

Benzaurinstudien

II. Gleichgewichte und Reaktionskinetik des 3,3',5,5'-Tetrabrombenzaurins und des 3,3'-Dibrom-5,5'-dimethylbenzaurins in wässrigen Lösungen

HANS GUSTAF HANSSON

Abteilung für anorganische und physikalische Chemie des Chemischen Instituts der Universität Lund, Schweden

The equilibrium conditions of 3,3',5,5'-tetrabromo-benzaurin and 3,3'-dibromo-5,5'-dimethyl-benzaurin in aqueous solutions have been quantitatively investigated. They can be expressed in the scheme stated. The scheme is made up as follows. Three coloured forms are in instantaneous pH-equilibrium with each other. Further, there are three colourless forms likewise in instantaneous pH-equilibrium with each other. A coloured form is converted into the corresponding colourless form by the reaction with water. The taking up of water is, according to circumstances, a time reaction which appears as a fading of the colour of the solution. All the reactions are reversible.

By measurements of the light absorption at equilibrium in a series of solutions with different pH values and by determination of the reaction rate of the fading process at different pH values the author has succeeded in determining the equilibrium and velocity constants of the scheme.

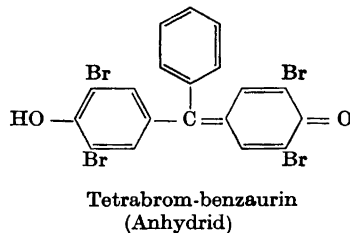
The constants determined are referred to the ionic strength 0.50 M and a solvent with the composition 98 % water + 2 % acetone. The light absorption measurements were performed with a Beckman Quartz Spectrophotometer Model DU. The temperature was 20°C.

Während der letzten Jahre sind mehrere wichtige quantitative Untersuchungen über das Gleichgewichtsschema von Triphenylmethanfarbstoffen in wässrigen Lösungen ausgeführt worden. Bisher sind vor allem basische Triphenylmethanfarbstoffe vom Malachitgrüntypus untersucht worden¹⁻⁴. Eine frühere Arbeit⁵ über das Aurin, 4,4'-Dihydroxy-fuchson, (vgl. auch die Beobachtungen bei Phenolphthalein⁶ und frühere einzelne Ergebnisse bei Benzaurin⁷⁻¹⁴) machen es wahrscheinlich, dass bei den sauren Triphenylmethanfarbstoffen vom Benzaurintypus das Gleichgewichtsschema dem der basischen Triphenylmethanfarbstoffe vom Malachitgrüntypus ähnelt.

Die vorliegende Untersuchung über Tetra-brom-benzaurin und Dibrom-dimethyl-benzaurin hat diese Annahme bestätigt.

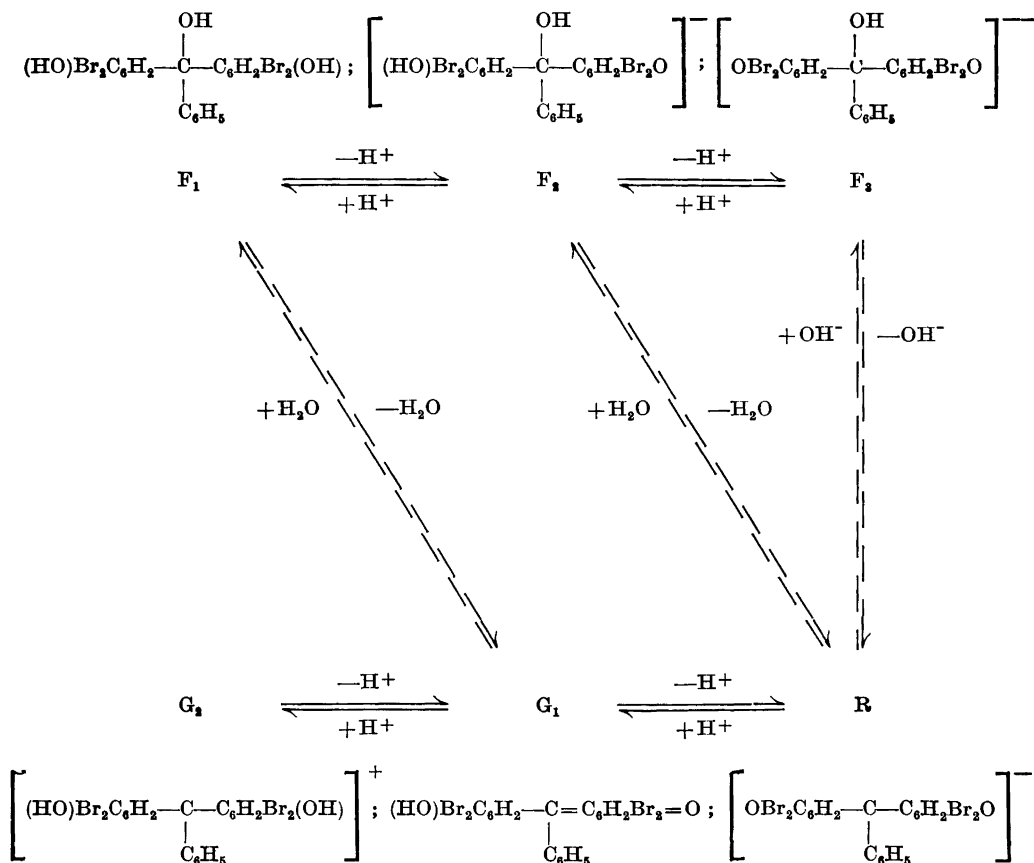
Das System kann also in wässrigen Lösungen durch das folgende Reaktionsschema beschrieben werden. Das Schema ist das möglichst Einfache und sagt über den Reaktionsverlauf in den einzelnen Stufen nichts aus.

In der Folge werden schematisch die Symbole R, G₁, G₂, F₁, F₂ und F₃ statt der vollständigen Formeln benutzt. Die Gleichgewichtskonstanten des Schemas werden wie folgt definiert:



Die Protolysenkonstanten

$$K_1 = \frac{[G_1]}{[H^+] \cdot [R]}; K_7 = \frac{[H^+] \cdot [G_1]}{[G_2]}; K_3 = \frac{[H^+] \cdot [F_2]}{[F_1]}; K_4 = \frac{[H^+] \cdot [F_3]}{[F_2]}$$

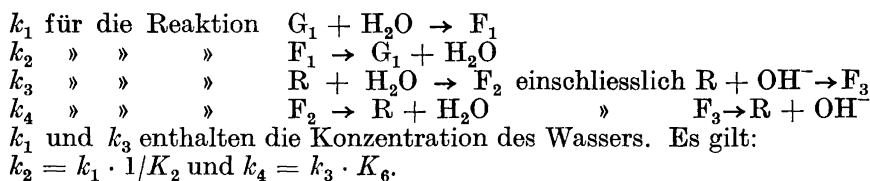


Die Hydratationskonstanten bei konstanter Aktivität des Wassers

$$K_2 = \frac{[F_1]}{[G_1]}; K_6 = \frac{[R]}{[F_2]}$$

Aus den Definitionen ergibt sich $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6 = 1$. Ferner ist $K_5 = K_6/K_4$.

Die Geschwindigkeitskonstanten



Folgende generelle Annahmen, die durch halbquantitative Vorversuche bestätigt worden sind, liegen der Bestimmung der zu dem Schema gehörigen Konstanten zu Grunde.

1. Die Reaktionen $R \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} G_1 \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} G_2$ sowie $F_3 \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} F_2 \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} F_1$ sind momentan. Die Reaktionen $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ und $R + H_2O \rightleftharpoons F_2$ (einschliesslich $R + OH^- \rightleftharpoons F_3$) sind aber Zeitreaktionen, die wenigstens in gewissen pH-Gebieten * mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen. Der Unterschied ist im vorangehenden Schema durch ausgezogene bzw. gestrichelte Reaktionspfeile angedeutet.

2. Die Anhydridformen R, G_1 und G_2 sind farbig, die Karbinolformen F_1 , F_2 und F_3 dagegen farblos.

3. Eine Lösung der Farbstoffe in wasserfreiem Aceton enthält nicht die farblosen Karbinolformen F_1 , F_2 und F_3 .

Es wird auf diese Annahmen hier nicht näher eingegangen; es soll aber kurz darauf hingewiesen werden, dass die gute optische Beständigkeit und Reproduzierbarkeit von Lösungen des Farbstoffes in Aceton die Annahme 3 fast völlig begründet.

Von diesen Annahmen her kann man das Gleichgewichtssystem durch Messungen von zusammengehörigen Werten der Lichtabsorption und Wasserstoffionenkonzentration aufklären, da der molekulare Extinktionskoeffizient einer Lösung des Farbstoffes beim Gleichgewicht — bzw. bei der Zeit $t = 0$ (Moment des Mischens) — immer eine eindeutige Funktion der Wasserstoffionenkonzentration ist. In einigen Fällen ist es dabei möglich, die von Cigén³ abgeleiteten Formeln bei den Malachitgrünfarbstoffen zur Berechnung zu verwenden.

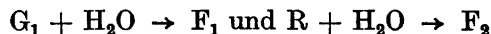
Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten, die im Gegensatz zum Verhalten der Malachitgrünfarbstoffe³ von der Wasserstoffionen- (bzw. Hydroxylionen-)konzentration abhängig sind, misst man bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen die Geschwindigkeit mit welcher sich ein frisch bereitetes Gemisch von 1–2 ml einer Acetonstammlösung des Farbstoffes mit einem geeigneten wässrigen Puffer (99–98 ml) durch teilweise Umlagerung in die farblosen Formen aufhellt.

* pH bedeutet in dieser Arbeit immer $-\log[H^+]$.

ABLEITUNG VON FORMELN

I. Berechnungen der Anfangsextinktionen. Bestimmung von K_1

Beim Mischen einer Pufferlösung mit einer Stammlösung des Farbstoffes in Aceton stellt sich das Gleichgewicht $R + H^+ \rightleftharpoons G_1$ momentan ein. Die Mischung wird allmählich durch die Reaktionen



aufgehellt. Die Aufhellung, die ohne Änderung des Farbtons stattfindet, wird durch Messung der Lichtextinktion E der Lösung verfolgt. $\log(E - E_\infty)$, als Funktion der Zeit (t) aufgetragen, ergibt eine Gerade. Extrapolation auf $t = 0$ gibt E_0 , welches die Lichtextinktion im Augenblick des Mischens ist. Bei $t = 0$ liegt der Farbstoff nur als G_1 und R vor*. E wird bei einer Wellenlänge gemessen, wo nur R absorbiert. Also gilt

$$K_1 = \frac{[G_1]}{[H^+] \cdot [R]} ; E_0 = E_R \cdot \frac{[R]}{C}$$

wo die Gesamtkonzentration des Farbstoffes $C = [R] + [G_1]$ ist und E_R = die Extinktion für eine Lösung, in der $[R] = C$ ist (bei unveränderter Schichtdicke). Man bekommt

$$\frac{1}{E_0} = \frac{1}{E_R} + \frac{[K_1] \cdot [H^+]}{E_R} \quad (1)$$

Für eine Reihe von Lösungen mit verschiedenen, geeignet gewählten $[H^+]$ -Werten und mit gleicher Gesamtkonzentration des Farbstoffes werden bei gleicher Schichtdicke teils $[H^+]$, teils E_0 (durch Extrapolation wie oben erwähnt) bestimmt. $1/E_0$ wird als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen und gibt nach (1) eine Gerade; aus deren Schnittpunkt a_1 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_1 erhält man

$$E_R = 1/a_1 ; K_1 = b_1/a_1$$

II. Berechnungen aus den Gleichgewichtsextinktionen

Beim Mischen von einer Lösung des Farbstoffes in Aceton mit einer Pufferlösung erfolgt, wie oben erwähnt, eine Aufhellung. Nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, liegen in der Lösung die Formen G_1 , R , F_1 , F_2 und F_3 vor*.

A. Wenn $[H^+] \ll 1/K_1$ ist, kann $[G_1]$ vernachlässigt werden und man hat mit den Formen R , F_1 , F_2 und F_3 im Gleichgewicht zu rechnen. Wenn C die Gesamtkonzentration des Farbstoffes, E_∞ die Lichtextinktion für eine Lösung beim Gleichgewicht und E_R wie oben (I) definiert ist, gilt:

* G_2 tritt erst in sehr stark sauren Lösungen auf.

$$E_{\infty} = E_R \cdot \frac{[R]}{C}; C = [R] + [F_1] + [F_2] + [F_3]$$

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [F_2]}{[F_1]}; K_4 = \frac{[H^+] \cdot [F_3]}{[F_2]}; K_6 = \frac{[R]}{[F_2]}$$

Aus diesen Relationen erhält man

$$E_{\infty} = E_R \cdot \frac{K_6}{1 + K_6 + [H^+]/K_3 + K_4/[H^+]} \quad (2)$$

1. *Bestimmung von K_3K_6 und K_6 .* Im allgemeinen kann man ein pH-Gebiet finden, wo (2) weiter vereinfacht werden kann, dadurch, dass $[H^+] \gg K_4$ wird. Dann wird $[F_3] \ll [F_1] + [F_2] + [R]$ und $K_4/[H^+]$ ist in Formel (2) zu vernachlässigen. Man bekommt

$$E_{\infty} = E_R \cdot \frac{K_6}{1 + K_6 + [H^+]/K_3}$$

welches umgeformt wird zu

$$\frac{1}{E_{\infty}} = \frac{1 + 1/K_6}{E_R} + \frac{1}{E_R \cdot K_3 K_6} \cdot [H^+] \quad (3)$$

Für eine Reihe von Lösungen werden $[H^+]$ und E_{∞} bei gleicher Schichtdicke und Gesamtkonzentration des Farbstoffes bestimmt. $1/E_{\infty}$ wird als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man bekommt nach (3) eine Gerade. Aus deren Schnittpunkt a_2 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_2 erhält man

$$K_6 = 1/(a_2 \cdot E_R - 1); K_3 K_6 = 1/b_2 \cdot E_R$$

Der E_R -Wert wurde bei Bestimmung von K_1 (siehe oben) erhalten. Er kann aber auch durch Messung der Aufhellungsgeschwindigkeit bei genügend kleiner $[H^+]$ ($[H^+] \ll 1/K_1$) erhalten werden. Extrapolation auf $t = 0$ gibt dann (bei evtl. grösserer $[H^+]$ nach Korrektur für vorhandenes G_1) E_R .

Anm. Aus praktischen Gründen mussten die Messungen sich auf ein Gebiet erstrecken, wo $[G_1]$ nicht ganz zu vernachlässigen ist. Da die Formeln (2) und (3) voraussetzen, dass $[G_1]$ vernachlässigt werden kann, soll man in diesen Fällen E_{∞} durch einen korrigierten Wert E'_{∞} ersetzen, wo $E'_{\infty} - E_{\infty} \approx E_{\infty} \cdot K_1 \cdot [H^+] \cdot E_{\infty}/E_R$ ist. Evtl. muss weiter korrigiert werden (siehe Anm. unten!).

2. *Bestimmung von $K_6/K_4 = K_5$ und K_6 .* Wenn

$$[H^+] \ll K_3, \text{ ist } [F_1] \ll [F_2] + [F_3] + [R] \text{ und } [H^+]/K_3$$

in Formel (2) zu vernachlässigen. Man bekommt

$$E_{\infty} = E_R \cdot \frac{K_6}{1 + K_6 + K_4/[H^+]}$$

welches umgeformt wird zu

$$\frac{[H^+]}{E_{\infty}} = \frac{1}{E_R \cdot K_5} + \frac{1 + 1/K_6}{E_R} \cdot [H^+] \quad (4)$$

Man bestimmt wie in 1. (siehe oben) die zusammengehörigen Werte von $[H^+]$ und E_∞ . $[H^+]/E_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen, gibt nach (4) eine Gerade; aus deren Schnittpunkt a_3 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_3 erhält man (mit bekanntem E_R)

$$K_5 = 1/a_3 \cdot E_R; K_6 = 1/(b_3 \cdot E_R - 1)$$

Nachdem K_6 nach 1. und 2. bestimmt worden ist, werden K_3 und K_4 aus den Relationen $K_3 K_6 = 1/b_2 \cdot E_R$ bzw. $K_6/K_4 = K_5 = 1/a_3 \cdot E_R$ berechnet.

Anm. Nachdem K_3 , K_4 und K_6 bestimmt worden sind, wird untersucht, ob die ausgeführten Näherungen (Vernachlässigung von $[F_3]$ in 1. und $[F_1]$ in 2.) erlaubt waren. Im allgemeinen ist dies bei den kleinsten (bzw. grössten) Werten von $[H^+]$ in den Messserien nicht ganz der Fall. Man wiederholt deshalb die Berechnungen, nachdem die Werte von E'_∞ bzw. E_∞ durch die korrigierten Werte E''_∞ bzw. E'''_∞ ersetzt worden sind. Diese sind mit Hilfe von den in der ersten Stufe berechneten Werten von K_3 , K_4 und K_6 in entsprechender Weise wie oben (1. Anm.) erhalten. Man bekommt:

$$E''_\infty - E'_\infty \approx (E_\infty \cdot K_4/K_6 \cdot [H^+]) \cdot (E_\infty/E_R) \text{ und } E'''_\infty - E_\infty \approx (E_\infty \cdot [H^+]/K_3 \cdot K_6) \cdot (E_\infty/E_R).$$

Die Korrekturen unter 1. und 2. betragen in den vorliegenden Fällen nur einige Prozent in E_∞ .

3. *Bestimmung des Maximums für E_∞ .* Die Formel (2) definiert E_∞ als Funktion von $[H^+]$. Die Ableitung dieser Funktion nach $[H^+]$ hat die Nullstelle $[H^+] = \sqrt{K_3 \cdot K_4}$. Die Nullstelle entspricht dem Maximum bei E_∞ . Man bekommt

$$\frac{(E_\infty)_{\max}}{E_R} = \frac{K_6}{1 + K_6 + 2 \cdot \sqrt{K_4/K_3}} \quad (5)$$

Dadurch, dass man für die gleiche Gesamtkonzentration, Schichtdicke und Wellenlänge wie früher E_∞ als Funktion vom pH in der Nähe des Maximums aufträgt, kann $(E_\infty)_{\max}$ graphisch ermittelt werden. Da E_R bekannt ist, kann das linke Glied in (5) getrennt berechnet werden, wobei der erhaltene Wert mit dem Wert übereinstimmen soll, welchen man vom rechten Glied in (5) nach Einsetzen der berechneten Werte von K_3 , K_4 und K_6 erhält. Das rechte Glied in (5) ist jedoch in den vorliegenden Fällen verhältnismässig unempfindlich gegen Veränderungen in den Konstanten K_3 und K_4 , weshalb oben erwähntes Verfahren als Kontrolle von begrenztem Wert ist.

B. *Bestimmung von K_2 .* In einem Gebiet, in dem $[H^+]$ grösser ist als in A und in dem es als sicher gilt, dass $[H^+] \gg K_4$ ist, kann $[F_3]$ vernachlässigt werden, und man hat beim Gleichgewicht die Formen R, G_1 , F_1 und F_2 . Es gilt:

$$K_2 = \frac{[F_1]}{[G_1]}; K_6 = \frac{[R]}{[F_2]}; K_1 = \frac{[G_1]}{[H^+] \cdot [R]}$$

$$E_\infty = E_R \cdot \frac{[R]^*}{C}; C = [R] + [G_1] + [F_1] + [F_2]$$

* Die Messungen finden bei einer Wellenlänge statt, wo nur R absorbiert.

Vereinfachung ergibt

$$K_2 = \frac{E_R - E_\infty(1 + K_1 \cdot [H^+] + 1/K_6)}{E_\infty \cdot K_1 \cdot [H^+]} \quad (6)$$

Nach Messung der zusammengehörigen Werte von $[H^+]$ und E_∞ wird K_2 aus (6) mit dem entsprechenden Wert von E_R und den oben bestimmten Werten von K_1 und K_6 eingesetzt, berechnet.

Schliesslich wird kontrolliert, dass, den Definitionen gemäss, $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6 = 1$ ist.

C. Die Form G_2 bildet sich in stark sauren Lösungen, wobei man beim Gleichgewicht, das sich momentan einstellt, die Formen F_1 , G_1 und G_2 hat. Da indessen G_2 erst dann nachzuweisen ist, wenn $[H^+] > 5$ bzw. 2 M ist, sind auf diesem Gebiet nur qualitative Versuche im Reagenzglas ausgeführt worden. K_7 ist also nicht bestimmt worden.

III. Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten

Beim Mischen von einer Stammlösung des Farbstoffes in Aceton mit einer Pufferlösung hellt sich die resultierende Lösung wegen der zwei Zeitreaktionen $G_1 + H_2O \rightarrow F_1$ und $R + H_2O \rightarrow F_2$ auf. Durch Messen der Lichtextinktion E als Funktion der Zeit t kann die Konstante k für die Reaktions-(Aufhellungs-)geschwindigkeit aus der Formel wie folgt ^{3,4} bestimmt werden.

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{E_0 - E_\infty}{E - E_\infty} \quad (7)$$

Ferner gilt:

$$k = \frac{k_2 \cdot [H^+]^2 + k_4 \cdot K_3 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_3 \cdot [H^+] + K_3 \cdot K_4} + \frac{k_1 \cdot K_1 \cdot [H^+] + k_3}{1 + K_1 \cdot [H^+]} \quad (8)$$

Bei der Ableitung von (7) und (8) geht man von der Differentialgleichung für die Aufhellung, nämlich

$$-\frac{d}{dt} ([R] + [G_1]) = k_1 \cdot [G_1] - k_2 \cdot [F_1] + k_3 \cdot [R] - k_4 \cdot [F_2],$$

ferner von den im System geltenden Gleichgewichtsgleichungen und dem generellen Ausdruck $E = E_R \cdot [R]/C + E_{G_1} \cdot [G_1]/C$ aus, indem E_{G_1} auf entsprechende Weise wie E_R (I. oben) definiert wird.

k ist über einem pH-Gebiet von insgesamt 8–9 Einheiten experimentell bestimmt worden*. In dem Gebiet, wo $[R] \geq [G_1]$ ist, wird E im Absorptionsmaximum von R, bei geringerem pH im Absorptionsmaximum von G_1 gemessen.

A. Bestimmung von k_1 und k_2 . In Lösungen, die so sauer sind, dass die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ dominierend wird und folglich keine Rücksicht auf die Reaktion $R + H_2O \rightleftharpoons F_2$ genommen werden muss, geht Formel (8) in

$$\text{über.} \quad k = k_1 \cdot \frac{K_1 \cdot [H^+]}{1 + K_1 \cdot [H^+]} + k_2 \quad (9)$$

* $\log(E - E_\infty)$ wird als Funktion von t aufgetragen.

Da $k_2 = k_1 \cdot 1/K_2$ ist, kann man aus (9) k_1 berechnen, durch Einsetzen dieser Relation und durch Einsetzen von zusammengehörigen Werten von k und $[H^+]$, die experimentell bestimmt werden. Man findet dann dass k_1 linear mit $[H^+]$ gemäss der Formel

$$k_1 = k_1^0 + k_1' \cdot [H^+] \quad (10)$$

ansteigt.

Die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ wird folglich durch die H^+ -Ionen katalysiert. Ferner findet man, dass k_1^0 sicher von Null verschieden ist. k_2 erhält man aus der Relation $k_2 = k_1 \cdot 1/K_2$.

B. Bestimmung von k_3 und k_4 . Bei höherem pH-Wert, wo die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ nicht länger in erwähnenswertem Grad auf k einwirkt, geht Formel (8) in

$$k = k_4 \cdot \frac{K_3 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_3[H^+] + K_3 \cdot K_4} + k_3 \quad (11)$$

über.

Wenn weiter $[H^+] \ll K_3$ ist ($[F_1]$ kann vernachlässigt werden), bekommt man

$$k = k_4 \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K_4} + k_3 \quad (12)$$

Aus Formel (12) kann k_3 durch Einsetzen von zusammengehörigen (experimentell bestimmten) Werten von k und $[H^+]$ und der Relation $k_4 = K_3 \cdot k_3$ berechnet werden. Unter Umständen wird diese Berechnung dadurch erleichtert, dass der erste Ausdruck des rechten Gliedes von (12) zu vernachlässigen $k = k_3$ ist.

Man findet, dass k_3 , das wächst, wenn $[H^+]$ abnimmt, mit der folgenden Formel wiedergegeben werden kann:

$$k_3 = k_3^0 + k_3' \cdot [OH^-] \quad (13) *$$

Die Reaktion $R + H_2O \rightleftharpoons F_2$ wird also von OH^- -Ionen katalysiert. Die Katalyse entspricht wahrscheinlich der Reaktion $R + OH^- \rightleftharpoons F_3$. Es soll doch bemerkt werden, dass k_3^0 nicht gleich Null ist. Man erhält k_4 aus der Relation $k_4 = K_3 \cdot k_3$.

C. k-Maximum. Wenn man auf dem Gebiet, wo Formel (11) gilt, annehmen kann, dass die OH^- -Ionenkatalyse zu vernachlässigen ist (d.h., dass $k_3 = k_3^0$ und $k_4 = k_4^0$ ist), kann man zeigen³, dass k das Maximum für $[H^+] = \sqrt{K_3 \cdot K_4}$ hat. Das Vorhandensein eines Maximums in k bei $[H^+] \approx \sqrt{K_3 K_4}$ ist in diesem Falle experimentell verifiziert worden.

D. Kontrolle. Nachdem sämtliche im Reaktionsschema eingehenden Protolysen-, Hydrations- und Geschwindigkeitskonstanten bestimmt worden sind, kann man mit Hilfe von Formel (8) die Aufhellungsgeschwindigkeit bei einem beliebigen $[H^+]$ -Wert errechnen. Der errechnete Wert muss dann mit dem experimentell gefundenen übereinstimmen.

* $[OH^-]$ erhält man aus $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$. K_w wird separat bestimmt.

ALLGEMEINES ÜBER DEN EXPERIMENTELLEN TEIL

Es wurden Stammlösungen des Farbstoffes in wasserfreiem Aceton mit einer Farbstoffkonzentration von $(1/3-1) \times 10^{-4}$ M bereit. Bei der Bereitung der Messlösungen wurden 1,050 ml Farbstoffstammlösung mit 49,0 ml Pufferlösung gemischt, oder — wenn die halbe Farbstoffkonzentration erwünscht war — 98,0 ml Pufferlösung und 1,050 ml Aceton. Die Mischung wurde in einem Kolben aus Pyrex- oder Jenaer Glas vorgenommen. Das Lösungsmittel in den Messlösungen hatte durchgehend die Zusammensetzung 98 % Wasser + 2 % Aceton. Die Gesamtionenstärke der Pufferlösungen wurde durch Zusatz von Natriumchlorid so gewählt, dass sie in den Messlösungen stets 0,50 M betrug. Der Beitrag von Natriumchlorid zur Gesamtionenstärke war fast immer mindestens 80 %. Man kann deshalb die Aktivitätskoeffizienten als konstant betrachten. Die bestimmten Gleichgewichtskonstanten sind also die sog. Konzentrationskonstanten bei der Ionenstärke 0,50 M.

Um reproduzierbare und definierte Mengen der Farbstoffstammlösung zu erhalten, wurde bei Bereitung der Messlösungen die Stammlösung stets mit einer 1 ml-Injektionspritze aus Pyrex-Glas hinzugefügt. Beim Leeren der Spritze wurde ihre Kapillare etwa in die Mitte der Pufferlösung gebracht. Das Leeren dauerte 5–10 Sek. Auf diese Weise erhielt man schon von Anfang an eine gute Durchmischung, ohne den Kolben stark schütteln zu müssen. Die Spritze war mit besonderen, aussen angebrachten Vorrichtungen aus Metall versehen, die eine Volumengenauigkeit von 0,1 % gaben, was durch Auswägen mit Wasser kontrolliert wurde.

Für die Messungen der Lichtextinktion wurde ein Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, benutzt. Als Küvetten dienten verschiedene Paare Quarz- und Glasküvetten mit Schliffstopfen. Von jedem Paar diente eine, mit dest. Wasser gefüllt, stets als Nullreferenz. Im Gebiet $\text{pH} > 2,7$ wurde die Wasserstoffionkonzentration potentiometrisch bestimmt. Als Vergleichslösung wurde eine Lösung von der Zusammensetzung 0,480 M NaCl + 0,020 M HCl und als Trennlösung gesättigte KCl-Lösung verwendet. Die Elektroden waren blanke Platinbleche und Chinhydrone für $\text{pH} \leq 8$ und Platinwasserstoffgaselektroden für $\text{pH} > 8$. Meistens wurde die Wasserstoffionenkonzentration in den Endmesslösungen gemessen. Im Gebiet $\text{pH} < 2,7$ wurde die Wasserstoffionenkonzentration durch Zusatz von bestimmten Mengen HCl definiert. $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ wurde für sich bei der Ionenstärke 0,50 M durch Messung von $[\text{H}^+]$ in einer Lösung der Zusammensetzung 0,480 M NaCl + 0,020 M NaOH bestimmt. $K_w = 1,22 \times 10^{-14}$.

Bei Messungen über die kinetischen Verläufe wurde die Zeit, t , gleich Null in dem Moment gesetzt, wo die Injektionspritze zur Hälfte geleert war. Sobald die Messlösung gemischt war, wurde dann eine Küvette gefüllt und in die Beckman-Apparatur gesetzt. Darauf wurde die Aufhellung durch Messung der Extinktion E (bei einer angemessen gewählten Wellenlänge) als Funktion von t verfolgt.

Die ausserordentlich kleine Konzentration des Farbstoffes ($3,5 \times 10^{-7}$ M) in gewissen Messreihen ist dadurch notwendigerweise bedingt, dass die Form G_1 sehr schwer löslich ist. Schon bei der doppelten Konzentration ($7,0 \times 10^{-7}$ M) erhielt man in sauren Lösungen ($\text{pH} < 3,0$) bei Messungen über die Geschwindigkeit der Reaktion $G_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons F_1$ Abweichungen vom linearen Verlauf der t -Funktion $\log(E - E_\infty)$. Die Abweichungen, die kleineren Geschwindigkeiten entsprachen, waren regelmässig nur im Anfang des kinetischen Verlaufes vorhanden. Nach ein paar Minuten nahm die Funktion einen geradlinigen Verlauf an. Die Neigung der Linie war jedoch um ein Geringes zu klein. Diese Beobachtungen lassen sich völlig dadurch erklären, dass der Farbstoff, wenn er aus der Injektionspritze in die Lösung gelangt, wegen lokaler Überschüsse teilweise kristallisiert, um dann wieder bei vollständiger Mischung allmählich aufgelöst zu werden.

Obwohl die ersten Ablesungen der Totalextinktion wegen der kleinen Farbstoffkonzentration nur von einer ungefähren Grösse von 0,050 waren, war eine Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 5 % möglich. Die Totalextinktionen in diesem Gebiet liegen keinen anderen Berechnungen zugrunde.

Die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes ist durch separate Messungen bei konstanter Extinktion und veränderlicher Konzentration und optischer Länge bestätigt.

Sämtliche untersuchten Reaktionen sind im vorliegenden pH-Gebiet völlig reversibel. Bei längerer Aufbewahrung in Lösungen mit $\text{pH} > 10$ scheinen doch irreversible Reaktio-

nen einzutreten. Die Messungen wurden bei 20°C ausgeführt. Besondere Anordnungen zur Gewinnung einer guten Temperaturkonstanz sind von Cigén⁸ beschrieben worden. Vor Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Lösungen im Thermostaten bei 20°C aufbewahrt. Die Wartezeit beim Messen von E_{∞} war in der Regel 9–10 Halbwertzeiten.

Den Versuchsserien, die den Berechnungen der verschiedenen Konstanten zugrunde lagen, waren systematische, halbquantitative Versuche im Reagenzglas vorangegangen, wodurch die geeignetsten Bedingungen für die endgültigen Versuchsserien ermittelt wurden.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind durchgehend mit Brigg'schen Logarithmen berechnet worden und enthalten also die Grösse $^{10}\log e$.

Die verwendeten Chemikalien waren pro-analysi-Produkte von Baker oder Merck.

Messfehler. Durch Untersuchung der Reproduzierbarkeit an verschiedenen Stellen in den Messungen und durch Schätzung der Messfehler, zufälliger sowohl als auch eventuell systematischer, ist versucht worden, ein Urteil über die Genauigkeit der Resultate zu gewinnen. Die bestimmten Konstanten sind demzufolge so angegeben worden, dass die Unsicherheit normalerweise 2–5 Einheiten in der letzten Ziffer beträgt. Bei evtl. grösserer Unsicherheit wurde die Ziffer in Klammern gesetzt.

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

I. 3, 3', 5, 5'-Tetrabrombenzaurin

Präparat: Tetrabrombenzaurin wurde durch Bromierung von Benzaurin* hergestellt¹², und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Nitrobenzol bis zu extinktiometrischer Konstanz gereinigt. (Gefunden: Br 54,35; 54,11. Ber. für $C_{19}H_{10}O_2Br_4$: Br 54,20).

Als *Puffersubstanzen* wurden Dinatriumhydrogenphosphat-Natriumhydroxyd, Borsäure-Natriumhydroxyd, Natriumdihydrogenphosphat-Dinatriumhydrogenphosphat, Essigsäure-Natriumacetat, Citronensäure-Natriumhydroxyd in folgenden ungefähren pH-Gebieten verwendet: 9,9–10,9; 8,1–9,9; 6,2–7,9; 3,6–6,2; 2,7–3,3. Für $pH < 2,7$ wurde $[H^+]$ durch Zusatz einer bestimmten Menge Salzsäure definiert.

Lichtabsorptionskurven. Fig. 1 stellt die Absorptionskurven vom blauen Ion R und vom gelben Molekül G_1 (den molekularen Lichtextinktionskoeffizienten ϵ als Funktion der Wellenlänge λ in $m\mu$) dar. Die Kurve für R wurde durch Messung der Gleichgewichtsextinktion (E_{∞}) bei 10 cm Schichtdicke (d) in einer Lösung, in der der pH-Wert 6,32 betrug und die Gesamtkonzentration C des Farbstoffes $2,10 \times 10^{-6}$ M war, aufgenommen. ϵ wurde aus $E_R = \epsilon \times 10 \times 2,1 \times 10^{-6}$ berechnet und E_R aus E_{∞} aus Formel (2). Weiter fand man $(\epsilon_R)_{\max} = 7,7 \times 10^4$ für $\lambda \approx 580$ $m\mu$.

Die Kurve für G_1 wurde in Lösungen (Acetatpuffer) mit $pH = 3,085$ aufgenommen, $C = 1,07 \times 10^{-6}$ M und $d = 10$ cm. Da G_1 bei Gleichgewicht nur in sehr kleiner Konzentration vorhanden ist (K_2 ist gross), wurden sämtliche (sieben) Punkte auf der Kurve durch Messung der Aufhellungsgeschwindigkeit und durch Extrapolation auf die Zeit Null erhalten. Aus dem so erhaltenen E_0 wurde ϵ_0 aus $E_0 = \epsilon_0 \times 10 \times 1,07 \times 10^{-6}$ berechnet und ϵ_{G_1} aus

$$\epsilon_0 = \frac{[H^+]}{[H^+] + 1/K_1} \cdot \epsilon_{G_1} + \frac{1/K_1}{[H^+] + 1/K_1} \cdot \epsilon_R$$

Es ging hervor, dass $(\epsilon_{G_1})_{\max} = 2,7 \times 10^4$ für $\lambda \approx 450$ $m\mu$ war.

* Benzaurin wurde nach Döbner¹⁰ hergestellt.

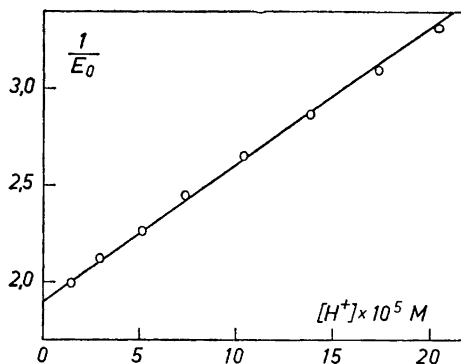
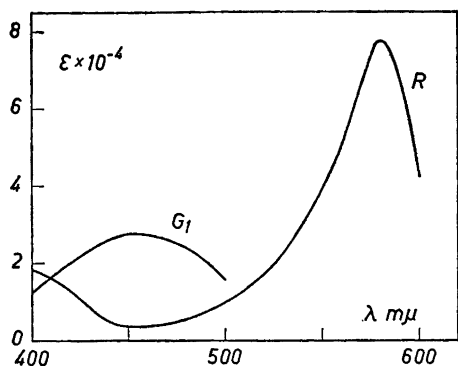


Fig. 1. Tetrabrom-benzaurin. Lichtabsorptionskurven. R ist das blaue Ion [(OBr₂C₆H₂)₂C(C₆H₅)]⁻; G₁ ist das gelbe Molekül (HOBr₂C₆H₂)C(C₆H₅)(C₆H₂Br₂O).

Fig. 2. Tetrabrom-benzaurin. 1/E₀ als Funktion von [H⁺] für die Bestimmung von K₁ (und E_R). λ = 580 mμ, d = 10 cm und C = 7,0 × 10⁻⁷ M

Bestimmung von K₁ aus Formel (1). Aus einer Serie von Acetatpuffern (3,6 < pH < 4,8) wurden durch Mischung von 98 ml Puffer mit 1 ml Aceton und 1 ml einer Stammlösung des Farbstoffes in Aceton Messlösungen bereitet. Die Aufhellung wurde bei der Wellenlänge 580 mμ extinktiometrisch verfolgt und E₀ durch Extrapolation berechnet. Die Messungen fanden bei 10 cm Schichtdicke (d) statt. Die Gesamtkonzentration C des Farbstoffes war 7,0 × 10⁻⁷ M. Fig. 2 gibt 1/E₀ als Funktion von [H⁺] wieder.

Resultat: E_R = 0,526 ; K₁ = 3,7(3) × 10³.

In einer Serie, wo C 50,0 % grösser war (1,05 × 10⁻⁶ M), erhielt man: E_R = 0,792 ; K₁ = 3,9(7) × 10³.

Mittelwerte: K₁ = 3,8(5) × 10³, 1/K₁ = 2,6(0) × 10⁻⁴.

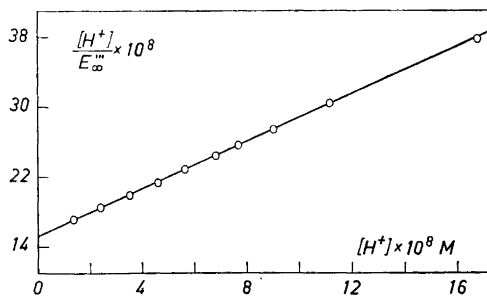
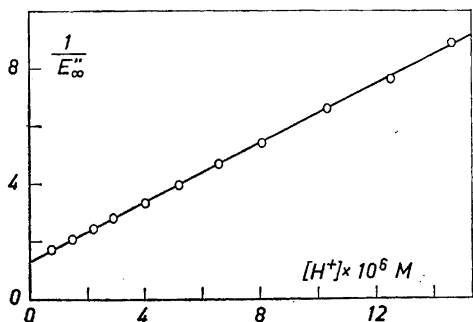


Fig. 3. Tetrabrom-benzaurin. 1/E''_∞ als Funktion von [H⁺] für die Bestimmung von K₃K₆ und K₆. λ = 580 mμ, d = 10 cm und C = 2,12 × 10⁻⁶ M

Fig. 4. Tetrabrom-benzaurin. [H⁺]/E'''_∞ als Funktion von [H⁺] für die Bestimmung von K₅ und K₆. λ = 580 mμ, d = 10 cm und C = 2,12 × 10⁻⁶ M

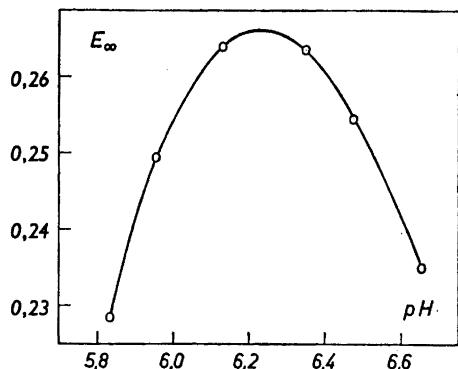


Fig. 5. Tetrabrom-benzaurin. E_{∞} als Funktion von pH für die graphische Bestimmung von $(E_{\infty})_{\max}$. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($E_{\infty})_{\max} = 0,266$.

Bestimmung von K_3K_6 und K_6 aus Formel (3). Im Gebiet $4,8 < \text{pH} < 6,1$ wurden Messlösungen durch Zusatz von 2 ml Acetonstammlösung* des Farbstoffes zu 98 ml eines geeigneten Acetatpuffers bereitete; in den Messlösungen war $C = 2,12 \times 10^{-6} \text{ M}$. Nachdem Gleichgewicht eingetreten war, wurde die Extinktion (E_{∞}) bei 10 cm Schichtdicke und der Wellenlänge $580 \text{ m}\mu$ gemessen. Fig. 3 beschreibt $1/E_{\infty}$ als Funktion von $[\text{H}^+]$. Das entsprechende E_R wurde bei $5,6 < \text{pH} < 6,2$ durch Messung der Aufhellungsgeschwindigkeit und durch Extrapolation auf die Zeit Null bestimmt. Nach Korrektur für G_1 erhielt man aus sechs Versuchen bei $d = 10 \text{ cm}$ und mit $C = 1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$ (50,0 % des Obenerwähnten) im Durchschnitt $1/2 \cdot E_R = 0,810 (\pm 0,002)$.

Resultat: $K_6 = 0,88$; $K_3K_6 = 1,21 \times 10^{-6}$.
Bei Reproduzierung wurde

$$K_6 = 0,89; K_3K_6 = 1,22 \times 10^{-6}$$

erhalten.

Bestimmung von $K_5 = K_6/K_4$ und K_6 aus Formel (4) im Gebiet $6,8 < \text{pH} < 7,9$. Die Versuche wurden mit derselben Stammlösung bei derselben Wellenlänge und mit gleichem C , d (und E_R) wie bei der bereits erwähnten Bestimmung von K_3K_6 und K_6 ausgeführt. Als Puffer dienten NaH_2PO_4 — Na_2HPO_4 -Lösungen. Fig. 4 gibt $[\text{H}^+]/E_{\infty}$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ wieder.

Resultat: $K_5 = 4,06 \times 10^6$; $K_6 = 0,84(5)$.

Die Reproduzierung der Serie führte zu denselben Ergebnissen.

Aus den obenstehenden Resultaten wurden

$$K_6 = 0,86(5); K_3 = 1,40 \times 10^{-6}; K_4 = 2,1(3) \times 10^{-7} \text{ erhalten.}$$

Bestimmung von $(E_{\infty})_{\max}$. Im Intervall $5,8 < \text{pH} < 6,7$, wo E_{∞} Formel (2) folgt, hatte E_{∞} sein Maximum. Fig. 5 gibt E_{∞} bei $580 \text{ m}\mu$ als Funktion vom pH-Wert in diesem Gebiet wieder. E_{∞} wurde in sechs verschiedenen Lösungen gemessen, die für $\text{pH} < 6,2$ aus Acetatpuffern und für $\text{pH} > 6,2$ aus Phosphatpuffern bereitete waren, bei $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$. Unter diesen

* nicht identisch mit der Stammlösung bei der Bestimmung von K_1 .

Tabelle 1. Tetrabrom-benzaurin. Messungen bei 580 m μ zur Bestimmung von K_3 ; $d = 10$ cm; $C = 2,12 \times 10^{-6}$ M

[H ⁺] $\times 10^5$ M	2,96	1,46(0)	1,25(5)	1,03(5)	0,80(8)
E_{∞}	0,062	0,115	0,130	0,151	0,184
K_3	211	211	211	213	212

Bedingungen wurde oben E_R zu 0,810 bestimmt. Aus der Kurve in Fig. 5 wurde $(E_{\infty})_{\max} = 0,266$ bei $\text{pH} \approx 6,24$ ($\approx -\log \sqrt{K_3 K_4}$) erhalten. Die beiden Glieder der Formel (2) wurden zu

$$\frac{(E_{\infty})_{\max}}{E_R} = 0,328 ; \quad \frac{K_6}{1 + K_6 + 2\sqrt{K_4/K_3}} = 0,327$$

berechnet.

Bestimmung von K_2 . Im Gebiet $4,5 < \text{pH} < 5,1$ konnte K_2 aus Formel (6) berechnet werden. Die Messlösungen wurden wie früher aus Acetatpuffern und Farbstoffstammlösung bereitet und die Extinktionen (E_{∞}) beim Gleichgewicht bei der Wellenlänge 580 m μ gemessen. Ferner war $d = 10$ cm, $C = 2,12 \times 10^{-6}$ M und $E_R = 1,620$. Für K_1 und K_6 wurden die oben erhaltenen Werte verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Als Mittelwert wurde $K_2 = 212$ erhalten.

Die oben erhaltenen Konstanten ergeben das Produkt $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6 = 0,99$.

Die Form G_2 : Zu etwa 20 ml von teils einer Serie HCl-Lösungen, teils einer Serie HClO₄-Lösungen, mit der Säurestärke variierend zwischen 6 und 12 M, wurde 1/2 ml Farbstoffstammlösung zugesetzt. Die Lösungen der beiden Serien nahmen eine beständige rotgelbe Farbe der Form G_2 an. Die Farbe war stärker bei grösserer Säurestärke und, was den Farbton anbetrifft, deutlich unterschiedlich von der Farbe bei G_1 .

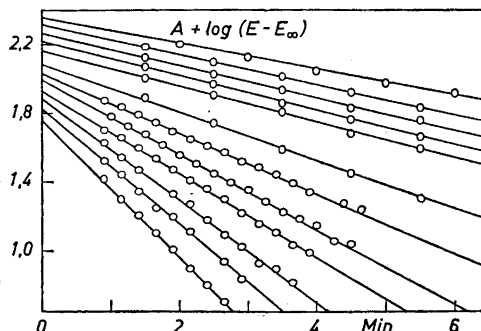


Fig. 6. Tetrabrom-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450$ m μ , $d = 10$ cm und $C = 3,50 \times 10^{-7}$ M. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A	3,55	3,48	3,43	3,35	3,30	3,20
pH	3,10	3,05	3,00	2,95	2,85	2,80
	3,235	3,100	3,030	2,960	2,884	2,610
	2,485	2,388	2,274	2,184	2,087	2,008

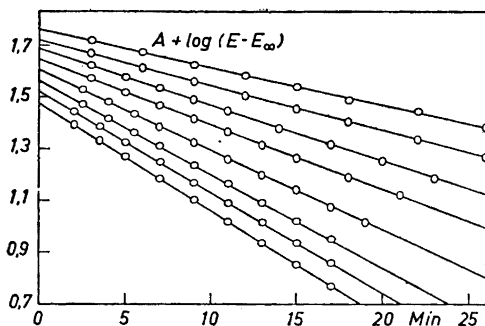


Fig. 7. Tetrabrom-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 7,0 \times 10^{-7} \text{ M}$. Von oben nach unten gelten:

A	2,10	2,07	2,06	2,05	2,04	2,03
	2,02	2,00				
pH	4,832	4,531	4,289	4,132	3,983	3,859
	3,761	3,691				

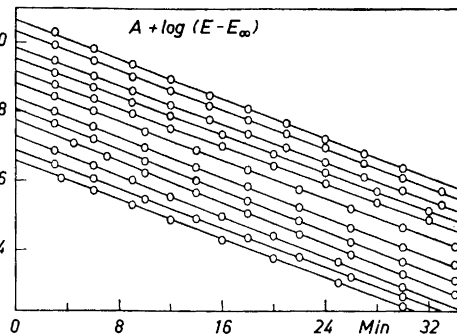


Fig. 8. Tetrabrom-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$. Von oben nach unten gelten:

A	2,23	2,20	2,16	2,14	2,12	2,10
	2,08	2,06	2,04	2,00	1,95	1,90
pH	4,909	5,099	5,181	5,393	5,531	5,653
	5,834	5,955	6,131	6,325	6,476	6,627

Messungen der Reaktions-(Aufhellungs-)Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde über das ganze in Frage kommende pH-Gebiet (2,0–10,9) für mehr als fünfzig verschiedene Lösungen bestimmt, welche aus 98 ml Puffer + 1 ml Aceton + 1 ml AcetonstammLösung des Farbstoffes bereitet waren. Die Messungen der Extinktionen (E) wurden durchgehend bei einer Schichtdicke von 10 cm gemacht. Die Wellenlänge war 580 $\text{m}\mu$ (R's

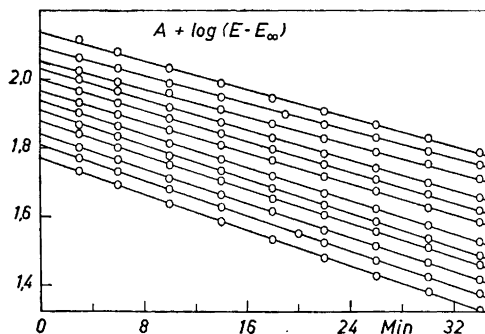


Fig. 9. Tetrabrom-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$. Von oben nach unten gelten:

A	2,25	2,20	2,17	2,15	2,13	2,11
	2,10	2,08	2,06	2,03	2,01	2,00
pH	9,01	8,58	8,175	7,860	7,618	7,454
	7,257	7,168	7,115	7,045	6,952	6,772

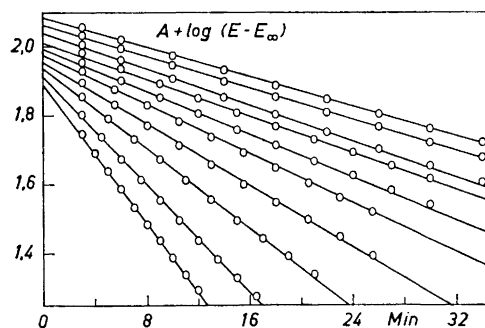


Fig. 10. Tetrabrom-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$. Von oben nach unten gelten:

A	2,19	2,17	2,15	2,13	2,11	2,09
	2,07	2,05	2,03	2,00		
pH	9,31	9,58(5)	9,83	9,88	10,03	10,21
	10,39	10,58	10,77(5)	10,89		

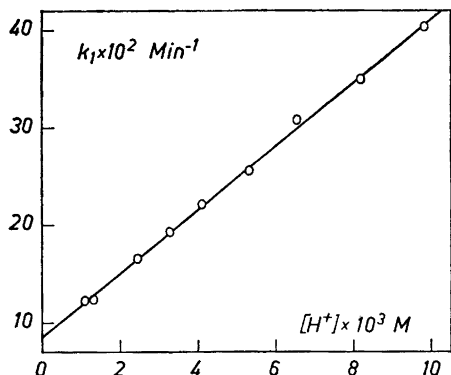


Fig. 11. Tetrabrom-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[H^+]$.

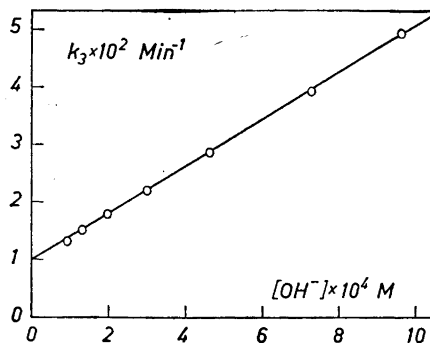


Fig. 12. Tetrabrom-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 als Funktion von $[OH^-]$.

Absorptionsmaximum) für $pH > 3,6$, $450 \text{ m}\mu$ (G_1 's Absorptionsmaximum) für $pH < 3,6$. C war $3,50 \times 10^{-7} \text{ M}$ für $pH < 3,6$, $7,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ für $3,6 < pH < 4,9$ und $1,06 \times 10^{-6} \text{ M}$ für $pH > 4,9$. Die Resultate sind graphisch in den Figuren 6–10 aufgeführt; Fig. 13 zeigt k 's Abhängigkeit vom pH-Wert.

Bestimmung von k_1 und k_2 . Im Gebiet $2,0 < pH < 3,0$ ist k_1 mit Hilfe der Formel (9) durch Einsetzen der Relation $k_2 = k_1 \cdot 1/K_2$ und zusammengehörigen Werten von $[H^+]$ und k berechnet worden. Fig. 11 zeigt, dass k_1 als Funktion von $[H^+]$ eine gerade Linie ist. Graphische Bestimmung gab als Resultat: $k_1^0 = 8,6 \times 10^{-2}$; $k_1' = 32,5$. Man erhält also $k_1 = 8,6 \times 10^{-2} + 32 \cdot [H^+]$; $k_2 = 4,1 \times 10^{-4} + 0,15 \cdot [H^+]$ (Min^{-1}); $[H^+]$ in Mol/l.

Bestimmung von k_3 und k_4 . Im Gebiet $pH > 9,8$ geht Formel (12) in $k = k_3$ über. Es geht aus Fig. 10 hervor, dass k_3 mit dem pH-Wert wächst. Fig. 12 zeigt, dass k_3 als Funktion von $[OH^-]$ eine Gerade ist. Durch graphische Bestimmung wurde das Resultat $k_3^0 = 1,00 \times 10^{-2}$, $k_3' = 40,8$ erhalten. Man bekommt also: $k_3 = 1,00 \times 10^{-2} + 41 \cdot [OH^-]$, $k_4 = 0,86 \times 10^{-2} + 35 \cdot [OH^-]$ (Min^{-1}); $[OH^-]$ in Mol/l.

k als Funktion von pH. In Fig. 13 sind die experimentell bestimmten Werte von k im ganzen untersuchten pH-Gebiet eingetragen. Aus Formel (8) ist ferner k bei verschiedenen pH-Werten, durch Einsetzen der experimentell bestimmten Werte der in die Formel eingehenden Konstanten, berechnet worden. Die Berechnungen sind nur bei den pH-Werten ausgeführt worden, wo das Verfahren wirkliche Kontrolle bedeutet. Die extrem sauren bzw. alkalischen Gebiete, die bei den früheren experimentellen Bestimmungen von k_1 und k_2 bzw. k_3 und k_4 verwendet wurden, sind demnach nicht berücksichtigt worden. Der ausgezogenen Kurve liegen diese Berechnungen zu Grunde. Man findet gute Übereinstimmung, bei $pH < 5$ jedoch einige Diskrepanz zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten. Die nach (8) berechneten Werte von k sind bei $pH < 5$ von K_1 stark abhängig, daher ist es möglich, dass die Diskrepanz nur auf einen geringeren Fehler in K_1 zurückzuführen ist.

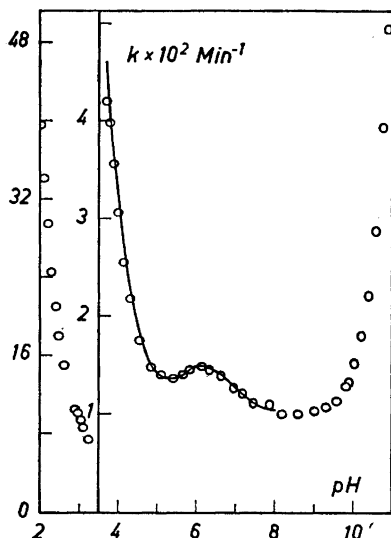


Fig. 13. Tetrabrom-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von pH. Die experimentellen Werte sind O. Die ausgezogene Kurve ist aus Formel (8) berechnet.

Aus der Kurve und den experimentellen Werten geht hervor, dass k sein Maximum bei $\text{pH} \approx 6,2$ ($\approx -\log \sqrt{K_3 K_4}$) hat; im grossen und ganzen mit der Lage für $(E_{\infty})_{\text{max}}$ übereinstimmend.

II. 3, 3'-Dibrom-5, 5'-dimethyl-benzaurin

Präparat: Dibrom-dimethyl-benzaurin wurde durch Bromierung von Dimethyl-benzaurin^{15,*} hergestellt und aus wasserhaltigem Eisessig zu extinktiometrischer Konstanz umkristallisiert. Das Endprodukt bestand aus kompakten Kristallen mit blauem metallischem Glanz. (Gefunden: C 54,67; H 3,41; O 7,23; Br 35,61. Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$: C 54,80; H 3,50; O 6,95; Br 34,73.) Um die evtl. Empfindlichkeit der Acetonstammlösungen gegen Spuren von Wasser herabzusetzen, wurden sie mit Triäthylamin versetzt, wobei die molekulare Konzentration von Triäthylamin der des Farbstoffes etwa entsprach. Die Hydratation ist nämlich bedeutend kleiner für das Gleichgewicht $\text{R} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}_2$ als für das Gleichgewicht $\text{G}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}_1$.

Puffersubstanzen: Dinatriumhydrogenphosphat-Natriumhydroxyd, Borsäure-Natriumhydroxyd, Natriumdihydrogenphosphat-Dinatriumhydrogenphosphat, Essigsäure-Natriumacetat in den pH-Gebieten 9,9–11,1; 7,9–9,8; 5,5–7,9; 3,4–4,6.

Lichtabsorptionskurven: Die Lichtabsorptionskurven der Formen G_1 (gelb) und R (blau) finden sich in Fig. 14 wieder, die den molekularen Lichtextinktionskoeffizienten ϵ als Funktion der Wellenlänge λ in μ darstellt. Die Aufnahme der R-Kurve wurde in einer Lösung mit $\text{pH} = 8,44$ und $C = 1,09 \times 10^{-6}$ M vorgenommen. Die G_1 -Kurve, die durch Extrapolationsverfahren er-

* Dimethyl-benzaurin wurde nach Schroeter¹⁶ hergestellt. S. auch Hansson und Nilsson¹⁷.

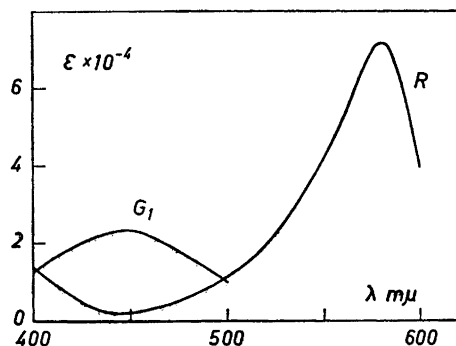


Fig. 14. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Lichtabsorptionskurven. R ist das blaue Ion $[(\text{OBrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]^-$; G_1 ist das gelbe Molekül $(\text{HOBrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{BrO})$

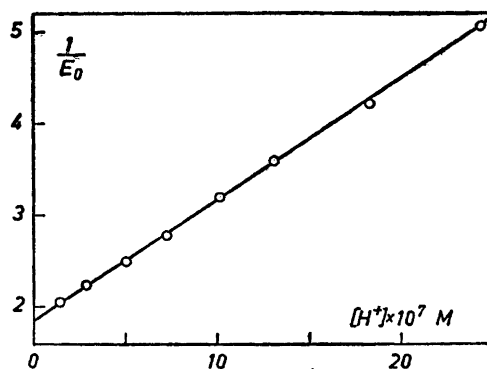


Fig. 15. Dibrom-dimethyl-benzaurin. $1/E_0$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ für die Bestimmung von K_1 (und E_R). $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 7,3 \times 10^{-7} \text{ M}$.

halten wurde, wurde bei $\text{pH} = 3,87$ und $C = 3,88 \times 10^{-7} \text{ M}$ aufgenommen. Die Schichtdicke betrug in beiden Fällen 10 cm . Die Berechnungen wurden auf dieselbe Weise wie für Tetrabrom-benzaurin ausgeführt. Die Daten für die Maxima betragen

für R: $(\epsilon_R)_{\text{max}} = 7,2 \times 10^4$ bei $\lambda \approx 580 \text{ m}\mu$
 für G_1 : $(\epsilon_{G_1})_{\text{max}} = 2,3(4) \times 10^4$ bei $\lambda \approx 450 \text{ m}\mu$.

Bestimmung von K_1 aus Formel (1) im Gebiet $5,6 < \text{pH} < 6,9$. Die Messlösungen wurden aus Phosphatpuffern (49 ml) und einer Stammlösung (1 ml) des Farbstoffes in Aceton bereitet. Die Extinktionsmessungen wurden wie bei Tetrabrom-benzaurin bei $580 \text{ m}\mu$ und 10 cm Schichtdicke ausgeführt. Fig. 15 gibt $1/E_0$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ in einer Serie wieder, in der $C = 7,3 \times 10^{-7} \text{ M}$ betrug.

Resultat: $E_R = 0,541$; $K_1 = 7,14 \times 10^5$.

In einer Serie, wo C $50,0 \%$ grösser war ($1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$), erhielt man: $E_R = 0,800$; $K_1 = 7,57 \times 10^5$.

Mittelwerte: $K_1 = 7,3(5) \times 10^5$; $1/K_1 = 1,36 \times 10^{-6}$.

Bestimmung von K_3K_6 und K_6 aus Formel (3) im Gebiet $6,8 < \text{pH} < 7,9$. Die Messlösungen wurden von 49 ml Phosphatpuffern + 1 ml Acetonstamm-lösung erhalten. Die Messungen wurden wie bei Tetrabrom-benzaurin ausgeführt; $\lambda = 580 \text{ m}\mu$; $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$, $d = 10 \text{ cm}$. Das entsprechende E_R wurde aus fünf Versuchen bei gleichem C und d im Gebiet $7,3 < \text{pH} < 7,9$ im Mittel zu $0,786 (\pm 0,002)$ erhalten. Fig. 16 zeigt $1/E_\infty$ als Funktion von $[\text{H}^+]$. Resultat: $K_6 = 5, (7)$; $K_3K_6 = 5,4(2) \times 10^{-8}$.

Bei Reproduzierung erhielt man: $K_6 = 5, (6)$; $K_3K_6 = 5,3(6) \times 10^{-8}$.

Bestimmung von $K_5 = K_6/K_4$ und K_6 aus Formel (4) im Gebiet $8,7 < \text{pH} < 9,8$. Die Messlösungen wurden aus 49 ml Boratpuffer + 1 ml Acetonstamm-

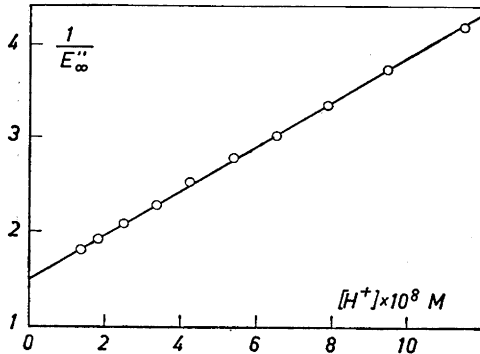


Fig. 16. Dibrom-dimethyl-benzaurin. $1/E''_{\infty}$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_3K_4 und K_6 . $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$.

lösung bereitet. E_{∞} wurde bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ gemessen. Da die Stammlösung nicht die gleiche war wie früher, wurde E_R aufs Neue bestimmt. Es wurde aus fünf Versuchen im Gebiet $8,5 < \text{pH} < 9,8$ mit obenstehendem C und d im Mittel $E_R = 0,781$ erhalten. Fig. 17 zeigt $[H^+]/E'''_{\infty}$ als Funktion von $[H^+]$.

Resultat: $K_5 = 2,7(8) \times 10^9$; $K_6 = 5,(1)$.

Aus obenstehenden Resultaten * wurde $K_6 = 5,(4)$; $K_3 = 1,0(0) \times 10^{-8}$; $K_4 = 1,9(4) \times 10^{-9}$ erhalten.

Bestimmung von $(E_{\infty})_{\text{max}}$. Fig. 18 zeigt E_{∞} als Funktion vom pH-Wert im Gebiet $7,8 < \text{pH} < 8,9$, in dem Formel (2) als geltend angesehen werden kann. E_{∞} wurde in Boratpuffern bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ und $d = 10 \text{ cm}$ gemessen. Aus der Kurve in Fig. 18 wurde $(E_{\infty})_{\text{max}} = 0,574$ bei $\text{pH} \approx 8,36$ ($= -\log \sqrt{K_3K_4}$) erhalten. Mit $E_R = 0,781$ wurden die zwei Glieder der Formel (2) zu

$$\frac{(E_{\infty})_{\text{max}}}{E_R} = 0,734 ; \quad \frac{K_6}{1 + K_6 + 2\sqrt{K_4/K_3}} = 0,742$$

berechnet.

Bestimmung von K_2 aus Formel (6) bei $5,7 < \text{pH} < 6,6$. Die Messlösungen wurden aus 49 ml Phosphatpuffer + 1 ml Acetonstammlösung bereitet. E_{∞} wurde bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ gemessen. Ferner war $d = 10 \text{ cm}$, $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ und $E_R = 0,786$. Für K_1 und K_6 wurden die oben bestimmten Werte verwendet. Die Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt. Als Mittelwert wurde $K_2 = 26,(2)$ erhalten.

Aus den obenstehenden Konstanten wurde das Produkt $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6 = 1,04$ erhalten.

* Bei beiden Bestimmungen wird K_6 aus dem Ausdruck $1 + 1/K_6$ erhalten und ist daher mit relativ grosser Unsicherheit behaftet.

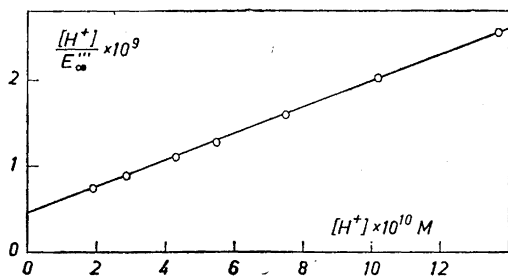


Fig. 17. Dibrom-dimethyl-benzaurin. $[H^+]/E''_{\infty}$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_6 und K_8 . $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$.

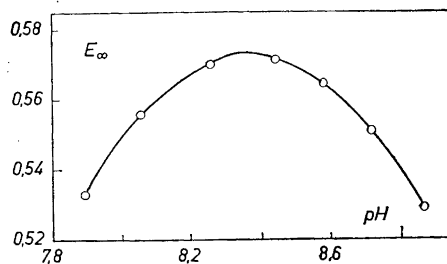


Fig. 18. Dibrom-dimethyl-benzaurin. E_{∞} als Funktion von pH für die graphische Bestimmung von $(E_{\infty})_{\text{max}}$. $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$. $(E_{\infty})_{\text{max}} = 0,574$.

Die Form G_2 wurde beim Zusatz von FarbstoffstammLösung zu HCl-Lösungen mit der Säurestärke $\geq 2 \text{ M}$ qualitativ nachgewiesen. Dabei konnten dieselben Beobachtungen wie bei Tetrabrom-benzaurin gemacht werden.

Messungen der Aufhellungsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde im Gebiet $3,4 < \text{pH} < 11,1$ bestimmt. Die Messlösungen wurden aus 49 ml Puffer + 1 ml AcetonstammLösung des Farbstoffes bereitet. Die Extinktionsmessungen wurden bei 10 cm Schichtdicke ausgeführt. Die Wellenlänge war 580 $\text{m}\mu$ für $\text{pH} > 5$, 450 $\text{m}\mu$ für $\text{pH} < 5$; C betrug $3,8(8) \times 10^{-7} \text{ M}$ für $\text{pH} < 5,0$; $7,3 \times 10^{-7} \text{ M}$ für $5,0 < \text{pH} < 7,0$ und $1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$ für $\text{pH} > 7,0$. Die reaktionskinetischen Verläufe wichen von denen des Tetrabrom-benzaurins nicht prinzipiell ab. Sie werden daher nur für diejenigen sauren bzw. alkalischen Lösungen dargestellt (Fig. 19–20), in denen die Messungen der Berechnung von k_1 und k_2 bzw. k_3 und k_4 zu Grunde lagen. Fig. 23 zeigt k 's Abhängigkeit vom pH-Wert.

Bestimmung von k_1 und k_2 . Im Gebiet $3,4 < \text{pH} < 4,6$ ist k_1 aus Formel (9) durch Einsetzen der Relation $k_2 = k_1 \cdot 1/K_2$ und zusammengehörigen Werten

Tabelle 2. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Messungen bei 580 $\text{m}\mu$ zur Bestimmung von K_2 ; $d = 10 \text{ cm}$, $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$

$[H^+] \times 10^7 \text{ M}$	13,2(5)	10,2(0)	7,2(5)	5,00	2,86(5)	1,42(5)
E_{∞}	0,030(5)	0,034(5)	0,051(5)	0,068(5)	0,112(5)	0,194(5)
K_2	24,3	27,8	25,4	27,0	26,5	26,3

Tabelle 3. Zusammenfassung der

	$1/K_1$	K_2	K_4	K_3	K_4
Tetrabrom-benzaurin	$2,6(0) \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-6}$	$2,1(3) \times 10^{-7}$	212	0,86
Dibrom-dimethyl-benzaurin	$1,36 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-9}$	26	5,(4)

von k und $[H^+]$ berechnet worden. Fig. 21 zeigt, dass k_1 annähernd linear mit $[H^+]$ wächst. Die graphische Bestimmung ergab das Resultat*:

$$k_1^0 = 0,3(1) \times 10^{-2} ; k_1' = 3,4 \times 10^2$$

Man erhält also

$$k_1 = 3,(1) \times 10^{-3} + 340 \cdot [H^+] ; k_2 = 0,12 \times 10^{-3} + 13 \cdot [H^+] \text{ (Min}^{-1}\text{)} ; [H^+] \text{ in Mol/l.}$$

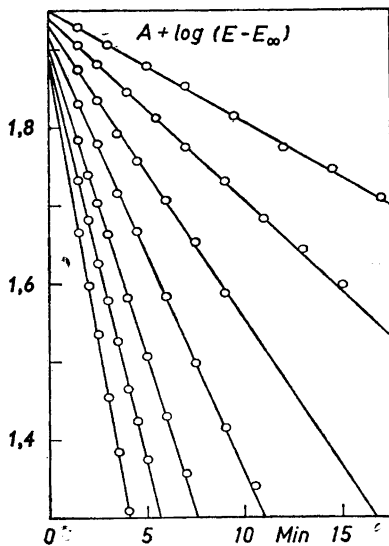


Fig. 19. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 3,88 \times 10^{-7} \text{ M}$. Von oben nach unten gelten:

A	3,04	3,015	3,00	2,96	2,95	2,94,
	2,91					
pH	4,525,	4,292	4,045	3,866	3,690	3,535
	3,408					

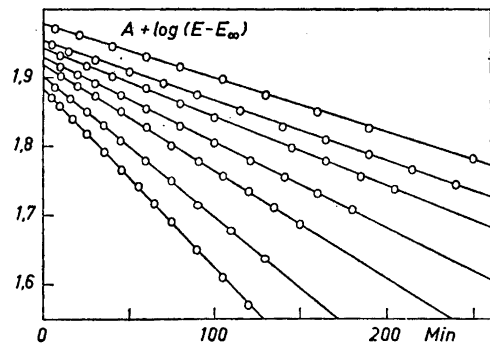


Fig. 20. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 580 \text{ m}\mu$, $d = 10 \text{ cm}$ und $C = 1,09 \times 10^{-6} \text{ M}$. Von oben nach unten gelten:

A	2,19	2,13	2,10	2,07	2,05	2,02
	2,00					
pH	9,99	10,20	10,38	10,57	10,72	10,90
	11,04					

* Bei der Bestimmung von k_1^0 wurden nur die vier ersten Messpunkte mit einbezogen, wobei das Bild vergrößert wurde. Da k_1^0 klein ist, wird die Bestimmung relativ unsicher.

Ergebnisse. $[H^+]$ und $[OH^-]$ in Mol/l.

$k_1 \text{ Min}^{-1}$	$k_2 \text{ Min}^{-1}$	$k_3 \text{ Min}^{-1}$	$k_4 \text{ Min}^{-1}$
$8,6 \times 10^{-2} + 32 \times [H^+]$	$4,1 \times 10^{-4} + 0,15 \times [H^+]$	$1,00 \times 10^{-2} + 41 \times [OH^-]$	$0,86 \times 10^{-2} + 35 \times [OH^-]$
$3, (1) \times 10^{-3} + 340 \times [H^+]$	$0,12 \times 10^{-3} + 13 \times [H^+]$	$0,37 \times 10^{-3} + 1,58 \times [OH^-]$	$2,0 \times 10^{-3} + 8,5 \times [OH^-]$

Bestimmung von k_3 und k_4 . Durch Einsetzen der Relation $k_4 = k_3 \cdot K_6$ und zusammengehöriger Werte von k und $[H^+]$ ist k_3 aus Formel (12) im Gebiet $9,9 < \text{pH} < 11,1$ berechnet worden. Fig. 22 gibt k_3 als Funktion von $[OH^-]$ wieder. Durch graphische Bestimmung wurde $k_3^0 = 0,44 \times 10^{-3}$; $k_3' = 1,58$ erhalten. Man bekommt also

$$k_3 = 0,44 \times 10^{-3} + 1,5(8) \times [OH^-]; k_4 = 2,4 \times 10^{-3} + 8,5 \cdot [OH^-] \text{ (Min}^{-1}\text{)};$$

$[OH^-]$ in Mol/l.

k als Funktion von pH. In Fig. 23 wird k als Funktion von pH wiedergegeben, wobei die experimentell bestimmten Werte im ganzen untersuchten Gebiet eingetragen sind. Wenn man in derselben Weise wie bei Tetrabrombenzaurin k aus Formel (8) berechnet, erhält man eine Kurve, die sich bei $\text{pH} > 6,5$ von den experimentell bestimmten Werten von k erheblich unterscheidet. Wenn aber bei der Berechnung die Konstanten k_3^0 und k_4^0 korrigiert werden, schliesst sich die berechnete Kurve den experimentell bestimmten Werten an. Die ausgezogene Kurve in Fig. 23 ist mit $k_3 = 0,37 \times 10^{-3} + 1,58 \cdot [OH^-]$ und $k_4 = 2,0 \times 10^{-3} + 8,5 \cdot [OH^-]$ (Min⁻¹) berechnet; für die übrigen Konstanten sind die früher berechneten Werte verwendet worden. Bis auf einige Ausnahmen schliessen sich die experimentellen Punkte dieser Kurve gut an. Der graphisch bestimmte Wert von k_3^0 ist also fast 20 % zu

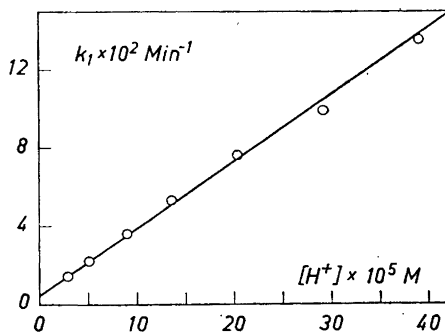


Fig. 21. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[H^+]$.

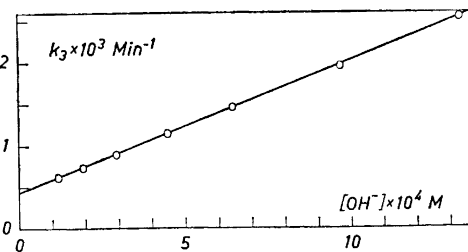


Fig. 22. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 als Funktion von $[OH^-]$.

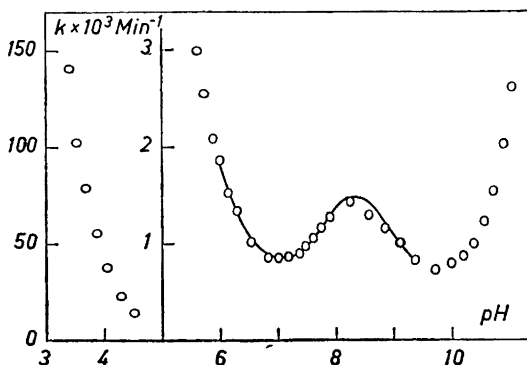


Fig. 23. Dibrom-dimethyl-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von pH. Die experimentellen Werte sind O. Die ausgezogene Kurve ist aus Formel (8) berechnet.

- gross geworden! ($0,44 \times 10^{-3}$ statt $0,37 \times 10^{-3}$), als dass die berechnete k -Kurve mit den gefundenen Werten von k übereinstimmt. Warum das so ist, kann nicht mit Bestimmtheit ausgesagt werden. Eine Möglichkeit ist, dass k_3 nicht, wie angenommen wurde, eine linear ansteigende Funktion von $[\text{OH}^-]$ auch für kleine Werte von $[\text{OH}^-]$ ist, sondern dann stärker wächst. k_{max} findet sich bei $\text{pH} \approx 8,35$ wieder.

DISKUSSION

Tabelle 3 enthält eine Zusammenfassung der erhaltenen Konstanten. Aus dem Vergleich zwischen den Ergebnissen für Tetrabrom-benzaurin und Dibrom-dimethyl-benzaurin ist folgendes zu entnehmen: Eine Substitution von 2 Brom gegen 2 Methyl verringert im vorliegenden Falle die Protolysenkonstanten $1/K_1$, K_3 und K_4 um mehr als 2 Zehnerpotenzen. Gleichzeitig werden beide Hydratationsgleichgewichte stark gegen geringere Hydratation verschoben; K_2 nimmt ab, bzw. K_6 wächst mit dem Faktor 8,1 bzw. 6,2. Gleich auffallend ist die Wirkung auf die Hydratations-(Aufhellungs-)Geschwindigkeit, die sich um eine gute Zehnerpotenz verringert; k_1^0 und k_3^0 nehmen beide mit dem Faktor 27 ab. Dagegen wirkt die Substitution nur unbedeutend auf die Lichtabsorption sowohl bei R als auch bei G_1 ein.

Herrn Professor Sven Bodforss möchte ich meinen besonderen Dank dafür sagen, dass er mir die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben und ein stetes Interesse für ihren Fortgang gezeigt hat. Ebenso danke ich Herrn Professor Sture Fronæus und Herrn Dozent Rune Cigén für wertvolle Ratschläge.

Fräulein Lena Hansson war als Assistentin bei Messungen und Berechnungen behilflich.

Die Synthese von Dibrom-dimethyl-benzaurin wurde von Herrn Olle Nilsson, die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. Alfred Bernhardt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim/Ruhr, ausgeführt.

Die Untersuchung wurde mit finanzieller Hilfe von *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd* und *Kungliga Fysiografiska Sällskapet i Lund* ausgeführt.

Die Übersetzung ins Deutsche ist von fil. mag. Ingrid Wartenberg ausgeführt.

LITERATUR

1. Bodfors, S., Ahrland, S. und Cigén, R. *Z.physik. Chem.* (Leipzig) **203** (1954) 73.
2. Bodfors, S. und Cigén, R. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **26** (1956) No. 6.
3. Cigén, R. *Protolysengleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten einiger basischer Triphenylmethanfarbstoffe* (Diss.), Universität Lund 1956.
4. Cigén, R. *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 1456.
5. Bodfors, S. und Hansson, H. G. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **24** (1954) No. 10.
6. Lund, H. *J. Chem. Soc.* **1930** 1844.
7. Meyer, R. und Fischer, O. *Ber.* **46** (1913) 70.
8. Orndorff, W. R., Gibbs, R. C. und Mc Nulty, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1925) 2767.
9. Orndorff, W. R., Gibbs, R. C., Mc Nulty, S. A. und Shapiro, C. V. *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 1541.
10. Döbner, O. *Ann.* **217** (1883) 223.
11. Meyer, R. und Gerloff, W. *Ber.* **56** (1923) 98.
12. Meyer, R. und Gerloff, W. *Ber.* **57** (1924) 591.
13. Lifschitz, J. *Ber.* **58** (1925) 2434.
14. Ramart-Lucas, P. *Bull. soc. chim. France* **8** (1941) 865.
15. Meyer, R. und Funke, E. *Ber.* **57** (1924) 1360.
16. Schroeter, G. *Ann.* **257** (1890) 68.
17. Hansson, H. G. und Nilsson, O. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **29** (1959) No. 9. S. 93 (= Benzaurinstudien I.)

Eingegangen am 3. April 1959.