

Benzaurinstudien

V. Gleichgewichte und Reaktionskinetik des 3,3'-Dimethoxybenzaurins in wässrigen Lösungen

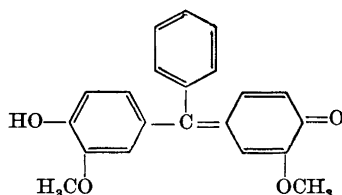
HANS GUSTAF HANSSON

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

In two previous papers^{1,2} the equilibrium and kinetic conditions in aqueous solutions of benzaurin and three substituted benzaurins, 3,3',5,5'-tetrabromo-benzaurin, 3,3'-dibromo-5,5'-dimethyl-benzaurin and 4''-chloro-benzaurin, were laid down in an equilibrium system that consists of three coloured "anhydrous" forms and three colourless "carbinolic" forms. The equilibrium constants of the protolytic reactions between the "anhydrous" or the "carbinolic" forms, and of the hydration reactions between corresponding "anhydrous" and "carbinolic" forms were determined through calculations on values, belonging together, of the light absorption E and the $[H^+]$. The velocity constants of the hydration reactions, which appear as a gradual fading of the colour of the solutions until equilibrium is reached, were determined by following E as a function of time.

In the present paper the corresponding investigation of the 3,3'-dimethoxy-benzaurin is presented according to the same scheme. The constants determined refer to the ionic strength 0.50 M, the temperature 20°C and a solvent with the composition 98 % water + 2 % acetone.

In zwei früheren Veröffentlichungen^{1,2} wurde über Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse in wässriger Lösung bei Benzaurin und drei substituierten Benzaurinen, nämlich 3,3',5,5'-Tetrabrom-benzaurin, 3,3'-Dibrom-5,5'-dimethyl-benzaurin und 4''-Chlor-benzaurin, berichtet. Die zum Gleichgewichtsschema gehörenden Protolysen-, Hydratations- und Geschwindigkeitskonstanten wurden bestimmt. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate einer entsprechenden Untersuchung über 3,3'-Dimethoxy-benzaurin dargelegt. Wie erwartet können die Verhältnisse bei diesem Farbstoff mit demselben Schema beschrieben werden, das sich für die früher untersuchten Farbstoffe des Benzaurintypus^{1,2} als gültig zeigte. Das Schema wird unten wiedergegeben, wobei die Konstanten in derselben Weise wie in den vorhergehenden Arbeiten definiert werden.



3,3'-Dimethoxy-benzaurin.
Anhydrid (G_1).

Die in das Schema * eingehenden Konstanten werden folgendermassen 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:

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

Aus den Definitionen ergibt sich $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6 = 1$.

Ferner wird $K_6/K_4 = K_5$ gesetzt.

Die Geschwindigkeitskonstanten:

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

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

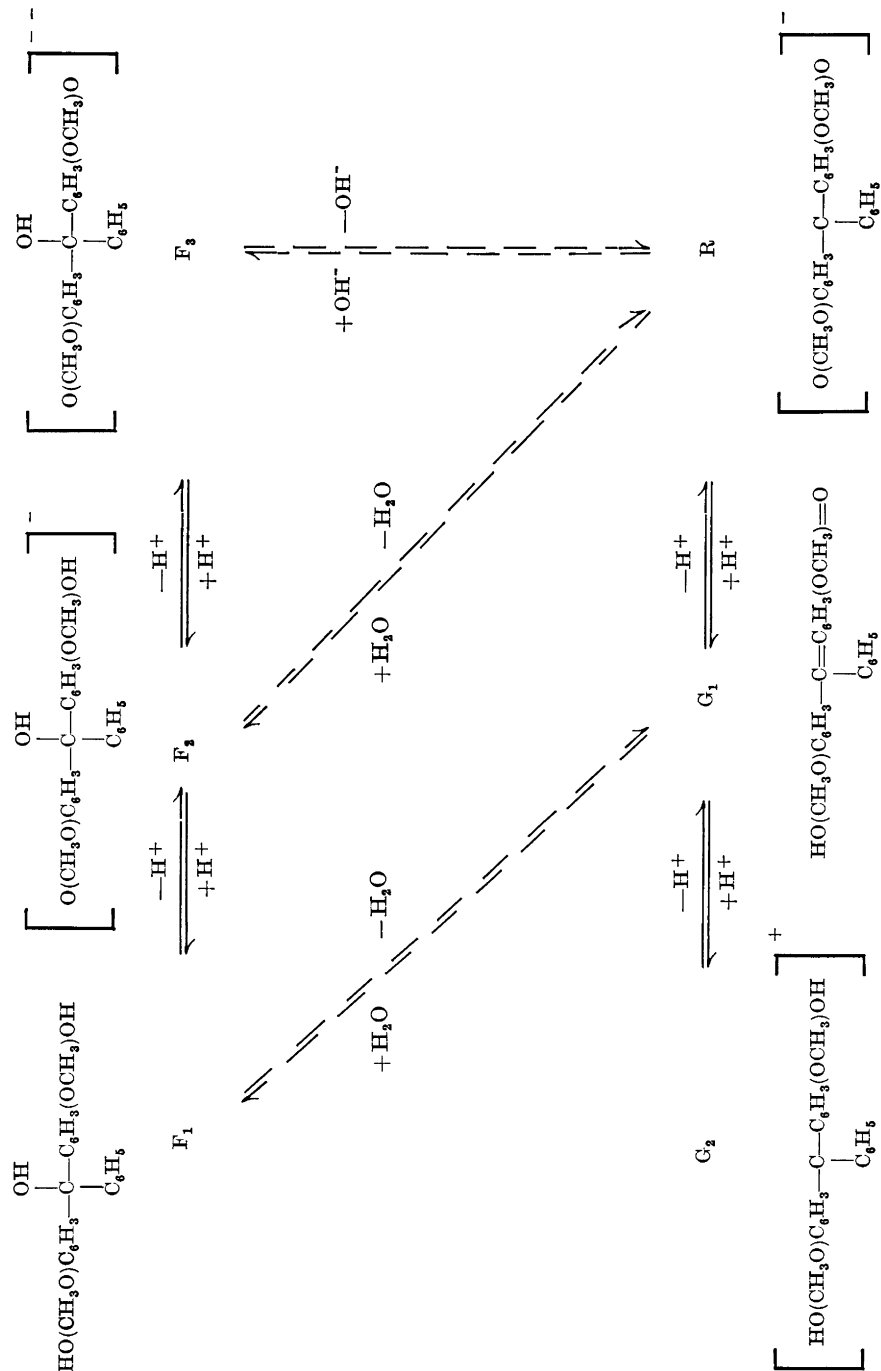
k_3 für die Reaktion $R + H_2O \rightarrow F_2$ einschliesslich $R + OH^- \rightarrow F_3$

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

k_1 und k_3 enthalten die Aktivität des Wassers. Es gilt, dass $k_2 = k_1/K_2$ und $k_4 = k_3 \cdot K_6$ ist.

Es wird also angenommen, dass der Farbstoff in wässriger Lösung teils eine Reihe von gefärbten Formen (R , G_1 und G_2) bildet, die in momentanem Protonengleichgewicht mit einander stehen, teils eine Reihe von farblosen Formen (F_1 , F_2 und F_3) bildet, die gleichfalls in momentanem Protonengleichgewicht mit einander stehen. Eine farblose Form entsteht aus der entsprechenden gefärbten durch Aufnahme von Wasser, ein reversibler Prozess, der meistens eine Zeitreaktion ist. Durch Auflösen des Farbstoffes (G_1) in wasserfreiem Aceton erhält man eine Stammlösung, die keine der F—Formen enthält. Beim Mischen einer solchen Stammlösung mit einem Puffer wird eine Lösung erhalten, deren Farbe wegen der fortlaufenden Hydratation aufhellt. Nachdem Gleichgewicht eingetreten ist, wird im allgemeinen ein konstanter Endwert,

* Ausgezogene Pfeile bezeichnen Momentanreaktionen, gestrichelte Pfeile Zeitreaktionen.



E_∞ , der Lichtextinktion der Lösung erhalten. Aus zusammengehörigen Werten von E_∞ und $[H^+]$ können in geeignet gewählten pH-Intervallen die Konstanten K_2 , K_3 , K_4 und K_6 , und in sauren Lösungen, wo sich das Gleichgewicht fast momentan einstellt, K_7 ermittelt werden. Dadurch dass der Verlauf der Aufhellung spektrophotometrisch verfolgt wird, werden die Geschwindigkeitskonstanten und (durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$) die Lichtextinktion, E_0 , im Moment des Mischens bestimmt. Aus zusammengehörigen Werten von E_0 und $[H^+]$ wird K_1 bestimmt. Die Formeln für die Berechnung der verschiedenen Konstanten sind in den früheren Aufsätzen^{1,2} abgeleitet worden und werden im Folgenden durch die Bezugswahlen in diesen Arbeiten gekennzeichnet. "Formel (10; III.)" bezieht sich folglich auf die Formel mit der Nummer (10) im Aufsatz "Benzaurinstudien III."²

Dimethoxy-benzaurin unterscheidet sich von den früher untersuchten Farbstoffen^{1,2} vor allem dadurch, dass die Hydratations- (Aufhellungs-) Geschwindigkeit im ganzen in Frage kommenden pH-Gebiet wesentlich geringer ist. Die Wartezeit vor der Messung von E_∞ wird also länger und die störende Einwirkung evtl. irreversibler Verläufe stärker hervortretend. Die Reproduzierbarkeit bei Messung von E_∞ war aus dem Grunde weniger gut als bei den früheren Untersuchungen und die erhaltenen Werte der Konstanten demzufolge mit grösserer Unsicherheit behaftet.

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Allgemeines. Apparatur und Methoden bei den Messungen waren die gleichen wie bei den früheren Untersuchungen^{1,2}. Für die Messungen der Lichtextinktion wurde folglich ein Beckman-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, benutzt. Die Messungen von $[H^+]$ wurden mit Chinhydronelektroden für $pH \leq 8,2$ und mit Platin-Wasserstoffgaselektroden für $pH > 8,2$ ausgeführt. Als Vergleichs-Lösung wurde eine HCl-NaCl-Lösung mit bekannter $[H^+]$ verwendet.

Bei der Bereitung der Messlösungen wurden zu 49,0 ml Puffer 1,050 ml Stammlösung des Farbstoffes in Aceton mit einer Injektionsspritze hinzugefügt. Die Stammlösungen waren in Bezug auf den Farbstoff $1,8 \times 10^{-4}$ M. Um ihre Empfindlichkeit gegen Spuren von Wasser (Hydratation) zu verringern wurden sie mit Triäthylamin² zu einer ungefährigen Konzentration von 5×10^{-3} M versetzt. Die Ionenstärke der Puffer war so bemessen, dass die Ionenstärke der Endlösungen 0,50 * betrug. Als Zusatzsalz wurde NaCl verwendet.

Die bestimmten Konstanten beziehen sich also auf ein Lösungsmittel von der Zusammensetzung 98 % Wasser + 2 % Aceton; Ionenstärke 0,50 M.

Die Temperatur im Küvetten-Haus des Beckman-Apparates betrug 20°C. Die Puffer und die Endlösungen für die Bestimmung von E_∞ wurden im Thermostaten bei 20°C aufbewahrt. Beim Mischen von 1 ml Aceton mit 49 ml Wasser (Puffer) steigt die Temperatur um etwa 0,5°. Folglich werden die Geschwindigkeitskonstanten zu Mittelwerten im Temperaturintervall 20,0°–20,5°. Die für die Bestimmung von K_1 berechneten E_0 -Werte beziehen sich auf die Temperatur 20,5°. Dasselbe gilt von den früheren Untersuchungen^{1,2}.

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

* Bei der Bestimmung von K_7 musste eine primäre Mess-serie bei der Ionenstärke 1,00 M ausgeführt werden.

Das verwendete Präparat des Farbstoffes war das in einer früheren Arbeit beschriebene Anhydrid³. Der Farbstoff wurde in den Gebieten $5,5 < \text{pH} < 12,0$ und $0 \leq \text{pH} < 1,1$ untersucht.

In sämtlichen untenstehenden Messungen war, bis auf einige nicht aufgeführte Kontrollmessungen, die Gesamtkonzentration C des Farbstoffes in der Messlösung $3,8 \times 10^{-6}$ M. Die eingeführten Bezeichnungen haben dieselbe Bedeutung wie früher^{1,2}. Folglich stellt E_R (E_{G_1} , E_{G_2}) die Extinktion bei der jeweiligen Schichtdicke für eine Lösung dar, in der $[R]$ ($[G_1]$, $[G_2]$) gleich C ist.

Als Puffersubstanzen wurden Dinatriumhydrogenphosphat-Natriumhydroxyd, Borsäure-Natriumhydroxyd und Natriumdihydrogenphosphat-Dinatriumhydrogenphosphat in folgenden ungefähren pH-Intervallen verwendet: 9,8—11,6; 7,8—9,5; 5,5—7,8. Im Gebiet $0 \leq \text{pH} < 1,1$ wurde $[\text{H}^+]$ durch Zusatz von bestimmten Mengen HCl definiert. Im Gebiet $\text{pH} > 11,6$ wurde $[\text{OH}^-]$ durch Zusatz von bestimmten Mengen NaOH definiert. $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ ist früher¹ zu $1,22 \times 10^{-14}$ bestimmt worden.

Die Lichtabsorptionskurven für die gefärbten Formen R, G_1 und G_2 finden sich in Fig. 1 wieder, die den molekularen Lichtextinktionskoeffizienten ϵ als Funktion der Wellenlänge λ in $m\mu$ zeigt.

Die Aufnahme der R-Kurve wurde in einer Lösung mit $\text{pH} = 9,47$ vorgenommen. Aus den gemessenen Extinktionen (E) wurde ϵ_R unter Berücksichtigung der Konzentrationen der übrigen Formen berechnet.

Die G_1 -Kurve wurde in Lösungen mit $\text{pH} = 5,59$ aufgenommen. Da die Gleichgewichtsextinktionen (E_∞) klein sind, wurde E_0 durch Extrapolation ermittelt. Aus E_0 wurde auf dieselbe Weise wie früher^{1,2} ϵ_{G_1} berechnet.

Die G_2 -Kurve wurde in einer Lösung mit $[\text{H}^+] = 1,00$ M (Ionenstärke = 1,00 M) aufgenommen. Aus den erhaltenen E -Werten wurde ϵ_{G_2} in der früher beschriebenen Weise² mit $E_{G_2}/E = 4,2(1)$ berechnet.

Sämtliche Kurve wurden bei der Schichtdicke $d = 5$ cm aufgenommen.

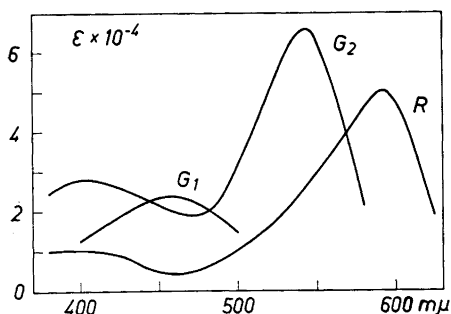


Fig. 1. Lichtabsorptionskurven. R ist das blaue Ion $[(\text{O}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]^-$; G_1 das gelbe Molekül $(\text{HO}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3\text{O}-\text{O})$ und G_2 das rote Ion $[(\text{HO}-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$.

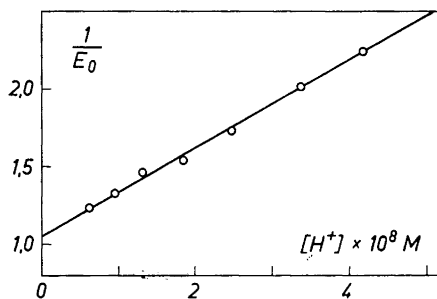


Fig. 2. $1/E_0$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ für die Bestimmung von K_1 (und E_R). $\lambda = 592$ $m\mu$ und $d = 5$ cm.

Die Daten für die Maxima betragen:

$(\epsilon_R)_{\max} = 5,0 \times 10^4$	bei	$\lambda \approx 592 \text{ m}\mu$
$(\epsilon_R)_{\max} = 1,0 \times 10^4$	bei	$\lambda \approx 400 \text{ m}\mu$
$(\epsilon_{G_1})_{\max} = 2,4 \times 10^4$	bei	$\lambda \approx 458 \text{ m}\mu$
$(\epsilon_{G_1})_{\max} = 6,6 \times 10^4$	bei	$\lambda \approx 544 \text{ m}\mu$
$(\epsilon_{G_2})_{\max} = 2,8 \times 10^4$	bei	$\lambda \approx 404 \text{ m}\mu$

Bestimmung von K_1 im Intervall $7,3 < \text{pH} < 8,3$. Die Aufhellung der Messlösungen wurde extinktiometrisch bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ (Absorptionsmaximum von R) und mit $d = 5 \text{ cm}$ verfolgt. Durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$, wo nur die Formen R und G_1 vorliegen, wurde E_0 erhalten. In Fig. 2 ist $1/E_0$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man erhält eine Gerade laut Formel:

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

Graphische Bestimmung ergab als Resultat:

$$E_R = 0,95(5); \quad K_1 = 2,7(1) \times 10^7; \quad 1/K_1 = 3,7 \times 10^{-8}.$$

Bestimmung von K_3K_6 und K_6 im Intervall $8,4 < \text{pH} < 9,4$. E_∞ wurde bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ mit $d = 5 \text{ cm}$ gemessen. Entsprechendes E_R wurde durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ für fünf Lösungen im selben pH-Gebiet bestimmt. Aus den E_0 -Werten wurde, nach Korrektur für $[G_1]$, $E_R = 0,949 \pm 0,004$ erhalten; der Wert stimmt gut überein mit dem oben erhaltenen bei der Bestimmung von K_1 . Es gilt die folgende Formel:

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

Die gemessenen E_∞ -Werte wurden, wie früher beschrieben¹, korrigiert und zwar mit Rücksicht auf die geringen Konzentrationen von G_1 und F_3 , die

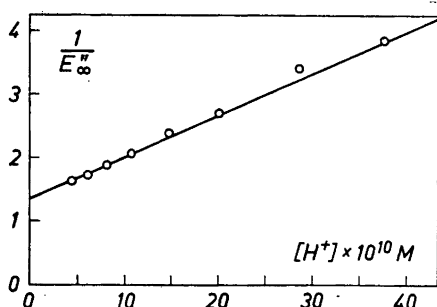


Fig. 3. $1/E''_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_3K_6 und K_6 . $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$.

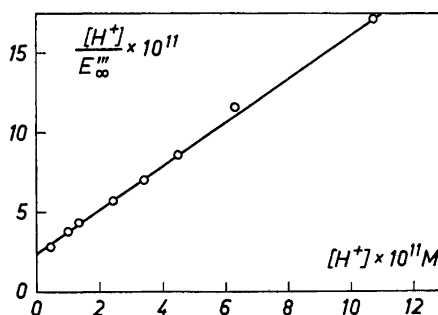


Fig. 4. $[H^+]/E'''_\infty$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_5 und K_6 . $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$.

nicht ganz vernachlässigt werden können *. (Die Formel oben setzt voraus, dass $[G_1]$ und $[F_3]$ Null sind.) Aus den korrigierten Werten, E''_{∞} , ist in Fig. 3 $1/E''_{\infty}$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man erhält, nach Formel (3; II.) oben, eine Gerade. Die graphische Bestimmung ergab das Resultat:

$$K_6 = 3,6 \quad K_3 K_6 = 1,60 \times 10^{-9}$$

Bestimmung von $K_5 = K_6/K_4$ und K_6 im Intervall $9,8 < \text{pH} < 11,4$. E_{∞} wurde bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ mit $d = 5 \text{ cm}$ gemessen. Da die Stammlösung nicht dieselbe wie oben war, wurde die Bestimmung von E_R durch Extrapolation wiederholt. Aus sieben Versuchen im Intervall $9,8 < \text{pH} < 10,9$ wurde $E_R = 0,983 \pm 0,003$ erhalten. Es gilt die folgende Formel:

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

Da die Formel voraussetzt, dass $[F_1]$ (und $[G_1]$) Null sind, wurden die gemessenen E_{∞} -Werte mit Rücksicht auf die kleine Menge F_1^* , die nicht ganz zu vernachlässigen ist, korrigiert¹. Aus den korrigierten Werten, E'''_{∞} , ist in Fig. 4 $[H^+]/E'''_{\infty}$ als Funktion von $[H^+]$ aufgetragen. Man erhält eine Gerade gemäss der Formel (4; II.). Durch graphische Bestimmung wurde das Resultat

$$K_6 = 2,9; \quad K_5 = K_6/K_4 = 4,2(4) \times 10^{10}$$

erhalten.

Aus obenstehendem Ergebnis wurde

$$K_6 = 3,2(5); \quad K_3 = 4,(93) \times 10^{-10}; \quad K_4 = 7,(7) \times 10^{-11}$$

erhalten.

Bestimmung von $(E_{\infty})_{\text{max}}$. Im Gebiet $9,1 \leq \text{pH} \leq 10,2$ kann E_{∞} (nach Korrektur für $[G_1]$, falls dieses nicht vernachlässigt werden kann) als Funktion von $[H^+]$ mit der Formel

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

wiedergegeben werden.

Dann gilt ferner, dass

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

ist.

* Die Korrekturen betragen höchst 3–4 % von E_{∞} .

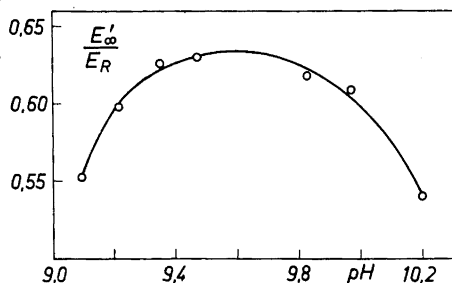


Fig. 5. E'_∞/E_R als Funktion von pH für die graphische Bestimmung von $(E_\infty/E_R)_{\max}$. $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$.
(E'_∞/E_R) $_{\max} = 0,63$.

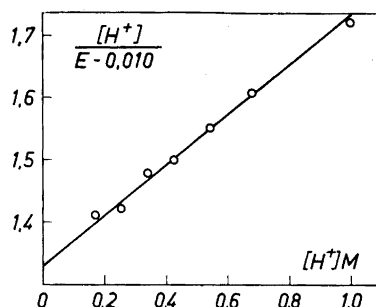


Fig. 6. $[H^+]/\left(E - \frac{E_{G_1}}{1 + K_2}\right)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von E_{G_1} .
 $\lambda = 542 \text{ m}\mu$ und $d = 10 \text{ cm}$.

E_∞ wurde wie oben bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ mit $d = 5 \text{ cm}$ gemessen. In Fig. 5 ist E'_∞/E_R als Funktion von pH aufgetragen worden. Durch graphische Bestimmung wurde $(E'_\infty/E_R)_{\max} = 0,63$ bei $\text{pH} = 9,62$ erhalten; die Berechnung des zweiten Gliedes in der Formel (5; II.) mit den oben erhaltenen Werten von K_3 , K_4 und K_6 eingesetzt, ergab in guter Übereinstimmung damit $(E_\infty)_{\max}/E_R = 0,65$.

Bestimmung von K_2 erfolgte im Intervall $7,8 < \text{pH} < 8,5$. E_∞ wurde bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ mit $d = 5 \text{ cm}$ gemessen. K_2 wurde aus

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

unter Einsetzen der oben bestimmten Werte von K_1 und K_6 berechnet. E_R war für die verwendete Stammlösung zu 0,949 bestimmt worden (siehe "Bestimmung von K_3K_6 und K_6 " oben).

Folgende Resultate wurden erhalten:

$[H^+] \times 10^9 \text{ M}$	13,1(2)	9,4(9)	6,18	3,77
E_∞	0,102(5)	0,137	0,196	0,253
K_2	21,4	20,9	20,1	23,0

Mittelwert: $K_2 = 21,(3)$.

Mit den oben erhaltenen Werten wird das Produkt $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_6 = 0,92$.

Bestimmung von K_7 erfolgte gemäss der früher beschriebenen Methodik² durch Messungen der Extinktion, E , im Intervall $0 \leq \text{pH} < 1,1$ **. E wurde

* $E'_\infty =$ korrigiertes E .

** Das Gleichgewicht stellt sich hier zwischen den Formen F_1 , G_1 und G_2 momentan ein.

bei $\lambda = 542 \text{ m}\mu$ (Absorptionsmaximum von G_2) mit $d = 10 \text{ cm}$ gemessen. Zur Bestimmung von E_{G_2} wurde zuerst eine Mess-serie bei der Ionenstärke 1,00 M ausgeführt. $[\text{H}^+]$ variierte zwischen 0,17 und 1,00 M. Es gilt *, dass

$$\frac{[\text{H}^+]}{E - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}} = \frac{K_7(1+K_2)}{E_{G_2} - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}} + \frac{[\text{H}^+]}{E_{G_2} - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}} \quad (7; \text{III.})^2$$

ist.

In Fig. 6 ist $[\text{H}^+]/\left(E - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}\right)$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ aufgetragen worden. Gemäss Formel (7; III.) erhält man eine Gerade. Durch graphische Bestimmung wurde das Resultat

$$E_{G_2} = 2,4(8); \quad (K_7(1+K_2) = 3,29)$$

erhalten.

Danach wurde eine Mess-serie bei der Ionenstärke 0,50 M (mit selbem λ und d wie oben) ausgeführt. $[\text{H}^+]$ variierte zwischen 0,085 und 0,49 M. Es gilt die folgende Formel **

$$\frac{E - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}}{E_{G_2} - E} = \frac{[\text{H}^+]}{K_7(1+K_2)} \quad (8; \text{III.})^2$$

In Fig. 7 ist $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}\right)/(E_{G_2} - E)$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ aufgetragen. Man erhält nach Formel (8; III.) eine Gerade. Durch graphische Bestimmung wurde

$$K_7(1+K_2) = 4,4(1) \text{ erhalten.}$$

Das Einsetzen von $K_2 = 21,3$ ergibt $K_7 = 0,19(8)$

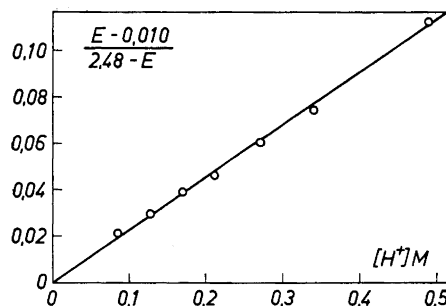


Fig. 7. $\left(E - \frac{E_{G_1}}{1+K_2}\right)/(E_{G_2} - E)$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ für die Bestimmung von K_7 . $\lambda = 542 \text{ m}\mu$ und $d = 10 \text{ cm}$.

* $\frac{E_{G_1}}{1+K_2}$ wird durch Messung der Extinktion in einem Puffer mit $\text{pH} = 3,87$ bestimmt.

** Es ist nicht vorteilhaft Formel (7;III.) hier zu verwenden, weil $[\text{H}^+]$ im Vergleich zum Produkt $K_7(1+K_2)$ klein ist. In Formel (8; III.) wird das oben erhaltene E_{G_2} eingesetzt.

Messung der Reaktions(Aufhellungs)-Geschwindigkeiten.

Die Geschwindigkeitskonstante k für den Aufhellungsverlauf wird aus den experimentellen Daten mit Hilfe der Formel

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

berechnet.

k wird aus den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten nach Formel

$$k = \frac{k_2[\text{H}^+]^2 + k_4K_3[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_3[\text{H}^+] + K_3K_4} + \frac{k_1K_1[\text{H}^+] + k_3}{1 + K_1[\text{H}^+]} \quad (8; \text{II.})^1$$

zusammengesetzt.

k ist im Intervall $5,5 < \text{pH} < 12,0$ experimentell bestimmt worden. Die Extinktionsmessungen wurden durchgehend bei 5 cm Schichtdicke ausgeführt; für $7,3 < \text{pH} < 12,0$ bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ (Absorptionsmaximum für R) und für $5,5 < \text{pH} < 6,6$ bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ (ungefähres Absorptionsmaximum von G_1). Die Figuren 8 und 9 zeigen die kinetischen Verläufe in den sauren und alkalischen Lösungen, bei denen die Messungen der Berechnung von k_1 und k_2 , bzw. k_3 und k_4 zu Grunde liegen. Fig. 10 zeigt k als Funktion vom pH-Wert, (vgl. Formel (8; II.) oben).

Bestimmung von k_1 und k_2 . Im Gebiet $5,5 < \text{pH} \leq 6,5$, in dem die Reaktion $G_1 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons F_1$ dominiert und man die Reaktion $R + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons F_2$ nicht zu berücksichtigen braucht, geht Formel (8; II.) in

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

über.

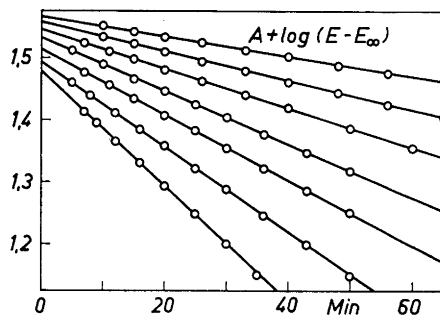


Fig. 8. Reaktionskinetik bei $\lambda = 450 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A	2,00	1,97	1,95	1,93	1,91	1,89	1,87
pH	6,541	6,292	6,124	5,975	5,854	5,731	5,589

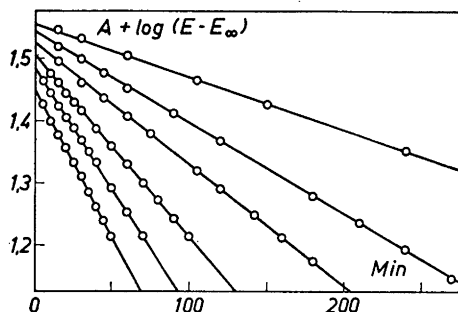


Fig. 9. Reaktionskinetik bei $\lambda = 592 \text{ m}\mu$ und $d = 5 \text{ cm}$. Für die Linien gelten in der Ordnung von oben nach unten die folgenden Daten:

A	1,70	1,63	1,59	1,57	1,54	1,50
pH	11,00(5)	11,33(5)	11,53]	11,69(5)	11,82	11,91(5)

Durch Einsetzen von zusammengehörigen experimentell bestimmten Werten von k und $[\text{H}^+]$ und der Beziehung $k_2 = k_1/K_2$ in (9; II.) wurde k_1 bei verschiedenen $[\text{H}^+]$ -Werten berechnet. Wie bei den früher untersuchten Farbstoffen ^{1,2} zeigte es sich, dass k_1 eine lineare Funktion von $[\text{H}^+]$ ist, gemäss der Formel

$$k_1 = k_1^0 + k_1' [\text{H}^+] \quad (10; \text{II.})^1$$

in der k_1^0 von Null verschieden ist. In Fig. 11 * ist k_1 als Funktion von $[\text{H}^+]$ aufgetragen worden. Durch graphische Bestimmung wurde $k_1^0 = 0,8(2) \times 10^{-3}$ und $k_1' = 3,1 \times 10^3$ ermittelt. Man erhält also

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

$$k_2 = 0,39 \times 10^{-4} + 1,4(7) \times 10^2 [\text{H}^+]; \quad (\text{Min}^{-1}); \quad [\text{H}^+] \text{ in Mol/l.}$$

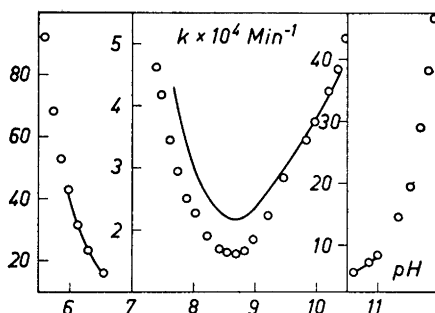


Fig. 10. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von pH. Die experimentellen Werte sind mit Kreisen ausgezeichnet. Die ausgezogene Kurve ist aus Formel (8; II.) berechnet.

* Die gestrichelte Abweichung wird später erläutert.

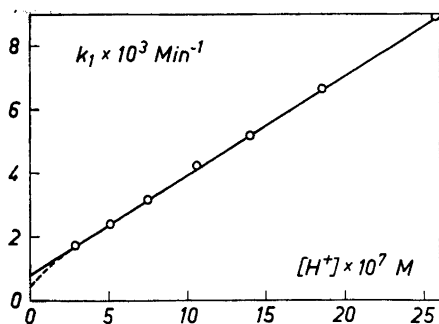


Fig. 11. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 als Funktion von $[H^+]$. Zur Erläuterung der gestrichelten Abweichung, siehe den letzten Absatz im Text.

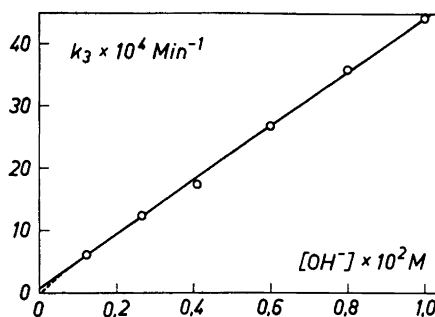


Fig. 12. Die Geschwindigkeitskonstante k_3 als Funktion von $[OH^-]$. Zur Erläuterung der gestrichelten Abweichung, siehe den letzten Absatz im Text.

Bestimmung von k_3 und k_4 . Im Gebiet $\text{pH} \geq 11,0$, wo die Reaktion $G_1 + H_2O \rightleftharpoons F_1$ vernachlässigt werden kann, geht Formel (8; II.) in

$$k = k_4 \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K_4} + k_3 \quad (12; \text{II.})^1$$

über.

Durch Einsetzen von zusammengehörigen experimentellen Werten von k und $[H^+]$ und der Beziehung $k_4 = k_3 \cdot K_6$ in (12; II.) wurde k_3 bei verschiedenen $[H^+]$ -Werten berechnet. Man fand wie früher^{1,2}, dass k_3 eine lineare Funktion von $[OH^-]$ nach der Formel

$$k_3 = k_3^0 + k_3' [OH^-] \quad (13; \text{II.})^1$$

ist, in der k_3^0 von Null verschieden ist. In Fig. 12 * ist k_3 als Funktion von $[OH^-]$ aufgetragen worden. Die graphische Bestimmung ergab das Resultat:

$$k_3^0 \approx 0,8 \times 10^{-4}; \quad k_3' = 0,43(4)$$

Weil die Linie die Ordinate nahe Origo schneidet, wird die Bestimmung von k_3^0 äusserst unsicher. Aus diesem Grunde wurde eine zusätzliche Bestimmung von k_3^0 bei niedrigerer $[OH^-]$ gemacht. Durch Einsetzen von zusammengehörigen Werten von k und $[H^+]$ und der Relation $k_4 = k_3 K_6$ in Formel (8; II.) wurde k_3 (mit den oben erhaltenen Werten für die übrigen in die Formel eingehenden Konstanten) für fünf Lösungen berechnet. Aus den erhaltenen k_3 -Werten wurde $k_3^0 = k_3 - k_3' [OH^-]$ berechnet. Resultat:

$[H^+] \times 10^{10} \text{ M}$	0,449	0,629	1,07(2)	1,48(4)	3,37
$k \times 10^4 \text{ Min}^{-1}$	4,60	4,24	3,75	3,45	2,84
$k_3^0 \times 10^4 \text{ Min}^{-1}$	0,94	0,92	0,88	0,84	0,82

* Die gestrichelte Abweichung wird später erläutert.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Ergebnisse. $[H^+]$ und $[OH^-]$ in Mol/l.

K_7	$1/K_1$	K_3	K_4	K_2	K_6
0,20	$3,7 \times 10^{-8}$	$4,(9) \times 10^{-10}$	$7,(7) \times 10^{-11}$	21	3,2

$k_1 \text{ Min}^{-1}$	$k_2 \text{ Min}^{-1}$
$0,8(2) \times 10^{-3} + 3,1 \times 10^3 [H^+]$	$0,39 \times 10^{-4} + 14(7) [H^+]$

$k_3 \text{ Min}^{-1}$	$k_4 \text{ Min}^{-1}$
$0,8(8) \times 10^{-4} + 0,43 [OH^-]$	$2,8(7) \times 10^{-4} + 1,4(1) [OH^-]$

Mittelwert: $k_3^0 = 0,88 \times 10^{-4}$.

Man erhält also:

$$k_3 = 0,8(8) \times 10^{-4} + 0,43 [OH^-];$$

$$k_4 = 2,8(7) \times 10^{-4} + 1,4(1) [OH^-]; (\text{Min}^{-1}); [OH^-] \text{ in Mol/l.}$$

Wenn man mit den oben bestimmten Konstanten die Geschwindigkeitskonstante k für die Hydratation bei den verschiedenen $[H^+]$ -Werten aus Formel (8; II.) berechnet, erhält man die ausgezogene Kurve in Fig. 10. Die Kurve schliesst sich selbstverständlich gut an die experimentell gefundenen Punkte in den sauren und alkalischen Randgebieten an, in denen k_1 und k_2 , bzw. k_3 und k_4 aus den experimentell gefundenen Daten berechnet worden sind. Im Gebiet um das Minimum liegt dagegen eine verhältnismässig grosse Abweichung (25—30 %) zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten vor. Die Ursache dieser Abweichung kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Wie schon erwähnt, war die Reproduzierbarkeit bei der Messung von E_∞ weniger gut im vorliegenden Falle als in den früheren Untersuchungen^{1,2}; daher wird die Unsicherheit in einigen von den berechneten Gleichgewichtskonstanten grösser als früher. Möglicherweise könnte die Abweichung links des Minimums einem zu grossen K_1 -Wert entsprechen und die Abweichung rechts des Minimums einem zu hohen K_6 -Wert entsprechen. Eine andere mögliche Erklärung ist auch die, dass k_1 und k_3 nicht, wie angenommen wurde, lineare Funktionen von $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ sind (bei geringen Werten derselben), sondern dass sie in der Nähe der Ordinate gemäss den gestrichelten Kurven in den Figuren 11 und 12 * abbiegen. Letzterer Hypothese wird nicht von dem Gang in den oben bestimmten Werten von k_3^0 widersprochen. Die Abbie-

* Die Grösse der Abweichungen ist in den Figuren mit Absicht übertrieben worden.

gung kann durch das Vorhandensein einer Nebenreaktion erklärt werden. Eine ähnliche, geringere Abweichung bei k_3 ist früher bei Untersuchungen von 3,3'-Dibrom-5,5'-dimethyl-benzaurin beobachtet worden¹.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Sven Bodfors, Herrn Professor Sture Fronæus und Herrn Dozent Rune Cigén, die mir durch guten Rat und wertvolle Diskussionen bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren.

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

Die Übersetzung ins Deutsche wurde von Fil.mag. Ingrid Wartenberg ausgeführt.

LITERATUR

1. Hansson, H. G. *Acta Chem. Scand.* **13** (1959) 1309 (= Benzaurinstudien II.).
2. Hansson, H. G. *Acta Chem. Scand.* **14** (1960) 407 (= Benzaurinstudien III.).
3. Hansson, H. G. und Nilsson, O. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund, Förh.* **30** (1960) No. 3 (= Benzaurinstudien IV.).

Eingegangen am 31. Mai 1960.