

Benzaurinstudien

III. Gleichgewichte und Reaktionskinetik des Benzaurins und des 4''-Chlor-benzaurins in wässrigen Lösungen

HANS GUSTAF HANSSON

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

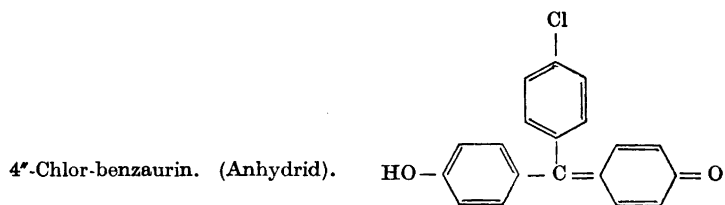
In a previous paper ¹ the equilibrium conditions of 3,3',5,5'-tetrabromo-benzaurin and 3,3'-dibromo-5,5'-dimethyl-benzaurin in aqueous solutions were described. It was shown that these derivatives of benzaurin constitute an equilibrium system, which consists of six different forms, three of which are coloured "anhydrous" forms in instantaneous pH-equilibrium with each other and three of which are colourless "carbinolic" forms, likewise in instantaneous pH-equilibrium. A coloured form is reversibly converted into the corresponding colourless form by taking up water, a time reaction that appears as a gradual fading of the colour of the solution. The equilibrium and velocity constants of the system were determined by light absorption measurements at different pH-values.

In the present paper the corresponding investigation of the unsubstituted benzaurin and the 4''-chloro-benzaurin is presented, and — as expected — the results can be described according to the scheme that proved valid for tetrabromo-benzaurin and dibromo-dimethylbenzaurin ¹.

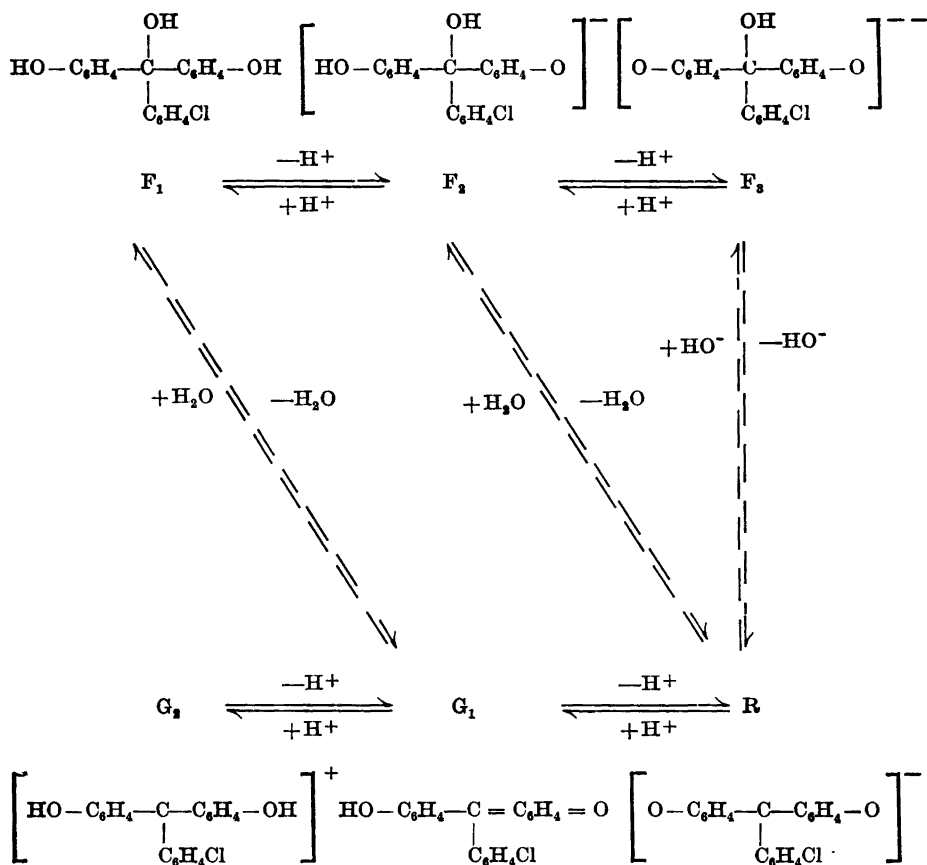
The constants determined refer to the ionic strength 0.50 M and a solvent with the composition 98 % water + 2 % acetone. The temperature was 20°C.

In einem früheren Aufsatz ¹ wurde über eine Untersuchung über die Gleichgewichte und die Reaktionskinetik in wässriger Lösung bei zwei Derivaten von Benzaurin, nämlich 3,3',5,5'-Tetrabrom-benzaurin und 3,3'-Dibrom-5,5'-dimethyl-benzaurin, berichtet. Das Resultat ergab, dass bei Farbstoffen dieses Typus in wässrigen Lösungen ein Reaktionsschema vorliegt, das gewisse Ähnlichkeiten mit dem der früher von Bodfors und Cigén untersuchten basischen Triphenylmethanfarbstoffe vom Malachitgrüntypus zeigt.²⁻⁴ Die in das Schema eingehenden Konstanten wurden bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate entsprechender Untersuchungen, teils über die unsubstituierte Stammsubstanz Benzaurin, teils



über 4'-Chlor-benzaurin, dargelegt. Wie erwartet können die Verhältnisse bei diesen mit demselben Reaktionsschema beschrieben werden. Es ist hier unten (für 4'-Chlor-benzaurin) wiedergegeben, wobei Bezeichnungen und Definitionen mit den vorher verwendeten ^{1,3} übereinstimmen.*



* Ausgezogene Pfeile bezeichnen momentane Reaktionen, gestrichelte Pfeile Zeitreaktionen. Sämtliche Reaktionen sind völlig reversibel.

Unter Verwendung der Bezeichnungen R, G₁ und G₂ für die gefärbten Formen und F₁, F₂ und F₃ für die farblosen (siehe das Schema oben) werden die Konstanten 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 Wasseraktivität):

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

Nach den Definitionen gilt $K_1 K_2 K_3 K_6 = 1$. Ferner wird $K_5 = K_6 / K_4$ gesetzt.

Die Geschwindigkeitskonstanten:

k_1 für die Reaktion $G_1 + H_2O \rightarrow F_1$

k_2 für die Reaktion $F_1 \rightarrow G_1 + H_2O$

k_3 für die Reaktion $R + H_2O \rightarrow F_2$ einschliesslich $R + OH^- \rightarrow F_3$

k_4 für die Reaktion $F_2 \rightarrow R + H_2O$ einschliesslich $F_3 \rightarrow R + OH^-$

k_1 und k_3 enthalten die Konzentration des Wassers. Ferner ist $k_2 = k_1 / K_2$ und $k_4 = k_3 \cdot K_6$.

Aus dem Farbstoffperchlorat werden Stammlösungen in Aceton bereitet. Beim Mischen einiger ml einer solchen Stammlösung, welche die farblosen Karbinolformen F₁, F₂ und F₃ nicht enthält, mit einer geeigneten Wasser-pufferlösung stellt sich das Gleichgewicht $G_1 \rightleftharpoons H^+ + R$ momentan ein*. Die Lösung hellt sich wegen der Zeitreaktionen $G_1 + H_2O \rightarrow F_1$ und $R + H_2O \rightarrow F_2$ (einschliesslich $R + OH^- \rightarrow F_3$) allmählich auf, ohne dabei ihren Farbton zu ändern, wobei ebenfalls die Gleichgewichte $F_1 \rightleftharpoons H^+ + F_2$ und $F_2 \rightleftharpoons H^+ + F_3$ sich momentan einstellen.

Durch Messen der Aufhellungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen H⁺-Konzentrationen — die Messungen werden spektrophotometrisch bei geeignet gewählter Wellenlänge ausgeführt — können teils die Geschwindigkeitskonstanten, teils durch Extrapolation auf die Zeit Null die Lichtextinktion E_0 im Augenblick des Mischens festgestellt werden. Aus der Variation von E_0 mit der [H⁺] kann K_1 berechnet werden. Nachdem die Aufhellung erfolgt und Gleichgewicht eingetreten ist, erhält man (mit gewissen Ausnahmen, siehe unten) einen stabilen und reproduzierbaren Wert (E_∞) der Lichtextinktion. Aus zusammengehörigen Werten von E_∞ und [H⁺] kann man in geeignet gewählten pH-Intervallen** die Konstanten K_2 , K_3 , K_4 und K_6 und in stark sauren Lösungen (in denen die Aufhellung schnell verläuft) K_7 berechnen. Da die Formeln dieser Berechnungen schon abgeleitet worden sind¹ (abgesehen von der Berechnung von K_7), wird die Darstellung unten kurz gefasst.

Die Protolysenverläufe bei Benzaurin und 4"-Chlor-benzaurin sind im Vergleich zu denen bei Tetrabrom-benzaurin und Dibrom-dimethyl-benzaurin stark gegen niedrigere [H⁺] verschoben. So bildet sich die Form G₂ schon bei

* G₂ tritt erst in verhältnismässig stark sauren Lösungen auf.

** pH bedeutet $-\log[H^+]$.

mässiger Säurestärke (0,1 M HCl), weshalb K_7 , im Gegensatz zum Falle beim Tetrabrom-benzaurin und beim Dibrom-dimethyl-benzaurin, bei der gewählten Ionenstärke, 0,50 M, für die Bestimmung zugänglich wird. Leider sind die Resultate bei Benzaurin und 4"-Chlor-benzaurin in einer anderen Hinsicht unvollständig. Bei Messungen in alkalischen Lösungen mit $\text{pH} > \sim 10$ erwies es sich als unmöglich, einen stabilen und reproduzierbaren Wert von E_∞ zu erhalten. Dadurch wurde die genaue Bestimmung von K_4 unmöglich gemacht.

FORMELN

I. Berechnung von K_1 aus den Anfangsextinktionen

Für eine Reihe von Lösungen, erhalten durch Mischen einer Acetonstamm-lösung des Farbstoffes mit geeigneten Puffern, werden die Anfangsextinktionen E_0 bei gleicher Schichtdicke d und Gesamtkonzentration C des Farbstoffes durch Extrapolation auf die Zeit Null bestimmt. Falls die Messungen bei einer Wellenlänge stattfinden, wo nur R absorbiert, gilt ¹

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

wo E_R die Extinktion bei der betreffenden Schichtdicke für eine Lösung ist, in der $[\text{R}] = C$ ist. $1/E_0$ wird als Funktion von $[\text{H}^+]$ aufgetragen und gibt eine Gerade. Aus deren Schnittpunkt a_1 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_1 erhält man

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

II. Berechnungen aus den Gleichgewichtsextinktionen

Eine Lösung, die durch Mischung von einem Puffer mit einer Stammlösung des Farbstoffes in Aceton erhalten worden ist, enthält beim Gleichgewicht die Formen G_1 , R, F_1 , F_2 und F_3 (siehe Fussnote * S. 409).

A. Wenn $[\text{H}^+] \ll 1/K_1$ ist, kann $[G_1]$ vernachlässigt werden. Wenn E_∞ die Lichtextinktion beim Gleichgewicht ist und E_R wie oben (I.) definiert ist, gilt wie schon gezeigt wurde ¹:

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

und für $[\text{H}^+] = \sqrt{K_3 \times K_4}$

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

1. *Bestimmung von K_3K_6 und K_6 .* In einem Gebiet, wo $[\text{H}^+] \gg K_4$ ($[F_3] \ll [F_1] + [F_2] + [\text{R}]$) ist, kann $K_4/[\text{H}^+]$ in Formel (2) vernachlässigt werden. Man bekommt dann:

$$\frac{1}{E_\infty} = \frac{1 + 1/K_6}{E_R} + \frac{1}{E_R \cdot K_3K_6} \cdot [\text{H}^+] \quad (3)$$

Die zusammengehörigen Werte von E_∞ und $[H^+]$ werden bestimmt. $1/E_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen, gibt eine Gerade. Aus deren Schnittpunkt a_2 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_2 bekommt man:

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

E_R erhält man entweder oben (I) und/oder/durch Extrapolation auf die Zeit Null für Lösungen mit genügend kleinen $[H^+]$ -Werten. Wenn $[H^+] \ll 1/K_1$ ist, ist $E_0 = E_R$. Bei evtl. grösseren $[H^+]$ -Werten muss $[G_1]$ berücksichtigt und eine entsprechende Korrektur in E_0 gemacht werden.

2. *Bestimmung von $K_6/K_4 = K_5$ und K_6 .* Wenn $[H^+] \ll K_3$ ($[F_1] \ll [F_2] + [F_3] + [R]$) ist, kann $[H^+]/K_3$ in Formel (2) vernachlässigt werden. Man bekommt dann folgende lineare Funktion von $[H^+]$:

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

Aus zusammengehörigen Werten von E_∞ und $[H^+]$ wird $[H^+]/E_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man erhält eine Gerade. Aus deren Schnittpunkt a_3 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_3 bekommt man (mit bekanntem E_R , siehe oben)

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

Wenn erforderlich wird bei den Berechnungen unter 1. und 2. oben E_∞ durch korrigierte Werte, und zwar durch E'_∞ oder E''_∞ unter 1. und E'''_∞ unter 2., ersetzt. Die Korrekturen, die nur einige Prozent von E_∞ betragen, und die in der bereits beschriebenen Weise¹ ausgeführt werden, berücksichtigen die geringen Konzentrationen, die nicht ganz zu vernachlässigen sind, von G_1 und F_3 bzw. F_1 in den Randgebieten bzw. im Randgebiet des betreffenden pH-Intervalls.

B. *Bestimmung von K_2 .* Wenn $[H^+]$ grösser ist als in A und wenn es als sicher gilt, dass $[H^+] \gg K_4$ ist, hat man beim Gleichgewicht die Formen G_1 , R, F_1 und F_2 . ($[F_3]$ wird vernachlässigt). Aus zusammengehörigen Werten von E_∞ und $[H^+]$ und entsprechendem, bekanntem E_R kann dann K_2 , wie schon gezeigt worden ist¹, aus der Formel

$$K_2 = \frac{E_R - E_\infty(1 + K_1 \cdot [H^+] + 1/K_6)}{E_\infty \cdot K_1 \cdot [H^+]} \quad (5)$$

berechnet werden.

C. *Bestimmung von K_7 .* Wenn HCl-Lösungen mit einer Säurestärke $> 0,1$ M mit einigen ml einer Stammlösung des Farbstoffes in Aceton versetzt werden, stellt sich zwischen den Formen F_1 , G_1 und G_2 ein Gleichgewicht fast momentan ein. Wenn die Lichtabsorption der Lösung E und die Gesamtkonzentration des Farbstoffes C ist, gilt

$$\frac{[H^+] \cdot [G_1]}{[G_2]} = K_7 \quad ; \quad \frac{[F_1]}{[G_1]} = K_2$$

$$E = E_{G_1} \cdot [G_1]/C + E_{G_2} \cdot [G_2]/C$$

$$C = [F_1] + [G_1] + [G_2]$$

wo E_{G_1} (E_{G_2}) die Extinktion bei gleicher Schichtdicke für eine Lösung ist, in der $[G_1]$ ($[G_2]$) gleich C ist. Durch Vereinfachung erhält man

$$E = \frac{K_7 \cdot E_{G_1} + [H^+] \cdot E_{G_2}}{K_7(1 + K_2) + [H^+]} \quad (6)$$

Aus diesem Ausdruck kann man teils die Formel

$$\frac{[H^+]}{E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}} = \frac{K_7(1 + K_2)}{E_{G_2} - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}} + \frac{[H^+]}{E_{G_2} - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}} \quad (7)$$

teils die Formel

$$\frac{E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}}{E_{G_2} - E} = \frac{[H^+]}{K_7(1 + K_2)} \quad (8)$$

bekommen, in denen die linken Glieder lineare Funktionen von $[H^+]$ sind.

Bei der Anwendung von Formel (7) wird für zusammengehörige Werte von E und $[H^+]$ der Ausdruck $[H^+]/\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right)^*$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man erhält eine Gerade. Aus deren Schnittpunkt a_4 mit der Ordinate und dem Richtungskoeffizienten b_4 bekommt man

$$K_7(1 + K_2) = a_4/b_4 \quad (7a); \quad E_{G_2} = 1/b_4 + \frac{E_{G_1}}{1 + K_2} \quad (7b)$$

Die Formel (7) verlangt bei der Anwendung, dass die Messungen sich auf Wasserstoffionenkonzentrationen erstrecken, die nicht viel kleiner als $K_7(1 + K_2)$ sind. Im vorliegenden Falle bedeutet dieses, dass die Ionenstärke 0,50 M überschritten werden muss. K_2 hat in diesem Falle einen Wert, der sich von dem früheren, bei der Ionenstärke 0,50 M bestimmten, unterscheidet. K_7 kann daher nicht aus der Formel (7a) oben berechnet werden und es wird folgendermassen verfahren. Eine Messserie wird bei einer höheren, konstanten Ionenstärke (1,00 M) durchgeführt und zusammengehörige Werte von E und $[H^+]$ werden graphisch nach Formel (7) dargestellt, wonach E_{G_2} nach Formel (7b) berechnet wird. Danach wird eine neue Messerie bei der Ionenstärke 0,50 M durchgeführt, wobei zusammengehörige Werte von E und $[H^+]$ nach Formel (8) graphisch dargestellt werden, unter Einsetzen des oben bestimmten Wertes von E_{G_2} . Das linke Glied der Formel wird als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man bekommt eine Gerade durch Origo mit dem Richtungskoeffizienten b_5 , wo $K_7 = 1/b_5(1 + K_2)$ ist, wobei das Einsetzen vom früher bestimmten K_2 die Konstante K_7 ergibt.

III. Berechnungen der Geschwindigkeitskonstanten

Beim Mischen einer Stammlösung des Farbstoffes in Aceton mit einer Pufferlösung hellt sich die Mischung wegen der Zeitreaktionen $G_1 + H_2O \rightarrow F_1$

* E_{G_1} ist bekannt, siehe "Messungen und Ergebnisse". Der Ausdruck $\frac{E_{G_1}}{1 + K_2}$ hat sowohl in (7) als auch in (8) den Charakter eines Korrektionsgliedes und beträgt nur einige Prozent von E . (K_2 ist gross).

und $R + H_2O \rightarrow F_2$ auf. Die Konstante k der Aufhellungsgeschwindigkeit wird durch Messung der Lichtextinktion E als Funktion der Zeit t ermittelt. Folgende Formeln^{1,3,4} gelten:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{E_0 - E_\infty}{E - E_\infty} \quad (9)$$

$$k = \frac{k_2 \cdot [H^+]^2 + k_4 K_3 \cdot [H^+]}{[H^+]^2 + K_3 \cdot [H^+] + K_3 K_4} + \frac{k_1 K_1 \cdot [H^+] + k_3}{1 + K_1 \cdot [H^+]} \quad (10)$$

k ist über das ganze in Frage kommende pH-Gebiet experimentell bestimmt worden, wobei E im Absorptionsmaximum von R gemessen wird, wo $[R] \geq [G_1]$ ist, bei geringerem pH im Absorptionsmaximum von G_1 . $\log(E - E_\infty)$ als Funktion von t aufgetragen ergibt eine Gerade, deren Richtungskoeffizient $= -k \cdot 10 \log e$ ist.

A. *Bestimmung von k_1 und k_2 .* In genügend sauren Lösungen, wo die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ dominiert, und man von der Reaktion $R + H_2O \rightleftharpoons F_2$ absehen kann, gilt¹

$$k = k_1 \cdot \frac{K_1 \cdot [H^+]}{1 + K_1 \cdot [H^+]} + k_2 \quad (11)$$

Da $k_2 = k_1/K_2$ ist, kann k_1 , bei verschiedenen $[H^+]$ -Werten, aus (11) mit zusammengehörigen Werten von k und $[H^+]$ eingesetzt, berechnet werden. Man findet wie früher¹, dass k_1 mit $[H^+]$ gemäss der Formel

$$k_1 = k_1^\circ + k_1' \cdot [H^+] \quad (12)$$

wächst, wo k_1° von Null verschieden ist. (Man bekommt k_2 aus der Relation $k_2 = k_1/K_2$.) Die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ wird folglich durch die H^+ -Ionen katalysiert. Die Katalyse mag einer eventuellen schnellen Reaktion $G_2 + H_2O \rightleftharpoons F_1 + H^+$ entsprechen.

B. *Bestimmung von k_3 und k_4 .* Bei genügend hohen pH-Werten, wo von der Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ abgesehen werden kann, und wo ferner $[H^+] \ll K_3$ ist, gilt¹

$$k = k_4 \frac{[H^+]}{[H^+] + K_4} + k_3 \quad (13)$$

Evtl. kann die Formel weiter vereinfacht werden, wenn bei geringen $[H^+]$ -Werten der erste Ausdruck des rechten Gliedes vernachlässigt werden kann und daher $k = k_3$ wird. Die Bestimmung von k_3 ($= k$) bei verschiedenen pH-Werten zeigt, dass k_3 wie früher¹ der Formel

$$k_3 = k_3^\circ + k_3' \cdot [OH^-] \quad (14)$$

folgt. Man findet dass k_3° von Null verschieden ist. (k_4 erhält man aus der Relation $k_4 = k_3 \cdot K_3$.) Folglich wird die Reaktion $R + H_2O \rightleftharpoons F_2$ durch die OH^- -Ionen katalysiert. Die Katalyse entspricht wahrscheinlich der Reaktion $R + OH^- \rightleftharpoons F_3$.

ALLGEMEINES ÜBER DEN EXPERIMENTELLEN TEIL

Die Stammlösungen des Farbstoffes in Aceton, welche durch Auflösung einer abgewogenen Menge des Perchlorats des Farbstoffes** zubereitet wurden, waren von der Stärke

* $[OH^-]$ erhält man aus $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$. ** G_1 -Perchlorat.

4×10^{-4} M. Ohne Zusatz einer Base erwiesen sich die Stammlösungen als schlecht haltbar und sehr empfindlich gegen Spuren von Wasser, das durch Hydratation (Bildung der F-Formen) die Lösung aufhellt. Infolgedessen wurden die für die Messungen benutzten Stammlösungen bei der Zubereitung mit Triäthylamin bis zu einer Konzentration von 1×10^{-2} M versetzt. Solche Lösungen zeigten eine ausgezeichnete Haltbarkeit, was dadurch zu erklären ist, dass die Hydratation für das Gleichgewicht $R + H_2O \rightleftharpoons F_2$, das in basischen Lösungen dominiert, verhältnismässig gering ist und bedeutend geringer als beim Gleichgewicht $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$. (Vergleiche die Werte für $1/K_4$ und K_2).

Die Messlösungen wurden in Kolben aus Pyrex- oder Jenaer-Glas bereitet, dadurch dass zu 49,0 ml Puffer 1,050 ml Farbstoffstammlösung mittels einer Injektionspritze aus Pyrex-Glas zugesetzt wurde. Das Volumen der Spritze war durch Auswägen mit Wasser ermittelt worden; die Reproduzierbarkeit betrug 0,1 %. Folglich beziehen sich die bestimmten Konstanten durchgehend auf ein Lösungsmittel von der Zusammensetzung 98 % Wasser + 2 % Aceton. Die Ionenstärke war durch Zusatz von NaCl konstant und gleich 0,50 M (siehe jedoch die Bestimmung von K_7 und die Aufnahme der E_{G_1} -Kurven). Die Temperatur betrug 20°C.

Die Messung von $[H^+]$ wurde wie früher ¹ für $pH < 8$ mit Chinhydronelektroden und für $pH > 8$ mit Platin-Wasserstoffgaselektroden ausgeführt. Als Vergleichslösung diente eine HCl-NaCl-Lösung mit bekannter $[H^+]$. In den sauren Lösungen ($0 \leq pH \leq 1$), die bei der Bestimmung von K_7 zur Verwendung kamen, wurde die $[H^+]$ durch Zusatz von einer bekannten Menge HCl festgelegt. Für Messungen über die Reaktionskinetik bei $pH > 11,8$ wurde die $[OH^-]$ durch Zusatz von bekannter Menge NaOH festgelegt. $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$ ist in der früheren Arbeit ¹ zu $1,22 \times 10^{-14}$ bestimmt worden.

Für die Messungen der Lichtextinktion wurde ein Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, benutzt. Die Glas- oder Quarzküvetten waren mit Schliffstopfen versehen. Von jedem Paar diente eine, mit dest. Wasser gefüllt, als Nullreferenz.

Bei den früheren Untersuchungen ¹ über Tetrabrom-benzaurin und Dibrom-dimethylbenzaurin musste die Konzentration des Farbstoffes in gewissen Messserien wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen (der Formen G_1) sehr niedrig ($3,5 \times 10^{-7}$ M) gehalten werden. Benzaurin und 4'-Chlor-benzaurin scheinen bedeutend leichter löslich zu sein; die Konzentration des Farbstoffes in den Messlösungen konnte durchgehend $\sim 9 \times 10^{-6}$ M betragen.

Wie schon erwähnt erwies es sich als unmöglich, reproduzierbare Werte der Lichtextinktion (E_{∞}) beim Gleichgewicht für $pH > \sim 10$ zu erhalten. Der Grund ist wahrscheinlich ein irreversibler Abbau des Farbstoffes in alkalischem Milieu. Messlösungen, bereitet aus Stickstoff-gesättigten, von gelöstem Sauerstoff befreiten Puffern, zeigten keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit bei E_{∞} . Auch nicht der Zusatz von geringen Mengen KCN führte zu einer Verbesserung. Demzufolge ist es nicht möglich gewesen, die für eine sorgfältige Bestimmung von K_4 nach Formel (4) erforderlichen Messungen auszuführen. Ebenfalls konnte nicht (E_{∞})_{max} (vgl. Formel (2a)) aus den Messungen ermittelt werden. Da E_{∞} verglichen mit E_0 klein ist, spielt jedoch die Unsicherheit in E_{∞} keine grössere Rolle bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k . Die Kurven über die Variation dieser Konstante mit dem pH-Wert weisen im Gegensatz zum Verhalten beim Tetrabrom-benzaurin und Dibrom-dimethylbenzaurin ¹ kein Maximum auf (Fig. 8 und 18, Formel (10)).

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

Die bestimmten Konstanten sind 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.

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

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

I. Benzaurin

Präparat: Das Benzaurin wurde nach Döbner ⁵ synthetisiert. Nach Reinigung mit Bisulfit wurde der Farbstoff in reiner Form als Perchlorat hergestellt (Pfeiffer ⁶, Meyer und Gerloff ⁷). Das Endprodukt bestand aus roten Kristallen

mit ausgeprägtem, grünem Oberflächenglanz. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat: C 60,61; H 3,89; O 25,40; Cl 9,32; 9,64. Berechnet für $C_{19}H_{15}O_6Cl$: C 60,89; H 4,03; O 25,62; Cl 9,46.

Puffersubstanzen waren Dinatriumhydrogenphosphat-Natriumhydroxyd, Borsäure-Natriumhydroxyd, Natriumdihydrogenphosphat-Dinatriumhydrogenphosphat, Essigsäure-Natriumacetat in folgenden ungefähren pH-Intervallen: 10,5–11,5; 8,7–9,6; 7,4–8,5; 5,1–6,7.

Die *Lichtabsorptionskurven* * für das rote Ion R, das gelbe Molekül G_1 und das rotgelbe Ion G_2 finden sich in Fig. 1 wieder, wo der molekulare Lichtextinktionskoeffizient ϵ der betreffenden Formen als Funktion der Wellenlänge λ in $m\mu$ aufgetragen ist. Die Kurve für R wurde durch Messung von E_∞ in einem Puffer mit pH = 9,58 und $C = 8,0 \times 10^{-6}$ M aufgenommen; d betrug 5 cm. Durch Extrapolation auf $t = 0$ wurde bei $\lambda = 550 m\mu$ entsprechendes E_R zu 1,90 (0,758 bei $d = 2$ cm) bestimmt. Da E_∞ bei $550 m\mu$ zu 0,692 gemessen wurde, galt für die Lösung, dass $E_R/E_\infty = 2,74$ war. ϵ_R wurde aus

$$2,74 E_\infty = \epsilon_R \times 5 \times 8,0 \times 10^{-6}$$

berechnet.

Die G_1 -Kurve wurde bei pH = 5,85 aufgenommen. Da der Gleichgewichtswert E_∞ klein ist (K_2 ist gross), wurden sämtliche Punkte auf der Kurve durch Extrapolationsverfahren erhalten. C war $8,0 \times 10^{-6}$ M und $d = 5$ cm. E_0 wurde durch Extrapolation auf $t = 0$ erhalten. Aus diesem E_0 wurde E_{G_1} gemäss der Formel

$$E_0 = \frac{[H^+]}{1/K_1 + [H^+]} \cdot E_{G_1} + \frac{1/K_1}{1/K_1 + [H^+]} \cdot E_R$$

berechnet, und ϵ_{G_1} nach $E_{G_1} = \epsilon_{G_1} \times 5 \times 8,0 \times 10^{-6}$.

Die Kurve für G_2 wurde in einer Lösung mit $[H^+] = 0,825$ (Ionenstärke 1.00 M) M aufgenommen. E wurde mit $C = 8,1 \times 10^{-6}$ M und $d = 5$ cm gemessen. Bei der Bestimmung von K_7 unten wurde E_{G_2} bei $\lambda = 490 m\mu$ (und

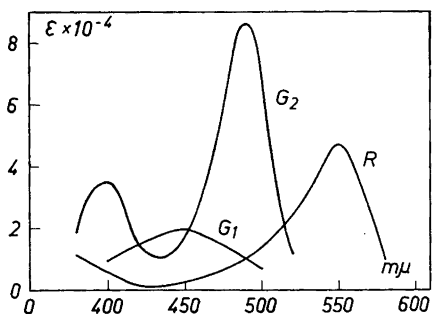


Fig. 1. Benzaurin. Lichtabsorptionskurven. R ist das rote Ion, $[(OC_6H_4)_2 C(C_6H_5)]^-$; G_1 ist das gelbe Molekül $(HOC_6H_4)C(C_6H_5)(C_6H_4O)$; G_2 das rotgelbe Ion $[(HOC_6H_4)_2 C(C_6H_5)]^+$.

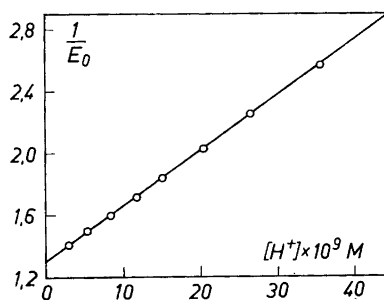


Fig. 2. Benzaurin. $1/E_0$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_1 (und E_R). $\lambda = 550 m\mu$, $d = 2$ cm und $C = 8,0 \times 10^{-6}$ M.

* E_R , E_{G_1} und E_{G_2} sind im Kap. Formeln (I. und II.C) definiert.

$d = 2$ cm) erhalten. Aus E_{G_1} und dem bei $490 \text{ m}\mu$ gemessenen Wert von E wurde der Quotient E_{G_1}/E für die Lösung zu $2,50$ berechnet. ϵ_{G_1} wurde also aus der Relation $2,50 E = \epsilon_{G_1} \times 5 \times 8,1 \times 10^{-6}$ erhalten.

Die Daten für die Maxima betragen:

$$\begin{cases} (\epsilon_R)_{\max} = 4,7 \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 550 \text{ m}\mu \\ (\epsilon_{G_1})_{\max} = 1,8(8) \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 450 \text{ m}\mu \\ (\epsilon_{G_1})_{\max} = 8,6 \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 490 \text{ m}\mu \\ (\epsilon_{G_1})_{\max} = 3,5 \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 400 \text{ m}\mu \end{cases}$$

Bestimmung von K_1 aus Formel (1). Im Gebiet $7,4 < \text{pH} \leq 8,5$ wurden Messlösungen durch Mischen von 49 ml Puffer mit 1 ml Acetonstammlösung des Farbstoffes bereitet. Die Aufhellung wurde extinktiometrisch bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ verfolgt und E_0 durch Extrapolation erhalten. Die Messungen wurden bei einer Schichtdicke d von 2 cm ausgeführt; die Gesamtkonzentration C des Farbstoffes betrug $8,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. In Fig. 2 ist $1/E_0$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ dargestellt.

$$\text{Resultat: } E_R = 0,76(6); K_1 = 2,7(2) \times 10^7; 1/K_1 = 3,7 \times 10^{-8}$$

Bestimmung von K_3K_6 und K_6 aus Formel (3). Die Messlösungen wurden im Gebiet $8,7 < \text{pH} < 9,6$ bereitet. C war $9,3 \times 10^{-6} \text{ M}$. E_∞ wurde bei 5 cm Schichtdicke und bei der Wellenlänge $550 \text{ m}\mu$ gemessen. Entsprechendes E_R wurde bei $d = 2 \text{ cm}$ durch Extrapolation auf $t = 0$ für sieben Lösungen im selben pH-Gebiet bestimmt. Aus den E_0 -Werten wurde, nach Korrektur für $[G_1]$, $(E_R)_{2 \text{ cm}} = 0,876 \pm 0,005$ erhalten, folglich ist $(E_R)_{5 \text{ cm}} = 2,19 \pm 0,01$. Fig. 3 gibt $1/E''_\infty$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ wieder.

$$\text{Resultat: } K_6 = 0,93; K_3K_6 = 3,4(2) \times 10^{-10}; K_3 = 3,7 \times 10^{-10}$$

Die Reproduzierung der Messungen ergab das gleiche Resultat.

Bestimmung von $K_5' = K_6/K_4$ und K_6 aus Formel (4) konnte nicht durchgeführt werden, weil es, wie schon erwähnt wurde, bei einem $\text{pH} > \sim 10$ unmöglich ist, reproduzierbare Werte von E_∞ zu erhalten. Aus den Messungen wurde ein ungefährender Wert von K_4 geschätzt. $K_4 \approx 7 \times 10^{-11}$.

Bestimmung von K_2 aus Formel (5) erfolgte im Gebiet $7,6 \leq \text{pH} \leq 8,3$. Die Messlösungen waren identisch mit einigen von den Lösungen, die bei der Bestimmung von K_1 oben zur Verwendung kamen. Nachdem Gleichgewicht eingetreten war, wurde E_∞ bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ und $d = 2 \text{ cm}$ gemessen. Durch

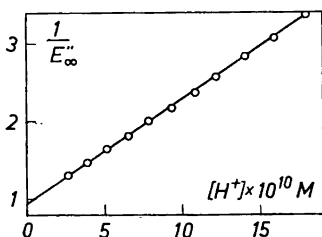


Fig. 3. Benzaurin. $1/E''_\infty$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ für die Bestimmung von K_3K_6 und K_6 . $\lambda = 550 \text{ m}\mu$, $d = 5 \text{ cm}$ und $C = 9,3 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Tabelle 1. Benzaurin. Messungen bei 550 mμ zur Bestimmung von K_2 ; $d = 2$ cm, $C = 8,0 \times 10^{-6}$ M.

$[H^+] \times 10^6$ M	26,4	20,4	15,0(8)	11,7(5)	8,3(3)	5,2(6)
E_∞	0,010(0)	0,012(5)	0,017(5)	0,022(5)	0,030(5)	0,046(0)
K_2	101	103	101	99	99	100

Extrapolation bei pH = 9,58 wurde $E_R = 0,758$ erhalten. Für K_1 und K_6 wurden die oben bestimmten Werte verwendet. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt. Im Mittel wurde $K_2 = 100$ erhalten.

Die oben erhaltenen Konstanten ergeben das Produkt $K_1 K_2 K_3 K_6 = 0,93$.

Bestimmung von K_7 . Zuerst wurde eine Mess-serie bei der Ionenstärke 1,00 M ausgeführt. $[H^+]$ variierte in den Messlösungen zwischen 0,17 und 1,00 M. C war $8,2 \times 10^{-6}$ M und E wurde bei der Wellenlänge 490 mμ (im Absorptionsmaximum von G_2) mit $d = 2$ cm gemessen. In Fig. 4 ist $[H^+]/(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2})$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man bekommt (mit $E_{G_1}/(1 + K_2) = 0,002$)

$$E_{G_1} = 1,39(2); \quad (K_7 (1 + K_2) = 1,21)$$

Danach wurde eine Mess-serie bei der Ionenstärke 0,50 M und mit gleichem C wie oben ausgeführt. $[H^+]$ variierte zwischen 0,085 und 0,49 M, und E wurde bei gleichem λ und d wie oben gemessen. Mit obenstehendem E_{G_1} wird in Fig. 5 $(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2})/(E_{G_1} - E)$ als Funktion von $[H^+]$ wiedergegeben. Resultat *

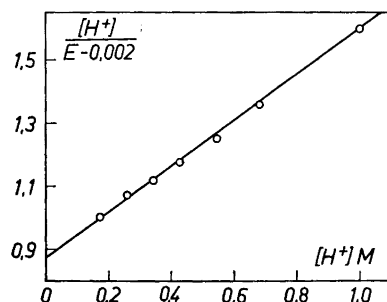


Fig. 4. Benzaurin. $[H^+]/(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2})$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von E_{G_1} . $\lambda = 490$ mμ, $d = 2$ cm und $C = 8,2 \times 10^{-6}$ M.

* Eine graphische Berechnung aus der weniger genauen Formel (7) ergibt das Resultat $K_7 (1 + K_2) = 1,7(7)$ und $E_{G_1} = 1,46$.

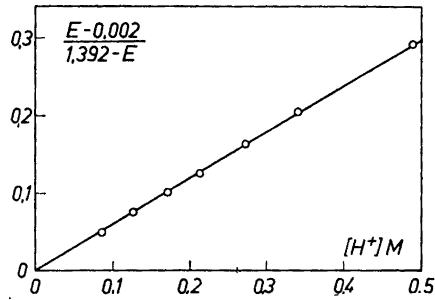


Fig. 5. Benzaurin. $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right) / (E_{G_1} - E)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_7 . $\lambda = 490 \text{ m}\mu$, $d = 2 \text{ cm}$ und $C = 8,2 \times 10^{-6} \text{ M}$.

$K_7(1 + K_2) = 1,6(8)$. Einsetzen von $K_2 = 100$ ergibt $K_7 = 1,6(6) \times 10^{-2}$.

Messungen der Reaktions- (Aufhellungs-) geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde im Gebiet $5,1 < \text{pH} < 12,7$ bestimmt. In den Gebieten $8,7 < \text{pH} < 9,6$ und $6,0 < \text{pH} < 6,7$ war (mit einer Ausnahme) $C = 9,3 \times 10^{-6} \text{ M}$, für die übrigen Lösungen $8,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. E wurde bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$

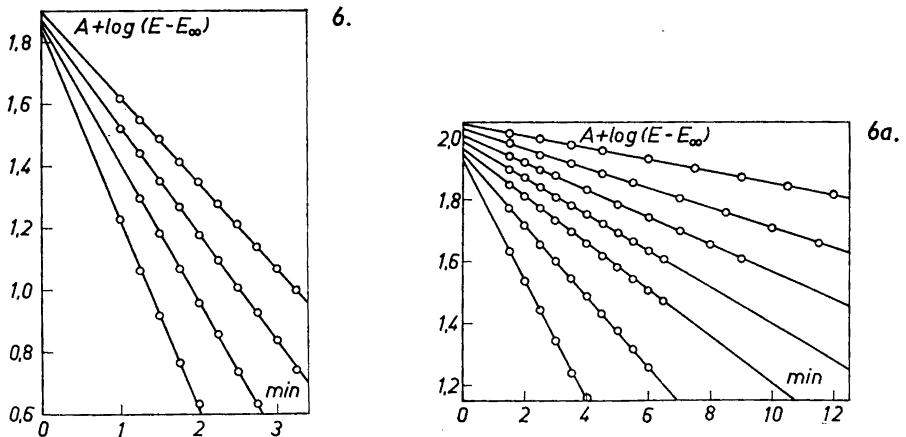


Fig. 6. Benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$, $d = 5 \text{ cm}$ und $C = 8,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A:	2,03	2,00	2,00	1,95
pH:	5,460	5,350	5,227	5,114

Fig. 6a. Benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A:	2,17	2,13	2,10	2,13	2,04	2,08	2,05
pH:	6,659	6,433	6,284	6,157	6,038	5,850	5,610
$C \times 10^6 \text{ M}$:	9,3	9,3	9,3	8,0	9,3	8,0	8,0

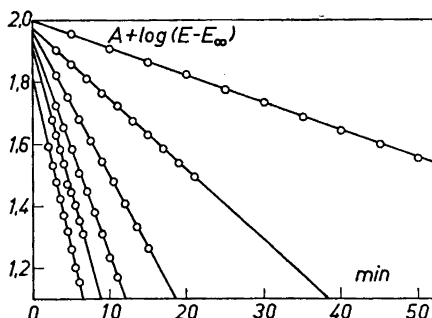


Fig. 7. Benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$, $d = 2 \text{ cm}$ und $C = 8,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A:	2,13	2,10	2,08	2,05	2,03	1,94
pH:	11,50(5)	11,95(5)	12,25(5)	12,43	12,55(5)	12,65

(Absorptionsmaximum von G_1) mit $d = 5 \text{ cm}$ für $\text{pH} < 7$ gemessen, und bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ (Absorptionsmaximum von R) mit $d = 2 \text{ cm}$ für $\text{pH} > 7$ gemessen. In den Figuren 6, 6a und 7 sind die kinetischen Verläufe in den sauren und alkalischen Lösungen wiedergegeben, in welchen die Messungen der graphischen Berechnung von k_1 und k_2 bzw. k_3 und k_4 zu Grunde lagen. Fig. 8 zeigt k als Funktion des pH-Wertes. (Vergleiche Formel (10)).

Bestimmung von k_1 und k_2 . Im Gebiet $5,1 < \text{pH} < 6,7$ ist k_1 aus Formel (11) durch Einsetzen der Beziehung $k_2 = k_1/K_2$ und zusammengehörigen Werten von k und $[\text{H}^+]$ berechnet worden. Die Figuren 9 und 9a zeigen, dass k_1 als Funktion von $[\text{H}^+]$ eine Gerade ist. Graphische Bestimmung ergab das Resultat: $k_1^0 = 5,2 \times 10^{-3}$, $k_1' = 8,0 \times 10^4$. Man erhält also:

$$k_1 = 5,(2) \times 10^{-3} + 8,0 \times 10^4 [\text{H}^+]; k_2 = 5,(2) \times 10^{-5} + 8,0 \times 10^2 [\text{H}^+]$$

(Min^{-1}); $[\text{H}^+]$ in Mol/l.

Bestimmung von k_3 und k_4 . Im Gebiet $\text{pH} > 11,9$ gilt, dass $k = k_3$ ist. Fig. 10 zeigt, dass k_3 in diesem Gebiet eine lineare Funktion von $[\text{OH}^-]$ ist. Da k_3 klein ist, konnte es nicht graphisch ermittelt werden; k_3' wurde zu 2,0(4) bestimmt.

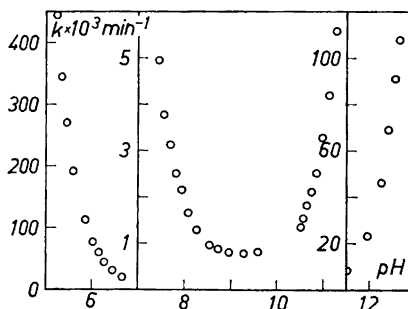


Fig. 8. Benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von pH. \circ sind experimentell gefundene Werte.

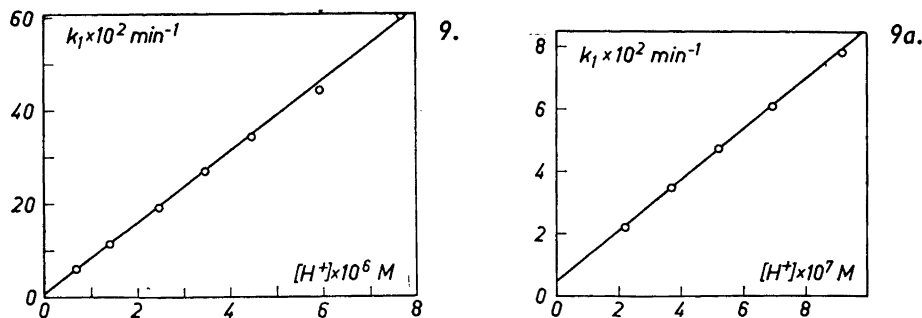


Fig. 9 und 9a. Benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[H^+]$.

Für die Bestimmung von k_3° wurden zusammengehörige Werte von k und $[H^+]$ in Formel (10) eingesetzt. k_3 wird mit den bekannten Werten von k_1 , k_2 , K_1 , K_3 , K_4 und K_6 und der Beziehung $k_4 = k_3 \cdot K_6$ berechnet. $[H^+]$ wird so gewählt, dass der Ausdruck $K_3 K_4$ in Formel (10) nur den Charakter eines Korrektionsgliedes hat, in welchem Falle der geschätzte Wert von K_4 ausreichend ist. Aus dem erhaltenen k_3 wird $k_3^\circ = k_3 - k_3' \cdot [OH^-]$ berechnet. Folgende vier Berechnungen wurden ausgeführt:

$[H^+] \times 10^6 \text{ M}$	0,452	0,78(2)	1,59(2)	2,96
$k \times 10^4 \text{ Min}^{-1}$	7,9(1)	7,7(5)	8,5(9)	9,6(9)
$k_3^\circ \times 10^4 \text{ Min}^{-1}$	4,5(4)	4,6(4)	5,1(2)	4,9(7)

Mittelwert: $k_3^\circ = 4,8 \times 10^{-4} \text{ Min}^{-1}$.

Man erhält also

$$k_3 = 4,8 \times 10^{-4} + 2,0(4) [OH^-]; k_4 = 4,5 \times 10^{-4} + 1,8(9) [OH^-] \quad (\text{Min}^{-1});$$

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

II. 4"-Chlor-benzaurin

Als *Präparat* wurde das in einer früheren Arbeit beschriebene Perchlorat des Farbstoffes verwendet (Benzaurinstudien I.⁸).

Puffersubstanzen waren Dinatriumhydrogenphosphat-Natriumhydroxyd, Borsäure-Natriumhydroxyd, Natriumdihydrogenphosphat-Dinatriumhydrogenphosphat in den pH-Intervallen 9,8–11,5, 8,0–9,7, 5,6–7,9.

In sämtlichen unten dargelegten Messungen war die Gesamtkonzentration C des Farbstoffes in den Messlösungen $9,0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Die *Lichtabsorptionskurven* für R (rot), G_1 (gelb) und G_2 (rotgelb) finden sich in Fig. 11 wieder. Sämtliche Kurven wurden bei $d = 5 \text{ cm}$ aufgenommen; die R-Kurve bei pH = 9,45 mit $E_R/E_\infty = 3,80$, die G_1 -Kurve durch Extrapolationsverfahren bei pH = 6,15 und die G_2 -Kurve bei $[H^+] = 1,015 \text{ M}$ mit $E_{G_1}/E = 5,25$. Die Berechnungen von ϵ wurden wie beim Benzaurin ausgeführt.

Es wurden folgende Daten für die Maxima erhalten:

$$(\epsilon_R)_{\max} = 4,0 \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 555 \text{ m}\mu; (\epsilon_{G_1})_{\max} = 1,6(5) \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 450 \text{ m}\mu;$$

$$(\epsilon_{G_2})_{\max} = 13(,0) \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 495 \text{ m}\mu; (\epsilon_{G_3})_{\max} = 6,0 \times 10^4 \text{ bei } \lambda \approx 410 \text{ m}\mu.$$

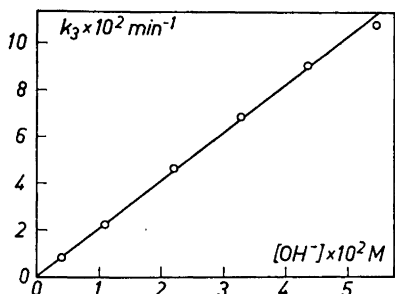


Fig. 10. Benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 als Funktion von $[\text{OH}^-]$.

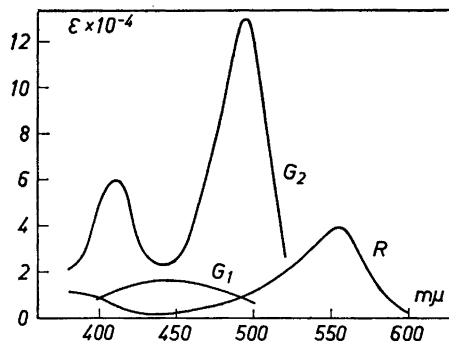


Fig. 11. 4'-Chlor-benzaurin. Lichtabsorptionskurven. R ist das rote Ion $[(\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]^-$, G_1 das gelbe Molekül $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$) und G_2 das rotgelbe Ion $[(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]^+$.

Bestimmung von K_1 aus Formel (1) erfolgte im Gebiet $7,2 < \text{pH} < 8,3$. Die Extinktionsmessungen wurden bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ und $d = 2 \text{ cm}$ ausgeführt; E_0 wurde durch Extrapolation erhalten. Fig. 12 zeigt $1/E_0$ als Funktion von $[\text{H}^+]$.

Resultat: $E_R = 0,69(5)$; $K_1 = 2,2(2) \times 10^7$; $1/K_1 = 4,5 \times 10^{-8}$

Bestimmung von K_3K_6 und K_6 aus Formel (3) im Gebiet $8,4 < \text{pH} < 9,5$. E_∞ wurde bei $d = 5 \text{ cm}$ und $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ gemessen. E_R wurde bei $d = 2 \text{ cm}$ durch Extrapolation für sechs Lösungen zu $0,692 \pm 0,004$ bestimmt (in guter Übereinstimmung mit dem Wert oben bei der Bestimmung von K_1). Folglich war $(E_R)_{5 \text{ cm}} = 1,73(0)$. Fig. 13 zeigt $1/E_\infty$ als Funktion von $[\text{H}^+]$.

Resultat: $K_6 = 0,90$; $K_3K_6 = 3,0(7) \times 10^{-10}$; $K_3 = 3,4 \times 10^{-10}$

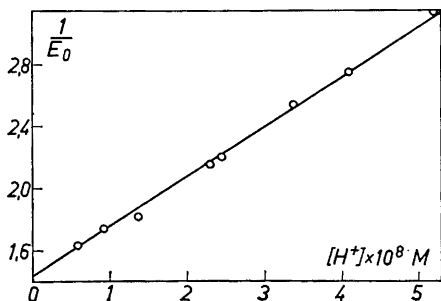


Fig. 12. 4'-Chlor-benzaurin. $1/E_0$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ für die Bestimmung von K_1 (und E_R). $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ und $d = 2 \text{ cm}$.

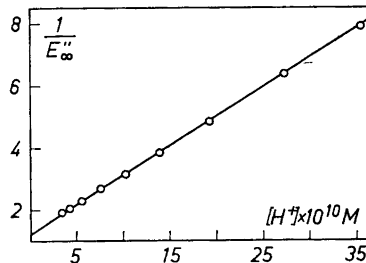


Fig. 13. 4'-Chlor-benzaurin. $1/E_\infty$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ für die Bestimmung von K_3K_6 und K_6 . $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$.

Tabelle 2. 4'-Chlor-benzaurin. Messungen bei 550 m μ zur Bestimmung von K_2 ; $d=5$ cm, $C = 9,0 \times 10^{-6}$ M.

$[H^+] \times 10^6$ M	41,0	33,7	24,5	23,1	13,7(3)	9,2(1)	5,9(5)
E_∞	0,014(0)	0,016(0)	0,022(5)	0,023(5)	0,042(0)	0,055(5)	0,083(5)
K_2	133	140	136	139	127	141	140

Bestimmung von $K_5 = K_6/K_4$ und K_6 aus Formel (4) konnte aus bereits erwähntem Grund nicht ausgeführt werden. Aus den Messungen wurde ein ungefährender Wert von K_4 geschätzt. $K_4 \approx 14 \times 10^{-11}$.

Bestimmung von K_2 aus Formel (5) im Gebiet $7,2 < \text{pH} < 8,3$. Die Messlösungen waren identisch mit denen, die bei der Bestimmung von K_1 oben verwendet wurden. E_∞ wurde bei $\lambda = 550$ m μ und $d = 5$ cm gemessen; das entsprechende E_R ist dann 1,73(0). Für K_1 und K_6 wurden die oben bestimmten Werte eingesetzt. Die Resultate sind in Tabelle 2 aufgeführt. Als Mittelwert wurde $K_2 = 137$ erhalten.

Die oben bestimmten Konstanten ergeben das Produkt $K_1 K_2 K_3 K_6 = 0,93$.

Bestimmung von K_7 . In der ersten Mess-serie bei der Ionenstärke 1,00 M variierte $[H^+]$ zwischen 0,25 und 1,00 M. E wurde bei $d = 5$ cm und bei $\lambda = 490$ m μ gemessen. Fig. 14 zeigt $[H^+]/\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right)$ als Funktion von $[H^+]$. Man erhält (mit $E_{G_1}/(1 + K_2) = 0,004$)

$$E_{G_1} = 5,5(9) \quad ; \quad (K_7(1 + K_2) = 4,3)$$

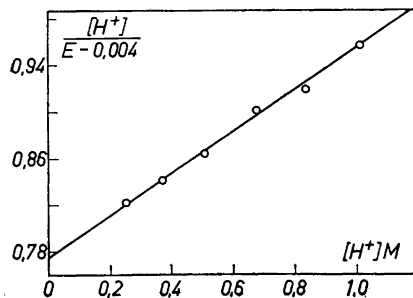


Fig. 14. 4'-Chlor-benzaurin. $[H^+]/\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von E_{G_1} . $\lambda = 490$ m μ und $d = 5$ cm.

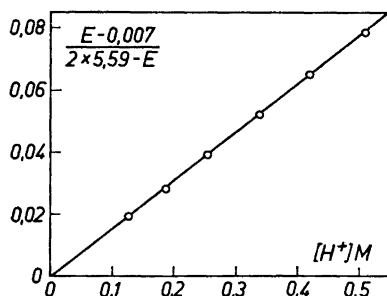
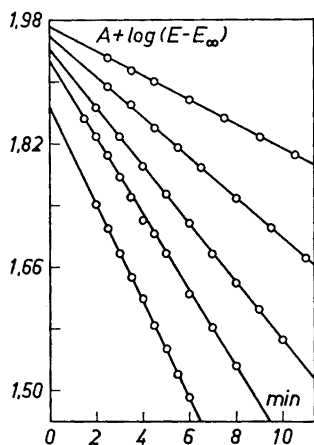
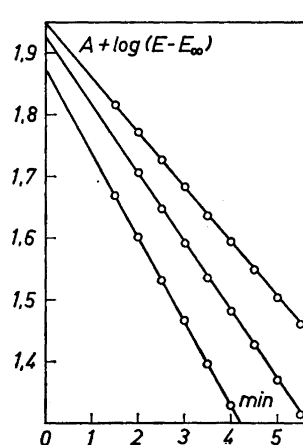


Fig. 15. 4'-Chlor-benzaurin. $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2} \right) / (E_{G_1} - E)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_7 . $\lambda = 490 \text{ m}\mu$ und $d = 10 \text{ cm}$.

In der zweiten Mess-serie bei der Ionenstärke 0,50 M, wo $[H^+]$ zwischen 0,12 und 0,50 M variierte, wurde E bei $d = 10 \text{ cm}$ gemessen. Mit $E_{G_1} = 2 \times 5,59$ und $E_{G_1}/(1 + K_2) = 0,007$ wird in Fig. 15 $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2} \right) / (E_{G_1} - E)$ als Funktion von $[H^+]$ wiedergegeben. Man erhält $K_7(1 + K_2) = 6,4(4)$. Das Einsetzen von $K_2 = 137$ ergibt $K_7 = 4,7 \times 10^{-2}$.



16.



16a.

Fig. 16. 4'-Chlor-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A:	2,17	2,14	2,11	2,08	2,02
pH:	6,555	6,313	6,151	6,003	5,915

Fig. 16a. 4'-Chlor-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A:	2,10	2,08	2,02
pH:	5,752	5,648	5,590

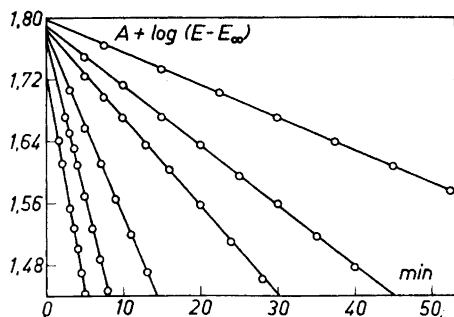


Fig. 17. 4'-Chlor-benzaurin. Reaktionskinetik bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ und $d = 2 \text{ cm}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A:	1,98	1,96	1,95	1,94	1,93	1,88
pH:	11,03(5)	11,33	11,51(5)	11,82	12,06	12,21(5)

Messungen der Aufhellungsgeschwindigkeit. k wurde im Gebiet $5,5 < \text{pH} < 12,3$ bestimmt. Für $\text{pH} < 7$ wurde E bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ mit $d = 5 \text{ cm}$ gemessen; für $\text{pH} > 7$ wurde E bei $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ mit $d = 2 \text{ cm}$ gemessen. Die Figuren 16, 16a und 17 zeigen die kinetischen Verläufe in den sauren und alkalischen Lösungen, in welchen die Messungen der graphischen Berechnung von k_1 und k_2 bzw. k_3 und k_4 zu Grunde lagen. Fig. 18 zeigt k als Funktion von pH.

Bestimmung von k_1 und k_2 erfolgte im Gebiet $5,6 < \text{pH} < 6,5$, analog den Berechnungen für Benzaurin. Fig. 19 zeigt k_1 als Funktion von $[\text{H}^+]$ (eine Gerade). Man erhält $k_1^\circ = 5,0 \times 10^{-3}$ und $k_1' = 4,8 \times 10^4$. Es gilt also (mit $[\text{H}^+]$ in Mol/l):

$$k_1 = 5,0 \times 10^{-3} + 4,8 \times 10^4 [\text{H}^+]; k_2 = 3,65 \times 10^{-5} + 3,5 \times 10^2 [\text{H}^+] (\text{Min}^{-1})$$

Bestimmung von k_3 und k_4 . Für $\text{pH} > 11$ wächst k stark mit dem pH-Wert. Aus zusammengehörigen Werten von k und $[\text{H}^+]$ wird k_3 aus Formel (13)

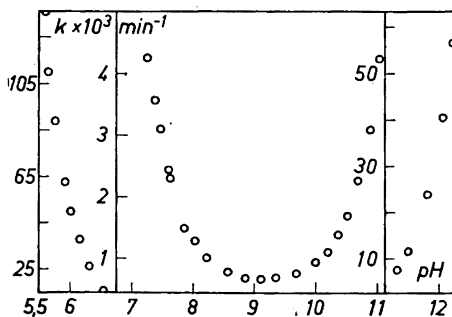


Fig. 18: 4'-Chlor-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von pH. O sind experimentell gefundene Werte.

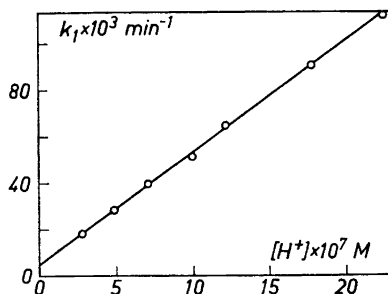
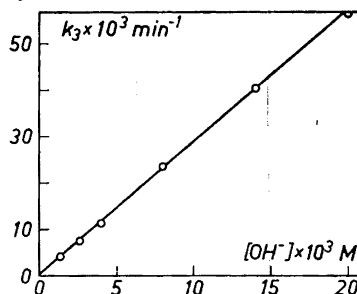


Fig. 19. 4'-Chlor-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[\text{H}^+]$.

Fig. 20. 4'-Chlor-benzaurin. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 als Funktion von $[\text{OH}^-]$.



berechnet. Der Ausdruck $k_4 \cdot [\text{H}^+] / ([\text{H}^+] + K_4)$ ist hier ein Korrektionsglied, weniger als 5 % von k betragend, und kann daher mit dem oben geschätzten Wert von K_4 zufriedenstellend berechnet werden (bei den höheren pH-Werten wird es vernachlässigt). Aus Fig. 20 geht hervor, dass k_3 eine lineare Funktion von $[\text{OH}^-]$ ist. Wie beim Benzaurin ist k_3° so klein, dass es nicht graphisch ermittelt werden kann. Man erhält $k_3' = 2,8(7)$. k_3° wurde wie beim Benzaurin nach untenstehenden Berechnungen bestimmt.

$[\text{H}^+] \times 10^9 \text{ M}$	0,397	0,76(7)	1,39(0)	2,72
$k \times 10^4 \text{ Min}^{-1}$	6,9(8)	6,6(8)	6,8(2)	7,8(1)
$k_3^\circ \times 10^4 \text{ Min}^{-1}$	3,8(5)	4,0(4)	4,1(3)	4,2(3)

Mittelwert: $k_3^\circ = 4,1 \times 10^{-4} \text{ Min}^{-1}$.

Man erhält also mit $[\text{OH}^-]$ in Mol/l:

$$k_3 = 4,1 \times 10^{-4} + 2,8(7)[\text{OH}^-]; k_4 = 3,7 \times 10^{-4} + 2,5(9)[\text{OH}^-] \text{ (Min}^{-1}\text{)}$$

DISKUSSION

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der bestimmten Konstanten für Benzaurin und 4'-Chlor-benzaurin. Es geht aus der Zusammenstellung hervor, dass eine Substitution von Wasserstoff gegen Chlor in der freien Parastellung die Konstanten des Systems wenig ändert. Nur bei drei Gleichgewichtskonstanten ist eine mit Sicherheit verifizierte Änderung vorzufinden. Die Protolysenkonstanten K_7 und $1/K_1$ sind mit den ungefähren Faktoren 2,8 bzw. 1,2 und die Hydratationskonstante K_2 mit dem ungefähren Faktor 1,4 gewachsen. Sonstige Abweichungen in den Gleichgewichtskonstanten dürfen als innerhalb der Fehlergrenzen liegend betrachtet werden. Bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten ist es auffallend, dass k_1° (ganz besonders) und k_3° fast die gleichen sind. Dagegen wächst k_1 mit der $[\text{H}^+]$ bedeutend schneller bei Benzaurin ($k_1' = 8,0 \times 10^4$) als bei 4'-Chlor-benzaurin ($k_1' = 4,8 \times 10^4$). (Vergleiche die Änderung in K_7 .) In alkalischen Lösungen wächst k_3 mit der $[\text{OH}^-]$ schneller bei 4'-Chlor-benzaurin als bei Benzaurin (k_3' ist 2,9 im Vergleich zu 2,0).

Tabelle 3. Zusammenfassung der Ergebnisse. $[H^+]$ und $[OH^-]$ in Mol/l.

—	K_7	$1/K_1$	K_3	K_4	K_5	K_6
Benzaurin	$1,6(6) \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-10}$	$\sim 7 \times 10^{-11}$	100	0,93
4 [*] -Chlorbenzaurin	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-10}$	$\sim 14 \times 10^{-11}$	137	0,90

—	$k_1 \text{ Min}^{-1}$	$k_2 \text{ Min}^{-1}$
Benzaurin	$5, (2) \times 10^{-3} + 8,0 \times 10^4 [H^+]$	$5, (2) \times 10^{-5} + 8,0 \times 10^3 [H^+]$
4 [*] -Chlorbenzaurin	$5, (0) \times 10^{-3} + 4,8 \times 10^4 [H^+]$	$3, (65) \times 10^{-5} + 3,5 \times 10^3 [H^+]$

—	$k_3 \text{ Min}^{-1}$	$k_4 \text{ Min}^{-1}$
Benzaurin	$4,8 \times 10^{-4} + 2,0(4) [OH^-]$	$4,5 \times 10^{-4} + 1,8(9) [OH^-]$
4 [*] -Chlorbenzaurin	$4,1 \times 10^{-4} + 2,8(7) [OH^-]$	$3,7 \times 10^{-4} + 2,5(9) [OH^-]$

Das Einführen des Cl-Atoms hat die Lichtabsorptionskurven etwas geändert. Das (ϵ_R)-Maximum und das grosse (ϵ_G)-Maximum sind um etwa 5 m μ und das kleine (ϵ_G)-Maximum um cirka 10 m μ gegen rot verschoben worden.

Herrn Professor Sven Bodfors spreche ich meinen herzlichsten Dank für seine wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit aus. Ebenso danke ich Herrn Professor Sture Fronäus und Herrn Dozent Rune Cigén für wertvolle Diskussionen.

Fräulein Lena Hansson war als Assistentin im Laboratorium behilflich.

Die Synthese von Benzaurinperchlorat wurde von Herrn Olle Nilsson, Lund, die Mikroelementaranalyse von Herrn Dr. Alfred Bernhardt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/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. Hansson, H. G. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1309 (= Benzaurinstudien II.).
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. Döbner, O. *Ann.* **217** (1883) 223.
6. Pfeiffer, P. *Ann.* **412** (1917) 253, S. 331.
7. Meyer, R. und Gerloff, W. *Ber.* **56** (1923) 98.
8. Hansson, H. G. und Nilsson, O. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **29** (1959) No. 9
(= Benzaurinstudien I.).

Eingegangen am 29. September 1959.