUBERT, R. K. REBER, J. A. KUCK u. S. GRANICK, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1678 [1938].

hier Sekundärreaktionen nicht in dem Maße auftreten wie beim *p*-Benzochinon selbst. Mit Hilfe von potentiometrischen und magnetometrischen Messungen fanden sie, daß das Duro-semichinon in alkalischer Lösung nicht dimerisiert und als Radikal paramagnetisch ist.

BAXENDALE und HARDY² bestimmten das Absorptionsspektrum des Duro-semichinon-Anions im Bereich von 380 bis 460 m μ . Es zeigt bei 440 m μ ein Maximum mit $\epsilon = 1,0 \cdot 10^4$ l/Mol·cm. Ferner ermittelten sie seine Bildungskonstante

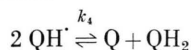
$$K = [Q^{\cdot-}]^2/[Q][Q^=]$$

Sie fanden im Temperaturbereich von 15 bis 30 °C bei der Ionenstärke 0,65-*m*. den Wert $K = 1,28$.

Das einfachste Semichinon, das des *p*-Benzochinons, wurde erstmalig 1954 von VENKATARAMAN und FRAENKEL³ durch sein Elektronenspin-Resonanz-Spektrum nachgewiesen. Diese Autoren erzeugten das Radikal in Form seines Anions durch Luftoxydation von Hydrochinon in alkalischer Lösung. Das ESR-Spektrum ist durch 5 Linien charakterisiert, deren Intensitäten im Verhältnis 1 : 4 : 6 : 4 : 1 stehen, wie es die Theorie für die Wechselwirkung eines einsamen Elektrons mit 4 äquivalenten Protonen vorhersagt.

Die Ergebnisse dieser Autoren wurden durch Arbeiten von BLOIS⁴ sowie von WERTZ und VIVO⁵ bestätigt. Nicht ionisierte Semichinone sind mit Sicherheit erstmalig von BRIDGE und PORTER⁶ (1958) beobachtet worden. Besonders eingehend ist hier wieder das stabilere Durochinon-System untersucht worden, und zwar mit der Methode der Blitzlicht-Photolyse. Durch das eingestrahelte Licht wird das Durochinon in den angeregten Singulett-Zustand versetzt, in welchem es dem (H-haltigen) Lösungsmittel leicht ein H-Atom entreißt. Das so gebildete Duro-semichinon kann nun in zweierlei Weise weiterreagieren:

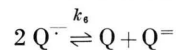
a) In saurer Lösung (Äthanol – Wasser 1 : 1) disproportioniert es nach



mit der Geschwindigkeitskonstante $k_4 \cong 8 \cdot 10^8$ l/Mol

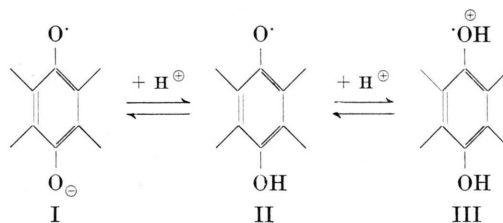
·Sekunde. Das Gleichgewicht liegt praktisch ganz auf der rechten Seite.

b) Mit steigendem p_H beginnt aber die Dissoziation des Radikals mit seiner Disproportionierung zu konkurrieren. Die Autoren fanden als Dissoziationskonstante $[Q^{\cdot-}] \cdot [H^+]/[QH^{\cdot}] = 1,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l (in 50-proz. Äthanol). Das so entstehende Semichinon-Anion disproportioniert dann nach



mit der Geschwindigkeitskonstante $k_6 \cong 4,6 \cdot 10^6$ l/Mol·sec (in 50-proz. Äthanol). Bei höheren p_H -Werten wird diese Disproportionierung durch die Ionisation des Duro-hydrochinons zurückgedrängt, so daß das Radikalion in merklicher Konzentration im Gleichgewicht erhalten bleibt.

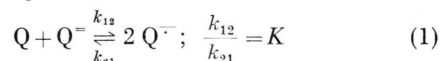
In jüngster Zeit (1960) konnten LAND und PORTER⁷ auch das Duro-semichinon-Kation (III) durch Blitzlicht-Photolyse nachweisen, das nach



nur in stark saurer Lösung auftritt ($p_K = -1,1$). Die Disproportionierung erfolgt hier mit einer Geschwindigkeitskonstante von $4,4 \cdot 10^7$ l/Mol·sec (gemessen in 7,5-*m*. Schwefelsäure).

Es zeigt sich also, daß die Semichinon-Ionen (I und III) stabiler sind als das neutrale Semichinon (II). Das ist darauf zurückzuführen, daß die Struktur der Ionen eine höhere Symmetrie aufweist, wodurch eine Mesomerie-Stabilisierung stärker begünstigt wird*.

Eine genauere Untersuchung der Eigenschaften des *p*-Benzosemichinon-Anions war bisher wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht durchgeführt worden; denn *p*-Benzochinon, das sich nach



² J. H. BAXENDALE u. H. R. HARDY, Trans. Faraday Soc. **49**, 1433 [1953].

³ B. VENKATARAMAN u. G. K. FRAENKEL, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2707 [1955]; Abstracts, 126th Meeting, Amer. chem. Soc., Sept. 1954, 22 R.

⁴ S. BLOIS, J. chem. Physics **23**, 1351 [1955].

⁵ J. E. WERTZ u. J. L. VIVO, J. chem. Physics **23**, 2441 [1955].

⁶ N. K. BRIDGE u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **244**, 259, 276 [1958].

⁷ E. J. LAND u. G. PORTER, Proc. chem. Soc. **1960**, 84.

* In neutraler bis mäßig saurer Lösung liegt unter normalen Bedingungen nach WAGNER und GRÜNEWALD⁸ noch ein Dimerisat der Form $Q \cdot QH_2$ (Chinhydrin) vor, das jedoch weitgehend in Chinon und Hydrochinon gespalten ist. Semichinone konnten von diesen Autoren nicht nachgewiesen werden.

⁸ C. WAGNER u. K. GRÜNEWALD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 265 [1940].

mit Q^- im Gleichgewicht befindet, wird durch seine Zersetzlichkeit in alkalischer Lösung so schnell aus dem Gleichgewicht entfernt, daß unter normalen Bedingungen in Gegenwart von Q^- stets eine ganze Reihe von Nebenprodukten in bisher unkontrollierbarer Weise entsteht. Über diese Zersetzung von Chinon in alkalischer Lösung, die in verwickelter Weise zu sogenannten „Synthese“-Huminsäuren führt, wird an anderer Stelle⁹ ausführlich berichtet werden.

Nach Gl. (1) bildet sich Q^- in hinreichend alkalischer Lösung direkt aus Chinon und Hydrochinon. Die Dissoziationskonstante von QH ist nicht bekannt, aber sie dürfte nicht um Größenordnungen von derjenigen der entsprechenden Duro-Verbindung $-1,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l in 50-proz. Äthanol bei Raumtemperatur $-$ abweichen. Die 2. Dissoziationskonstante von QH_2 beträgt $6,3 \cdot 10^{-12}$ Mol/l bei $22^\circ C$ und der Ionenstärke 0,1-m. Es ist also zweckmäßig, in stark alkalischer Lösung $-p_H$ 12 bis 13 $-$ zu arbeiten, wenn man Komplikationen vermeiden will, die sich durch eine unvollständige Dissoziation von QH und von QH_2 ergeben. Andererseits macht sich die erwähnte Zersetzung von Q bei p_H 12 bis 13 bereits nach 0,1 bis 0,01 sec störend bemerkbar. Man muß daher die Messungen zur Bestimmung von Gleichgewichtsdaten innerhalb der ersten 10^{-2} sec nach Bildung des Semichinons vornehmen. Derartige Messungen, die in einer Strömungsanordnung nach HARTRIDGE und ROUGHTON¹⁰ durchgeführt wurden, ermöglichten die Bestimmung der Bildungskonstante (K) von Q^- sowie die Aufnahme des Absorptionsspektrums von Q^- im Bereich von 380 bis 500 $m\mu$ **.

Darüber hinaus war vor allem auch die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung von Interesse. Es stellte sich heraus, daß die Bildung von Q^- gemäß Gl. (1) zu schnell erfolgt, als daß sie mit Hilfe des Strömungsverfahrens noch hätte erfaßt werden können. Dagegen erwies sich das kürzlich entwickelte Temperatursprung-Relaxations-Verfahren¹¹ für derartige Untersuchungen als geeignet. Dieses Verfahren mußte allerdings für die Messungen an einem instabilen System geringfügig modifiziert werden.

In der vorliegenden Mitteilung soll über derartige kombinierte Messungen mit der Strömungs- und

Relaxations-Methode berichtet werden, mit deren Hilfe Gleichgewicht und Kinetik des *p*-Benzosemichinons in alkalischer Lösung quantitativ untersucht werden konnten.

Durchführung der Messungen

a) Strömungsverfahren

Nach dem Prinzip von HARTRIDGE und ROUGHTON¹⁰ läßt man zwei Lösungen, welche die Reaktionspartner enthalten, in einer Mischkammer zusammenfließen, so daß sie sich in etwa 1 msec mischen. Anschließend strömt das Reaktionsgemisch durch ein Quarzrohr, in dem sich bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit ein stationärer Reaktionszustand ausbildet. Bei gegebener Strömungsgeschwindigkeit ist der Abstand von der Mischkammer ein Maß für das Alter der Mischung. Mit der von uns verwendeten Strömungsanordnung läßt sich ein Zeitbereich von 2 bis 120 msec erfassen. Zur Beobachtung einer in der Mischung ablaufenden Reaktion bzw. eines instabilen Zustandes dient ein Spektralphotometer, das in weniger als 0,6 sec ein Absorptionsspektrum im Bereich von 300 bis 650 $m\mu$ oszillographisch aufnehmen kann. Während eines Experiments werden 6 solche Spektren bei verschiedenen, jeweils konstanten, Strömungsgeschwindigkeiten aufgenommen. Die benutzte Versuchsanordnung wurde an anderer Stelle¹² bereits ausführlicher beschrieben.

b) Temperatursprung-Relaxationsverfahren¹¹

Bei diesem Verfahren wird das chemische Gleichgewicht (s. u.) durch einen Temperatursprung (der innerhalb einer Mikrosekunde erfolgt) verschoben. Die Einstellung auf den neuen Gleichgewichtswert erfolgt mit endlicher Relaxationszeit, die aus den Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichungen berechnet werden kann und somit ein direktes Maß für die Geschwindigkeitskonstanten darstellt. (Die für das vorliegende Reaktionssystem gültigen Beziehungen sind weiter unten mitgeteilt.)

Bei der vorliegenden Anordnung wird der Temperatursprung durch eine Kondensatorentladung in der Meßlösung erzeugt. (Entladungskapazität $2 \cdot 10^{-8}$ F, Ladesspannung 60–100 kV, Widerstand der Meßlösung ca. 80 Ω , mittlere Impulsleistung ca. $2 \cdot 10^8$ Watt, $\delta T = 10^\circ$ in $< 1 \mu sec$.) Durch spezielle Formgebung des Elektrodengefäßes erfolgt die Aufheizung im Meßraum vollkommen homogen. Die Gleichgewichtseinstellung (chemische Relaxation) wird mit einer spektralphotometrischen Anordnung verfolgt und oszillographisch registriert. Der Lichtstrahl durchsetzt die

⁹ M. EIGEN u. P. MATTHIES, in Vorbereitung.

¹⁰ H. HARTRIDGE u. F. J. W. ROUGHTON, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **104**, 376 [1923].

** Qualitative spektroskopische Hinweise für das Auftreten einer instabilen Zwischenverbindung bei der alkalischen Oxydation von Hydrochinon waren bereits im Rahmen

früherer Untersuchungen (gemeinsam mit G. v. BÜNAU) erbracht worden.

¹¹ G. CZERLINSKI u. M. EIGEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 652 [1959].

¹² G. v. BÜNAU, L. DE MAEYER u. P. MATTHIES, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 14 [1960].

Meßlösung in hinreichender Entfernung von den Elektroden, so daß keinerlei Störungen durch Entladungsprodukte auftreten können. Die photographisch aufgenommenen Oszillogrammkurven haben die Form $\delta c(t) = \delta c_0(1 - e^{-t/\tau})$, wobei δc_0 den Gleichgewichtssprung (entsprechend $\delta T = 10^\circ$) und τ die chemische Relaxationszeit (s. u.) bedeuten. Da τ unmittelbar aus der Kurve entnommen werden kann, handelt es sich um eine direkte Messung des Reaktionsablaufs. Die Versuchsanordnung ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben^{13,14}. Im vorliegenden Falle wurde noch eine spezielle Mischvorrichtung benutzt, mit deren Hilfe die beiden Reaktanten — Chinon und Hydrochinon — erst unmittelbar vor Beginn der Messung unter Ausschluß von Sauerstoff in der Meßzelle vereinigt werden konnten.

c) Bereitung der Lösungen

Folgende Substanzen wurden bei der Bereitung der Lösungen verwendet: *p*-Benzochinon; das Handelsprodukt (f. anal. Zwecke, Dr. Th. Schuchardt, München) wurde durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt. — Hydrochinon (reinst, E. Merck, Darmstadt). — Natriumhydroxyd in Plätzchen-Form (p. A., Merck) und in Form von „Fixanal“-Lösung (Riedel — de Haen, Seelze-Hannover). — Kaliumnitrat (p. A., Merck).

Die Lösungen wurden jeweils kurzfristig vor dem Experiment mit bidest. Wasser angesetzt. Chinon- und Hydrochinonlösungen wurden zur Vermeidung von Zersetzungsvorgängen mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Bei den Experimenten mit der Temperatursprung-Methode war es erforderlich, die alkalische Lösung von Chinon und Hydrochinon unter strengstem Ausschuß von Luftsauerstoff (unter N_2 -Atmosphäre) anzusetzen. Der hierzu benötigte Stickstoff (rein, Farbwerke Hoechst) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure, alkalischer Pyrogallol-Lösung (10 g Pyrogallol + 45 g KOH auf 150 cc Wasser) und dest. Wasser gereinigt.

Ergebnisse

a) Absorptionsspektrum und Bildungskonstante des Semichinon-Anions

An Abb. 1 ist das im Strömungsrohr aufgenommene Absorptionsspektrum des *p*-Benzo-semichinon-Anions im Bereich von 380 bis 500 $m\mu$ wiedergegeben. Es zeichnet sich durch eine für diesen Wellenlängenbereich ungewöhnlich scharfe Doppelbande aus, deren Maximum bei 430 $m\mu$ liegt. Bevor wir auf einen Vergleich mit dem bereits untersuchten Duro-semichinon eingehen, soll zunächst die Bestim-

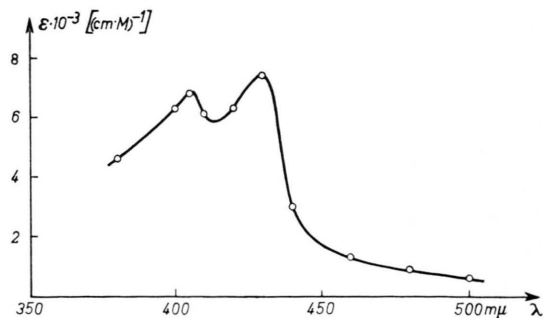


Abb. 1. Absorptionsspektrum des *p*-Benzo-semichinon-Anions (10^{-2} sec nach seiner Bildung aus Chinon und Hydrochinon im Strömungsrohr aufgenommen).

mung der Bildungskonstante aus Extinktionsmessungen besprochen werden.

Nach Gl. (1) gilt für hinreichend hohe p_H -Werte:

$$K = \frac{[Q^-]^2}{(a - [Q^-]/2) \cdot (b - [Q^-]/2)} \quad (2)$$

worin a und b die Einwaage-Konzentrationen von QH_2 bzw. von Q sind. Unter Einwaage-Konzentration soll diejenige Konzentration verstanden werden, die nach vollständiger Mischung vorläge, wenn keine Reaktion einträte.

Die Messungen wurden bei $[OH^\ominus] = 0,1\text{-}m$. durchgeführt. Da $K_2 = [Q^-][H^\oplus]/[QH^\oplus]$ bei $22^\circ C$ und der Ionenstärke $0,1\text{-}m$. den Wert $6,3 \cdot 10^{-12}$ Mol/l hat, beträgt das Verhältnis $[Q^-]/[QH^\oplus] = 40$, d. h. QH_2 ist praktisch vollständig ionisiert.

Die Bestimmung von $[Q^-]$ erfolgt mit Hilfe von Extinktionsmessungen. Die Lichtabsorption von Q und Q^- stört im Absorptionsmaximum von Q^- (430 $m\mu$) nicht. Da der molare Extinktionskoeffizient von Q^- , ϵ , unbekannt ist, müssen die Messungen bei zwei verschiedenen Verhältnissen $a:b$ ausgeführt werden. Tab. 1 gibt die Meßwerte wieder.

Darin ist I die optische Durchlässigkeit der Lösung in willkürlichen Einheiten; I_0 entspricht 100% Durchlässigkeit. $D = \log(I_0/I)$ ist die Extinktion.

$a \cdot 10^4$ [m]	$b \cdot 10^4$ [m]	I_0	I	D
1,0	1,0	8,0	5,1	0,196
1,0	1,0	8,0	5,05	0,200
1,0	1,0	8,0	5,05	0,200
1,0	2,0	8,05	4,4	0,262
1,0	2,0	8,0	4,4	0,260
1,0	2,0	8,0	4,4	0,260
2,0	1,0	8,0	4,3	0,269
2,0	1,0	8,0	4,3	0,269
2,0	1,0	8,0	4,35	0,265

Tab. 1. Extinktionsmessungen zur Bestimmung der Semichinon-Bildungskonstante. $\lambda = 430\text{ }m\mu$, $T = 22 - 23^\circ C$.

¹³ M. EIGEN u. L. DE MAEYER, in „Technique of Organic Chemistry“, Vol. VIII, Herausgeber A. WEISSBERGER, 2. Aufl., New York 1961.

¹⁴ H. DIEBLER, Dissertation, Göttingen 1960.

Wie aus den Meßdaten folgt, ist $[Q^\cdot]$ innerhalb der Meßfehler unabhängig davon, ob man b bei festem a verdoppelt oder umgekehrt, wie es nach Gl. (1) wegen der Symmetrie des Systems auch der Fall sein muß.

Es sei

$D_1 = \varepsilon \cdot [Q^\cdot]_1 \cdot d$ die bei $a_1 = b_1$ gemessene Extinktion,

$D_2 = \varepsilon \cdot [Q^\cdot]_2 \cdot d$ die bei $a_2 = \frac{1}{2} b_2 = a_1$

bzw. bei $a_2 = 2 b_2 = 2 a_1$ gemessene Extinktion und d die Schichtdicke.

Aus Gl. (2) folgt dann

$$\varepsilon = \frac{D_1 D_2}{a_1 d} \frac{1,5 D_1 - D_2}{2 D_1^2 - D_2^2} \quad (3)$$

Mit den Mittelwerten der Extinktionen

$D_1 = 0,199$, $D_2 = 0,264$, mit $a_1 = 1,0 \cdot 10^{-4} m$. und mit $d = 0,26$ cm erhält man $\varepsilon = 7,3 \cdot 10^3$ l/Mol. cm.

Aus den Beziehungen

$$[Q^\cdot]_1 = \frac{D_1}{\varepsilon \cdot d} \quad (4a)$$

und

$$K = \frac{[Q^\cdot]_1^2}{(a_1 - [Q^\cdot]_1/2)^2} \quad (4b)$$

folgt dann $K = 4,9$.

Eine Betrachtung der Ausdrücke (3) und (2) zeigt, daß Unsicherheiten in den Extinktionsmessungen die Zuverlässigkeit des Wertes von ε und insbesondere von K stark beeinträchtigen. Ein Fehler von z. B. nur 1% in D_1 bewirkt einen Fehler von 6% in ε und von 20 bis 25% in K . Immerhin haben diese Messungen ergeben, daß das Gleichgewicht (1) so weit auf der Seite von $Q^\cdot$ liegt, daß es möglich ist, mit einem experimentell anwendbaren Überschuß der einen Ausgangskomponente (z. B. Q) die andere (QH_2) annähernd vollständig in $Q^\cdot$ umzuwandeln. Aus solchen Experimenten lassen sich zuverlässigere Werte von ε und K gewinnen.

Bei dieser zweiten Bestimmungsmethode ist $[Q^\cdot]$ aus der Einwaage zu ermitteln. Der relative Fehler von ε setzt sich dann nur aus den relativen Fehlern von D und d zusammen, während die von der Einwaage herrührende Unsicherheit in $[Q^\cdot]$ vernachlässigt werden kann.

Bei hinreichend hohem p_H -Wert und hinreichend großem Überschuß an Q gilt näherungsweise:

$$[Q^\cdot] = 2a \quad \text{und} \quad [Q] = b.$$

Man muß nun allerdings bei niedrigerem p_H -Wert als bei den vorhergehenden Experimenten arbeiten, da sonst bei der jetzt viel höheren Konzentration

an Q dessen Zersetzung stören würde. Durch Zusatz von Kaliumnitrat wird die Lösung wieder auf die Ionenstärke 0,1-m. gebracht.

Es sei

$$[OH^\ominus] = 0,02 m.; \quad [Q^\cdot] \cong 2a = 6 \cdot 10^{-5} m.$$

Dann ist

$$[QH^\ominus] + [Q^\cdot] = a - \frac{[Q^\cdot]}{2}; \quad [QH_2] \ll [QH^\ominus].$$

Da

$$[QH^\ominus] = [Q^\cdot] \frac{[H^\oplus]}{K_2} = [Q^\cdot] \cdot 0,124$$

ist, gilt

$$1,124 [Q^\cdot] = a - \frac{[Q^\cdot]}{2}.$$

Damit das Hydrochinon durch den Überschuß von Q bis auf 1% in $Q^\cdot$ umgewandelt wird, muß gelten:

$$1,124 [Q^\cdot] = 0,01 \frac{[Q^\cdot]}{2} = a - \frac{[Q^\cdot]}{2};$$

es folgt

$$[Q^\cdot] = 2,7 \cdot 10^{-7} m.$$

Mit $K \cong 5$ muß unter diesen Bedingungen für b gelten:

$$b \cong [Q] = \frac{[Q^\cdot]^2}{[Q^\cdot] \cdot K} = 3 \cdot 10^{-3} m.;$$

ferner muß $[Q^\cdot] = \frac{2a}{1,01}$ sein.

Tab. 2 gibt die unter diesen Bedingungen erhaltenen Meßwerte wieder.

I_0	I	D
7,35	5,45	0,130
7,10	5,25	0,131
7,45	5,53	0,130

Tab. 2. Extinktionsmessungen zur Bestimmung der Semichinon-Bildungskonstante. $\lambda = 430 m\mu$, $T = 23^\circ C$, $a = 3 \cdot 10^{-3} m$. $b = 3 \cdot 10^{-3} m$. $[OH^\ominus] = 2 \cdot 10^{-2} m$.

Von der gemessenen Extinktion $D = 0,130$ ist noch der Extinktionsanteil des Chinons

$$\varepsilon_Q \cdot [Q] \cdot d = 0,016$$

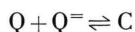
abzuziehen. Dann ergibt sich

$$\varepsilon = 7,4 \cdot 10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm bei } 430 m\mu$$

in guter Übereinstimmung mit dem oben ermittelten Wert. Der Fehler in ε wird auf 4% geschätzt; er ist bedingt durch einen Fehler von 2% in D und von 2% in d . Nach den Beziehungen 4a und b ergibt sich daraus die Bildungskonstante von $Q^\cdot$ zu

$$K = 4,7 \pm 0,8 \text{ bei } 22^\circ C \text{ und der Ionenstärke } 0,1 m.$$

Es sei noch die Frage erörtert, ob es sich bei der Verbindung mit dem Spektrum der Abb. 1 tatsächlich um Q^- handelt. Es war bereits erwähnt worden, daß die Bildung der Verbindung sehr schnell erfolgt. Bei $a=b=5 \cdot 10^{-5} \text{ m.}$, $[\text{OH}^-]=0,1 \text{ m.}$ war nach 2 msec keine Änderung in $[Q^-]$ mehr festzustellen, d. h. k_{12} ist mindestens von der Größenordnung $10^7 \text{ l/Mol. Sekunde}$. Nach allem, was wir heute über schnelle Reaktionen wissen¹³, könnte hier somit außer dem Elektronenübergang nur noch eine Komplexbildung in Frage kommen. Es würde sich also nach



um die Bildung von Chinhydron (eventuell in ionisierter Form) handeln. Es läßt sich nun zeigen, daß diese Annahme im Widerspruch zu den Ergebnissen der Extinktionsmessungen steht.

Bezeichnen wir mit c die Konzentration dieses Komplexes, dann wäre die Gleichgewichtskonstante durch

$$K = \frac{c}{(a-c)(b-c)}$$

gegeben und für ε_c ließe sich analog den oben angestellten Überlegungen die folgende Beziehung ableiten:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2 a_1 d (2 D_1 - D_2)} \cdot [D_1 D_2 + \sqrt{D_1 D_2 (8 D_1^2 + 4 D_2^2 - 11 D_1 D_2)}]$$

Daraus würde man $\varepsilon_c = 1,2 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ errechnen, während die Experimente mit Q -Überschuß $\varepsilon_c = 1,47 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ liefern würden. Es ist daher als gesichert zu betrachten, daß unter den experimentellen Bedingungen keine nennenswerte Komplexbildung erfolgt. Als weiterer Beweis für das Vorliegen von Q^- ist die große Ähnlichkeit des Absorptionsspektrums mit dem der entsprechenden Duro-Verbindung anzusehen (s. unten). Ferner sind auch die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen, über die weiter unten berichtet werden wird, in Übereinstimmung mit der Annahme einer monomeren Struktur des Reaktionsprodukts.

Abschließend mögen die Werte des Extinktionskoeffizienten und der Bildungskonstante mit denen des Duro-semichinons verglichen werden:

	$\varepsilon_{\max}$ bei λ		K	Ionenstärke [m.]
	$\left[\frac{l}{\text{Mol} \cdot \text{cm}} \right]$	[$\text{m}\mu$]		
<i>p</i> -Benzo-semichinon-Anion	$0,74 \cdot 10^4$	430	4,7	0,1
Duro-semichinon-Anion nach BAXENDALE und HARDY ²	$1,0 \cdot 10^4$	440	1,28	0,65

Qualitativ zeigen die beiden Absorptionsspektren den gleichen Verlauf, an dem die geringe Halbwertsbreite der Hauptbande – etwa 30 bis 40 $\text{m}\mu$ – besonders bemerkenswert ist. Die Einführung von 4 Methylgruppen in Q^- bewirkt eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um etwa 10 $\text{m}\mu$ bei gleichzeitiger Verstärkung der Absorption.

b) Bildungsgeschwindigkeit des Semichinon-Anions

Die Geschwindigkeit der Bildung von Q^- aus Q und Q^- wurde mit dem Temperatursprung-Verfahren bei OH^- -Konzentrationen zwischen 10^{-3} m. und 10^{-4} m. und der Ionenstärke 0,1 m. untersucht. Die Relaxations-Messungen wurden nicht bei höheren p_{H} -Werten durchgeführt, da das entstehende Gleichgewicht hier bereits zu instabil ist (vgl. die Messungen im Strömungsrohr). Bei OH^- -Konzentrationen $< 10^{-3} \text{ m.}$ zeigt das Semichinon-Gleichgewicht für Zeiten $< 1 \text{ min}$ keine Veränderung. Derartige Zeiten sind zur Vorbereitung der Relaxations-Messungen ausreichend.

Bei diesen p_{H} -Werten müssen die Dissoziations-Gleichgewichte des QH_2 mitberücksichtigt werden. Die Dissoziationskonstanten

$$K_1 = \frac{[\text{QH}^\ominus][\text{H}^\oplus]}{[\text{QH}_2]} = \frac{[\text{QH}^\ominus] \cdot K_w}{[\text{QH}_2][\text{OH}^\ominus]}; K_w = [\text{H}^\oplus][\text{OH}^\ominus]$$

$$K_2 = \frac{[Q^-][\text{H}^\oplus]}{[\text{QH}^\ominus]} = \frac{[Q^-] \cdot K_w}{[\text{QH}^\ominus][\text{OH}^\ominus]}$$

können der Literatur entnommen werden¹⁵. Auf die Ionenstärke 0,1 m. umgerechnet, ergeben sie sich zu:

	K_1	K_2	K_w
2°C	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
11°C	$2,55 \cdot 10^{-10}$	$5,05 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-15}$
22°C	$3,35 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$	$15,6 \cdot 10^{-15}$

Die Meßtemperatur betrug $2^\circ\text{C} + \delta T = 11^\circ\text{C}^*$. (Temperatursprung $\delta T = 9^\circ\text{C.}$) Zur Auswertung der Messungen wird daher der Wert von K bei 11°C benötigt. Da die Strömungsapparatur nicht thermostatiert ist, konnte K nur bei Zimmertemperatur bestimmt werden. Mit Hilfe der Werte von K_1 und K_2 ist es nun aber möglich, aus der mit der Temperatursprung-Apparatur gemessenen Extinktion und den

¹⁵ J. H. BAXENDALE u. H. R. HARDY, Trans. Faraday Soc. **49**, 1140 [1953].

* Diese Temperatur ist aus meßtechnischen Gründen¹⁴ vorgegeben.

Einwaage-Konzentrationen die Gleichgewichts-Konzentrationen

$[Q^-]$, $[Q]$, $[QH_2]$, $[QH^\ominus]$ und $[Q=]$ sowie K

zu berechnen. Man benutzt dazu folgende Gleichungen:

$$[QH_2] + [QH^\ominus] + [Q=] + \frac{1}{2}[Q^-] = a,$$

$$[Q] + \frac{1}{2}[Q^-] = b,$$

$$[OH^\ominus] + [QH^\ominus] + 2[Q=] + [Q^-] = l$$

(Einwaage-Konzentration an Lauge)

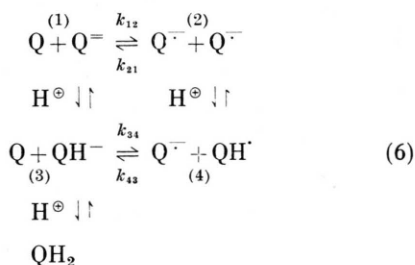
$$[QH_2] = \frac{K_w [QH^\ominus]}{K_1 [OH^\ominus]} \quad \text{und} \quad [QH^\ominus] = \frac{K_w [Q=]}{K_2 [OH^\ominus]}.$$

(5 a und b)

Bei 2 °C wurde so der Wert $K=3,1$ erhalten. Dieser Wert ist mit mindestens so großen Unsicherheiten behaftet wie der mit der Strömungsapparatur für 22 °C bestimmte. Denn erstens sind die mit der Temperatursprung-Apparatur ausgeführten Extinktionsmessungen weniger genau, und zweitens kommen durch die Umrechnung der Dissoziationskonstanten noch zusätzliche Unsicherheiten herein. Es wäre daher nicht angebracht, diesen Wert zur Berechnung der Reaktionsenthalpie heranzuziehen. Immerhin ist der Absolutwert für die folgenden Berechnungen genau genug. Durch Interpolation erhält man aus den K -Werten bei 2 °C und 22 °C:

$K=3,8$ bei 11 °C und der Ionenstärke 0,1-molar.

Wir nehmen nun an, daß die Bildung von Q^- nach folgendem Schema vor sich geht:



In waagerechter Richtung stehen die Elektronen-übergangs-Reaktionen, in senkrechter Richtung die protolytischen Reaktionen**. Q^- kann entweder direkt auf dem Wege 1 → 2 oder auf dem Wege 3 → 4 → 2 gebildet werden. Welchen Beitrag zur Gesamtreaktion jeder Weg liefert, kann durch Variation des p_H -Wertes ermittelt werden. Unter unseren

** Unter den angegebenen Versuchsbedingungen (p_H 10 bis 11) verlaufen die protolytischen Reaktionen natürlich als Hydrolyse-Reaktionen, d. h. über $OH^\ominus$ -Ionen. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt innerhalb 1 μ sec.

Versuchsbedingungen ist $[QH'] \ll [Q^-]$ (s. oben), d. h. Zustand 4 ist als stationärer Zwischenzustand anzusehen, der explizit nicht in Erscheinung tritt.

Die Temperatur-Abhängigkeit von K_w ist weit größer als die von K_1 und K_2 sowie von K . Das heißt, bei hinreichend niedrigem p_H wird durch den Temperatursprung die Dissoziation des Hydrochions zurückgedrängt. Die damit verbundene Verringerung von $[Q^-]$ überkompensiert die Vergrößerung von $[Q^-]$, die – für sich allein betrachtet – auf Grund der Temperatur-Abhängigkeit von K zustande kommen würde. Bei hinreichend großem p_H wird das gesamte Gleichgewicht vom p_H -Wert unabhängig, da dann die Konzentrationen von QH_2 , $QH^\ominus$ und QH' vernachlässigt werden können. Das nunmehr allein vorhandene Gleichgewicht 1 – 2 wird durch einen Temperatursprung nach rechts verschoben. Dazwischen liegt ein p_H -Wert (der etwas von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer abhängt), bei dem der Temperatursprung nicht zu einer Änderung von $[Q^-]$ führt.

In der Tat beobachtet man bei der Gleichgewichtseinstellung nach dem Temperatursprung

eine Abnahme der Extinktion, wenn

$$[OH^\ominus] \leq 10^{-3} \cdot m.,$$

Gleichbleiben der Extinktion bei

$$[OH^\ominus] \cong 3 \cdot 10^{-3} \cdot m.$$

und eine Zunahme bei

$$[OH^\ominus] = 10^{-2} \cdot \text{molar}.$$

Aus der Lage des Punktes, an dem der Effekt sein Vorzeichen umkehrt, und der bekannten Temperatur-Abhängigkeit von K_w , K_1 und K_2 könnte man die Temperatur-Abhängigkeit von K ermitteln, wenn dieser „Umkehrpunkt“ nicht schon in dem p_H -Bereich läge, in dem die Zersetzung von Q stört.

Es sei nun der Grenzfall betrachtet, daß in dem Reaktionsschema (6) der Zustand 4 vernachlässigt werden kann. Wie sich zeigen wird, ist dieser Grenzfall unter den Versuchsbedingungen ($10^{-4} \leq [OH^\ominus] \leq 10^{-3}$) tatsächlich verwirklicht.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit kann man dann ansetzen:

$$\frac{1}{2} \frac{d[Q^-]}{dt} = k_{12}[Q][Q=] - k_{21}[Q^-]^2 \quad (7)$$

Zur Linearisierung dieser Gleichung ist es erforderlich, $[Q=]$ auf $[\Sigma QH_2] \equiv [QH_2] + [QH^\ominus] + [Q=]$ umzurechnen. Mit (5 a und b) ergibt sich

$$[Q=] = S_1 \cdot [\Sigma QH_2],$$

[OH ⁻] [·m.]	Einwaage-Konz.			Gleichgewichts-Konz.			τ μsec	k_{12} $\frac{l}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$
	$a \cdot 10^{+5}$ [·m.]	$b \cdot 10^{+5}$ [·m.]	$l \cdot 10^{+4}$ [·m.]	$[Q] \cdot 10^{+5}$ [·m.]	$[Q^-] \cdot 10^{+5}$ [·m.]	$[Q^\cdot] \cdot 10^{+5}$ [·m.]		
$1,0 \cdot 10^{-4}$	26,6	3,04	3,5	1,54	1,54	3,0	76	$2,7 \cdot 10^8$
$3,15 \cdot 10^{-4}$	6,5	3,0	4,0	1,72	1,0	2,56	105	$2,4 \cdot 10^8$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,0	3,04	10,8	1,54	1,54	3,0	66	$2,8 \cdot 10^8$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	9,0	6,0	11,5	3,15	2,72	5,7	40	$2,5 \cdot 10^8$

Tab. 3. Konzentrations-Abhängigkeit der Relaxationszeit τ und Berechnung der Geschwindigkeits-Konstante k_{12} . $T=11^\circ\text{C}$; $[\text{KNO}_3]=0,1\text{-molar}$.

wobei

$$S_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_w}{K_2[\text{OH}^\ominus]} \left(1 + \frac{K_w}{K_1[\text{OH}^\ominus]}\right)},$$

und daraus

$$\frac{1}{2} \frac{d[Q^\cdot]}{dt} = k_{12}[Q] \cdot S_1 \cdot [\Sigma \text{QH}_2] - k_{21}[Q^\cdot]^2.$$

Es seien nun $[Q^\cdot]$, $[Q]$ und $[\Sigma \text{QH}_2]$ die Konzentrationen der Gleichgewichtslage, die nach dem Temperatursprung eingenommen wird. Ferner sei $\delta c = f(t)$ die Abweichung von dieser Gleichgewichtslage. Dann gilt:

$$\begin{aligned} [Q] &= [\bar{Q}] - \delta c, \\ [\Sigma \text{QH}_2] &= [\Sigma \text{QH}_2] - \delta c, \\ [Q^\cdot] &= [\bar{Q}^\cdot] + 2 \delta c. \end{aligned}$$

S_1 ist bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht als konstant anzusehen. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingung

$$k_{12} \cdot [\bar{Q}][\bar{Q}^\cdot] = k_{21} \cdot [\bar{Q}^\cdot]^2$$

und unter Vernachlässigung kleiner Glieder erhält man dann:

$$\frac{d\delta c}{dt} = -\delta c[k_{12} S_1 ([\bar{Q}] + [\Sigma \text{QH}_2]) + 4 k_{21} [\bar{Q}^\cdot]].$$

Der Klammerausdruck hat die Dimension einer reziproken Zeit ($1/\tau$).

Für die Relaxationszeit τ der Gleichgewichts-Einstellung gilt dann die Beziehung

$$\tau = \left[k_{12} \left(S_1 \cdot [\bar{Q}] + [\bar{Q}^\cdot] + \frac{4[\bar{Q}^\cdot]}{K} \right) \right]^{-1}. \quad (8)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen $[\bar{Q}]$, $[\bar{Q}^\cdot]$ und $[\bar{Q}^\cdot]$ errechnet man mit $K = k_{12}/k_{21} = 3,8$ (für 11°C) aus den Einwaage-Konzentrationen. Mit Hilfe der gemessenen Relaxationszeit erhält man dann aus Gl. (8) die Geschwindigkeitskonstante k_{12} (Tab. 3).

Die in der vorletzten Spalte aufgeführten Zahlenwerte der Relaxationszeit wurden durch Mittelwertbildung aus mehreren (4 bis 8) Einzelmessungen während eines Versuchs erhalten. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen nur in wenigen Fällen mehr als 10 Prozent.

Die Werte von k_{12} (letzte Spalte von Tab. 3) zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit keine p_{H} -Abhängigkeit. Das bedeutet, daß die Anwendung von Gl. (8) (nach welcher diese Werte errechnet wurden) berechtigt ist. Zusätzliche Terme, die in einem Ausdruck für $1/\tau$ auftreten würden, der den Zustand 4 des Reaktionsschemas 6 berücksichtigt (s. unten), spielen hier also keine Rolle; unter den Versuchsbedingungen nimmt die Reaktion zum überwiegenen Teil den Weg $1 \rightarrow 2$.

Abschätzung des Fehlers von k_{12} : Ein Fehler in K , der zu 30% angenommen werden kann, geht nicht sehr stark in k_{12} ein. Das liegt daran, daß in dem Ausdruck $4[\bar{Q}^\cdot]/K$ von Gl. (8) ein Fehler in K durch einen damit verbundenen gleichsinnigen Fehler in $[\bar{Q}^\cdot]$ annähernd kompensiert wird. In den Versuchen mit $[\text{OH}^\ominus] = 10^{-3}\text{-m}$. spielt die Unsicherheit von K_1 keine Rolle neben derjenigen von K_2 . Und auch diese wirkt sich nicht sehr stark auf k_{12} aus, da in erster Linie nur $[Q^\cdot]$ beeinflusst wird. Nimmt man den Fehler in K_2 zu 20% und den in τ zu 10% an, so beträgt der Fehler in k_{12} etwa 30 Prozent. Man erhält somit für die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit von $Q^\cdot$ aus Q und $Q^\cdot$

$$k_{12} = (2,6 \pm 0,8) \cdot 10^8 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec bei } 11^\circ\text{C} \text{ und der Ionenstärke } 0,1\text{-molar}.$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung von $Q^\cdot$ ist gegeben durch $k_{21} = k_{12}/K$. Man erhält

$$k_{21} \cong 7 \cdot 10^7 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sekunden}.$$

Zum Vergleich sei nun noch einmal der entsprechende Zahlenwert des Duro-Systems genannt, den BRIDGE und PORTER⁶ mitgeteilt haben:

$$k_6 \cong 4,6 \cdot 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec (in 50-proz. Äthanol)}.$$

Dieser Unterschied von etwas mehr als 1 Zehnerpotenz ist mindestens z. T. auf sterische Einflüsse

(Abschirmung durch die Methylgruppen) zurückzuführen.

Zur Abschätzung einer oberen Grenze für k_{34} sei nun der Ausdruck für die Relaxationszeit hergeleitet, in dem der Zustand 4 im Reaktionsschema (6) berücksichtigt wird. Wir machen den Ansatz

$$\frac{1}{2} \frac{d[Q^{\cdot-}]}{dt} = k_{12}[Q][Q^=] - k_{21}[Q^{\cdot-}]^2 + k_{42}[QH^{\cdot}][OH^{\ominus}] - k_{24}[Q^{\cdot-}] \quad (9)$$

$$\frac{1}{2} \frac{d[Q^{\cdot-}]}{dt} = k_{12}[Q][Q^=] - k_{21}[Q^{\cdot-}]^2 + \frac{k_{42}[OH^{\ominus}](k_{34}[Q][QH^{\ominus}] + k_{24}[Q^{\cdot-}] - k_{24}[Q^{\cdot-}](k_{43}[Q^{\cdot-}] + k_{42}[OH^{\ominus}]))}{k_{43}[Q^{\cdot-}] + k_{42}[OH^{\ominus}]} \quad (10)$$

Man kann nun annehmen, daß unter den experimentellen Bedingungen $k_{43}[Q^{\cdot-}] \ll k_{42}[OH^{\ominus}]$ ist. Denn k_{43} ist sicher kleiner als 10^9 anzusetzen, wenn man bedenkt, daß die Disproportionierung von $Q^{\cdot-}$ mit $k_{21} \cong 7 \cdot 10^7$ und die von Duro-QH $^{\cdot}$ nach den Angaben von BRIDGE und PORTER mit $k_4 \cong 8 \cdot 10^8$ verläuft. Weiterhin dürfte k_{42} als protolytische Geschwindigkeitskonstante mindestens den Wert 10^{10} haben¹³. Im ungünstigsten Fall (s. 1. Zeile von Tab. 3) ergibt sich mit $[Q^{\cdot-}] = 3 \cdot 10^{-5}$ und $[OH^{\ominus}] = 10^{-4}$:

$$k_{43}[Q^{\cdot-}] < 3 \cdot 10^4 \quad \text{und} \quad k_{42} \cdot [OH^{\ominus}] \geq 10^6.$$

Man kann also $k_{43}[Q^{\cdot-}]$ im Nenner des letzten Terms von (10) vernachlässigen. Bei Einführung der Beziehungen $K = k_{12}/k_{21}$, $L = k_{34}/k_{43}$ und $K_{QH^{\cdot}} = K_w \cdot k_{42}/k_{24}$ erhält man

$$\frac{1}{2} \frac{d[Q^{\cdot-}]}{dt} = k_{12}([Q][Q^=] - [Q^{\cdot-}]^2/K) + k_{34} \left([Q][QH^{\ominus}] - \frac{K_w [Q^{\cdot-}]^2}{L \cdot K_{QH^{\cdot}} \cdot [OH^{\ominus}]} \right).$$

Die Berechnung der Relaxationszeit gestaltet sich nun ganz entsprechend dem Vorgehen bei der Herleitung von Gl. (8). Man rechnet zunächst $[QH^{\ominus}]$ und $[Q^=]$ auf $[\Sigma QH_2]$ um:

$$[QH^{\ominus}] = S_2 \cdot [\Sigma QH_2]$$

$$\text{mit } S_2 = \frac{1}{1 + \frac{K_w}{K_1[OH^{\ominus}]} + \frac{K_2[OH^{\ominus}]}{K_w}}$$

$$\text{und} \quad [Q^=] = S_1 \cdot [\Sigma QH_2] \quad (\text{s. oben}).$$

Aus der linearisierten Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich dann als Kehrwert der Relaxationszeit

$$\frac{1}{\tau} = k_{12} \left(S_1[Q] + [Q^=] + \frac{4[Q^{\cdot-}]}{K} \right) + k_{34} \left(S_2[Q] + [QH^{\ominus}] + \frac{4K_w[Q^{\cdot-}]}{L \cdot K_{QH^{\cdot}} \cdot [OH^{\ominus}]} \right).$$

Diese Beziehung unterscheidet sich von Gl. (8) durch den zusätzlichen Term

Da $[QH^{\cdot}]$ bei geringer Besetzung des Zustands 4 als stationäre Zwischenkonzentration zu betrachten ist, gilt

$$\frac{d[QH^{\cdot}]}{dt} = k_{34}[Q][QH^{\ominus}] + k_{24}[Q^{\cdot-}] - k_{43}[Q^{\cdot-}][QH^{\cdot}] - k_{42}[QH^{\cdot}][OH^{\ominus}] = 0.$$

Der daraus zu gewinnende Ausdruck

$$[QH^{\cdot}] = \frac{k_{34}[Q][QH^{\ominus}] + k_{24}[Q^{\cdot-}]}{k_{43}[Q^{\cdot-}] + k_{42}[OH^{\ominus}]}$$

wird in (9) eingesetzt. Es ergibt sich

$$A = k_{34} \left(S_2[Q] + [QH^{\ominus}] + \frac{4K_w[Q^{\cdot-}]}{L \cdot K_{QH^{\cdot}} \cdot [OH^{\ominus}]} \right).$$

A kann höchstens 10% des gemessenen Wertes von $1/\tau$ betragen, sonst hätte sich eine merkliche pH -Abhängigkeit der nach (8) berechneten Werte von k_{12} ergeben müssen. Es gilt also

$$A \leq \frac{0,1}{\tau}.$$

Über den Zahlenwert von L ist nichts bekannt. Zur Berechnung einer oberen Grenze für k_{34} muß man daher von der vereinfachten Beziehung

$$k_{34} < \frac{0,1}{\tau(S_2[Q] + [QH^{\ominus}])}$$

Gebrauch machen. Man gewinnt dann mit den in Tab. 3, Zeile 1 wiedergegebenen Daten für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



als oberen Grenzwert

$$k_{34} < 7 \cdot 10^6 \text{ l/Mol} \cdot \text{Sekunden}.$$

Der Übergang eines Elektrons von $Q^=$ auf Q erfolgt also mindestens 40-mal so schnell wie der von $QH^{\ominus}$ auf Q .

Nach den vorangehenden Ausführungen ist es möglich, die Existenz instabiler Semichinone nachzuweisen und die Kinetik ihrer (sehr schnell verlaufenden) Umwandlungen direkt zu verfolgen. Derartige Untersuchungen sollten für die Aufklärung der Mechanismen einer Reihe wichtiger biochemischer Redox-Reaktionen von Wert sein, da hier die Elementarschritte direkt erfaßbar sind. Die vorliegenden Betrachtungen beschränken sich auf den Grundkörper der (*p*-)Chinone. Untersuchungen an weiteren Chinonen und verwandten Stoffen sind im Gange.