

## Kristallviolett. Eine quantitative Untersuchung über die Protolysenverhältnisse in Wasserlösungen

RUNE CIGÉN

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

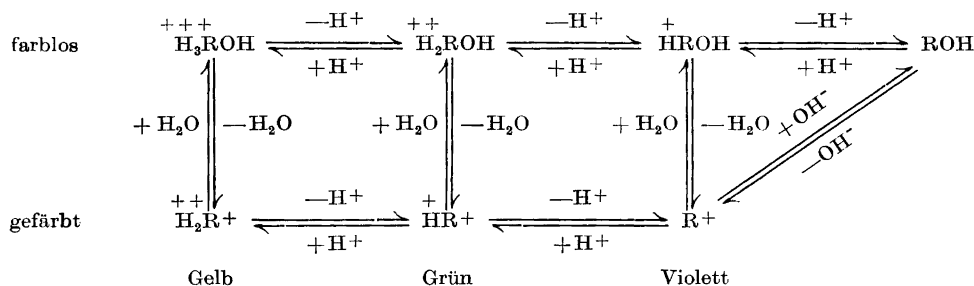
Die Protolysenreaktionen des Kristallviolett, KV, wurden quantitativ untersucht. KV bildet eine Reihe gefärbte Formen, die in Protonengleichgewicht miteinander stehen. Diese gefärbten Formen stehen in Hydratationsgleichgewicht mit einer Reihe farbloser Formen, die ihrerseits miteinander in Protonengleichgewicht stehen. Die Protonengleichgewichte stellen sich momentan ein, während die Hydratationsgleichgewichte messbare Zeit brauchen, um sich einzustellen. Ein Protolysenschema wurde aufgestellt, und die in diesem Schema enthaltenen 5 Dissoziations-, 4 Hydratations- und 8 Geschwindigkeitskonstanten wurden bestimmt. Ferner wurden die Absorptionskurven der drei gefärbten Formen des KV bestimmt.

Die Messungen wurden spektrophotometrisch bei 20°C und mit konstanter Ionenstärke = 0,5 M durchgeführt.

Von den zahlreichen Untersuchungen über basische Triphenylmethanfarbstoffe, die in den letzten fünfzig Jahren durchgeführt worden sind, behandeln nur wenige ihre Protolysenverhältnisse quantitativ. Vor kurzem publizierte Cigén<sup>1</sup> eine Dissertation, in der die Protolysenverhältnisse von zehn basischen Triphenylmethanfarbstoffen mit zwei reaktiven Aminogruppen genau untersucht worden waren. Sämtliche untersuchte Farbstoffe folgten demselben Reaktionsschema, und die zum Protolysenschema gehörenden Dissoziations-, Hydratations- und Geschwindigkeitskonstanten konnten bestimmt werden. Als eine Fortsetzung dieser Arbeiten ist nun das Kristallviolett, das drei reaktive Aminogruppen hat, untersucht worden. Das Kristallviolett wird in der Folge KV geschrieben. Das Perchlorat hat die Formel  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{C ClO}_4$ .

Adams und Rosenstein<sup>2</sup> haben einen Versuch gemacht, Dissoziationsgleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten von KV zu bestimmen. Die Zahlenwerte, die diese erhalten haben, sind zwar wegen mangelhafter Methodik im grossen und ganzen irreführend und unterscheiden sich, in den wenigen Fällen, wo ein Vergleich möglich ist, stark von denen, die in dieser Arbeit vorgelegt werden.

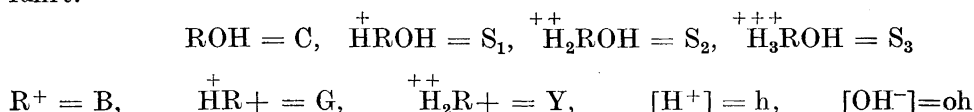
Es ist schon lange bekannt, dass Farbstoffe, die zu dem jetzt untersuchten Typus gehören, in einer Reihe gefärbter und einer Reihe farbloser Formen auftreten können, wobei das pH der Lösung die Verteilung unter die verschiedenen Komponenten bestimmt. Man kann schematisch die Reaktionen auf folgende Weise schreiben:  $R = [(CH_3)_2NC_6H_4]_3C$



Das aufgestellte Schema ist das denkbar einfachste. Es berücksichtigt nicht die Isomeriemöglichkeiten<sup>3</sup> oder den Umstand, dass die Reaktionen sicher über Zwischenformen gehen. Frühere Untersuchungen<sup>1</sup> über Farbstoffe mit zwei reagierenden Aminogruppen zeigten, dass die Protonengleichgewichte sich "momentan", d.h. mit nicht messbarer Geschwindigkeit, einstellen, während die Zeitreaktionen im Bereich  $pH < 10$  Hydratationen sind, deren wirkliche Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von dem pH sind. Für  $pH > 10$  bekommt man Zeitreaktionen, deren Geschwindigkeiten zeigen, dass  $OH^-$ -Ionen an der Protolyse teilnehmen.

Man kann annehmen, dass KV ein Protolysenschema hat, welches im Prinzip dem gleicht, das früher für die nahe verwandten Farbstoffe aufgestellt worden ist (Cigén<sup>1</sup>). Wir nehmen demnach an, dass KV eine Reihe von gefärbten Formen bilden kann, die durch rasche Protonenaufnahme oder Protonenabspaltung ineinander übergehen, und eine Reihe von farblosen Formen, die auch in sich schnell einstellenden Protonengleichgewichten miteinander stehen. Zwischen den drei farblosen Salzen und den drei gefärbten Formen herrschen Hydratationsgleichgewichte, deren Zustandekommen eine gewisse messbare Zeit beansprucht. Zwischen dem farblosen nicht geladenen Carbinol und der violetten Form herrscht bei hohem pH ein  $OH^-$ -Gleichgewicht, das, um sich einzustellen, eine messbare Zeit beansprucht.

Wenn man die Protolysenreaktionen quantitativ untersuchen will, muss man mathematische Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten, Farbensnuancen, Farbenintensitäten und pH ableiten. Um solche Ableitungen bequemer zu erzielen, werden folgende Bezeichnungen und Kürzungen eingeführt:



Ferner werden folgende Konstanten definiert:

a) Dissoziationskonstanten:  $K_1 = \frac{h[G]}{[Y]}$ ,  $K_2 = \frac{h[B]}{[G]}$ ,

$K'_1 = \frac{h[S_2]}{[S_3]}$ ,  $K'_2 = \frac{h[S_1]}{[S_2]}$ ,  $K'_3 = \frac{h[C]}{[S_1]}$

b) Hydratationskonstanten (Gleichgewichtskonstanten):

$K_4 = \frac{[S_3]_\infty}{[Y]_\infty}$ ,  $K_5 = \frac{[S_2]_\infty}{[G]_\infty}$ ,  $K_6 = \frac{[S_1]_\infty}{[B]_\infty}$

c) Geschwindigkeitskonstanten (Gk):

$k_1$	= die Gk der Reaktion	$Y + H_2O \rightarrow S_3$
$k_2$	= » » » »	$S_3 \rightarrow Y + H_2O$
$k_3$	= » » » »	$G + H_2O \rightarrow S_2$
$k_4$	= » » » »	$S_2 \rightarrow G + H_2O$
$k_5$	= » » » »	$B + H_2O \rightarrow S_1$
$k_6$	= » » » »	$S_1 \rightarrow B + H_2O$
$k_7$	= » » » »	$B + OH^- \rightarrow C$
$k_8$	= » » » »	$C \rightarrow B + OH^-$

Die Untersuchungen wurden mit einem Spektrophotometer durchgeführt, weshalb spezifische Extinktionen benutzt wurden, um die Konzentrationen der verschiedenen Farbstoffskomponenten auszudrücken. Hierbei bedeuten:

$\varepsilon_B$ ,	$\varepsilon_G$ ,	$\varepsilon_Y$	die molekularen Extinktionskoeffizienten für B, G und Y.
$e_0$ ,	$e_t$ ,	$e_\infty$	die spezifische Extinktion einer Lösung bei der Zeit 0 und $t$ und bei Gleichgewicht (die Schichtdicke $d = 1$ cm).
$E_0$ ,	$E_t$ ,	$E_\infty$	die abgelesenen Extinktionen, wenn $d \neq 1$ .
$e_B$ ,	$e_G$ ,	$e_Y$	die spezifischen Extinktionen für B, G und Y.

#### ABLEITUNG VON NÖTIGEN FORMELN

Vorbereitende Untersuchungen über KV zeigten, dass KV im pH-Gebiete 5—6 bei Gleichgewicht in Form von B bis sehr nahe an 100 % vorliegt. Dies bedeutet, dass das Gleichgewicht  $B + H_2O \rightleftharpoons S_1$  gegen das gefärbte B stark verschoben ist. Dagegen ist das Gleichgewicht  $Y + H_2O \rightleftharpoons S_3$  stark gegen das farblose  $S_3$  verschoben, und eine Lösung mit einem pH < 1 ist bei Gleichgewicht nahezu völlig entfärbt. Das Gleichgewicht  $G + H_2O \rightleftharpoons S_2$  nimmt eine Zwischenstellung ein, und die vorbereitenden Untersuchungen deuteten an, dass es relativ stark gegen das gefärbte G verschoben ist. Alkalische Lösungen, mit pH > 11, sind nahezu entfärbt wegen des entstandenen farblosen Carbinols, C.

*Die Bestimmung von  $K_1$  und  $K_2$ .* Man geht von einer Wasserstammllösung des KV, pH  $\sim$  5, aus, wo  $[B]$  = die Totalkonzentration,  $C_M$ , des Farbstoffes. Diese Stammllösung wird mit Puffern von HCl + KCl von verschiedenem pH gemischt. Hierbei stellen sich die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen

gefärbten Formen B, G und Y "momentan" ein. Wir bekommen, wenn sich diese schnellen Gleichgewichte eingestellt haben, bei  $t = 0$

$$C_M = [B]_0 + [G]_0 + [Y]_0 \quad (1)$$

$$e_0 = [B]_0 \varepsilon_B + [G]_0 \varepsilon_G + [Y]_0 \varepsilon_Y \quad (2)$$

Aber 
$$C_M = [B]_0 \left( 1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2} \right) \quad (3)$$

und 
$$e_0 = [B]_0 \left( \varepsilon_B + \frac{h}{K_2} \varepsilon_G + \frac{h^2}{K_1 K_2} \varepsilon_Y \right) \quad (4)$$

Nun ist  $C_M \varepsilon_B = e_B$ ,  $C_M \varepsilon_G = e_G$ ,  $C_M \varepsilon_Y = e_Y$ , und wir können also schreiben

$$e_0 = \frac{e_B + \frac{h}{K_2} e_G + \frac{h^2}{K_1 K_2} e_Y}{1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}} \quad (5)$$

(5) kann man folgendermassen schreiben

$$\frac{h}{e_0 - e_B} = \frac{K_2 + h \left( 1 + \frac{h}{K_1} \right)}{e_G + \frac{h}{K_1} e_Y - e_B \left( 1 + \frac{h}{K_1} \right)} \quad (6)$$

Anfangs kann man in der Gleichung (6) nur  $h$  und  $e_B$  bestimmen. Man bekommt  $e_B$ , indem man eine Absorptionskurve für KV in Wasserlösung,  $\text{pH} \sim 5$ , aufnimmt.  $e_G$  und  $e_Y$  können nicht unmittelbar bestimmt werden. Man kann aber eine Auffassung von der Grössenordnung des  $e_Y$  bei verschiedenen Wellenlängen bekommen, wenn man eine Absorptionskurve für KV in stark saurer Lösung aufnimmt, wo der Farbstoff bei Gleichgewicht hauptsächlich in Form von Y und  $S_3$  vorliegt. Um  $K_2$  zu bestimmen, wählt man eine Wellenlänge, wo  $\varepsilon_Y \ll \varepsilon_B$ . Man kann dabei  $\frac{h}{K_1} \cdot \varepsilon_Y$  im Nenner der Gleichung (6) vernachlässigen.

Die Messungen werden ferner bei solchen pH-Werten durchgeführt, dass  $h < K_1$ . In einem Diagramm trägt man  $\frac{h}{e_0 - e_B}$  als Funktion von  $h$  auf und bekommt so eine schwach gebogene Linie, deren Abschnitt auf der Ordinatenachse,  $y$ , und deren Winkelkoeffizient,  $l$ , wenn  $h \rightarrow 0$ , die Gleichungen  $y = \frac{K_2}{e_G - e_B}$

und  $l = \frac{1}{e_G - e_B}$  ergeben. Man bekommt also  $K_2 = y/l$  und  $e_G = 1/l + e_B$ .

Danach kann man  $K_1$  entweder algebraisch oder graphisch bestimmen. Im ersten Falle löst man  $K_1$  aus der Gleichung (5) heraus

$$K_1 = \frac{h^2(e_0 - e_Y)}{K_2(e_B - e_0) + h(e_G - e_0)} \quad (7)$$

Im zweiten Falle verfährt man folgenderweise. Die Messungen werden für  $h \geq K_1$  durchgeführt und bei einer Wellenlänge  $\lambda$ , wo  $e_B$  bedeutend kleiner als  $e_G$  ist und wo  $e_Y$  an der Seite von  $e_0$  vernachlässigt werden kann. Wenn  $K_1 > 10 \cdot K_2$ , kann man  $K_2(e_B - e_0)$  im Nenner der Gleichung (7) vernachlässigen, die sich danach als

$$\frac{1}{e_0} = \frac{h}{K_1 e_G} + \frac{1}{e_G} \quad (8)$$

schreiben lässt. Falls die vorgenommenen Approximationen erlaubt sind, bekommt man eine Gerade, wenn man  $1/e_0$  als Funktion von  $h$  aufträgt. Man erhält  $e_G = 1/y$  und  $K_1 = y/l$ .

Die Farbintensität, die man durch Mischung der Stammlösung mit (HCl + KCl)-Puffern erhält, nimmt mit der Zeit ab. Die Farbe verbleicht, weil sowohl G als Y sich zu den farblosen  $S_2$  und  $S_3$  hydratisieren. Um die  $e_0$  zu bestimmen, aus welchen man  $K_1$  und  $K_2$  erhält, muss man also der Verbleichung kinetisch folgen und aus den Kinetikmessungen  $e_0$  durch Extrapolation der Extinktion zu der Zeit  $t = 0$  bestimmen. Der Kontrolle wegen sollen die Messungen von  $e_0$  wenn möglich bei einigen verschiedenen Wellenlängen durchgeführt werden.

*Die Bestimmung von  $K_4$ ,  $K_5$  und  $K_6$ .* Diese Konstanten sind Gleichgewichtskonstanten und werden aus Lösungen bestimmt, die Gleichgewicht erreicht haben. Man hat dann

$$C_M = [B]_\infty + [S_1]_\infty + [C]_\infty + [G]_\infty + [S_2]_\infty + [Y]_\infty + [S_3]_\infty \quad (9)$$

$$= [B]_\infty \left[ 1 + K_6 + \frac{K_6 K_3'}{h} + \frac{h}{K_2} (1 + K_5) + \frac{h^2}{K_1 K_2} (1 + K_4) \right] \quad (10)$$

$$e_\infty = [B]_\infty \cdot \varepsilon_B + [G]_\infty \cdot \varepsilon_G + [Y]_\infty \cdot \varepsilon_Y \quad (11)$$

$$= [B]_\infty \left( \varepsilon_B + \frac{h}{K_2} \varepsilon_G + \frac{h^2}{K_1 K_2} \varepsilon_Y \right) \quad (12)$$

Aus (10) und (12) erhält man, da  $C_M \cdot \varepsilon_B = e_B$  etc., die Gleichgewichtsextinktion  $e_\infty$

$$e_\infty = \frac{e_B + \frac{h}{K_2} e_G + \frac{h^2}{K_1 K_2} e_Y}{1 + K_6 + \frac{K_6 K_3'}{h} + \frac{h}{K_2} (1 + K_5) + \frac{h^2}{K_1 K_2} (1 + K_4)} \quad (13)$$

Aus (13) können  $K_4$ ,  $K_5$  und  $K_6$  nur unter speziellen Voraussetzungen aufgelöst werden. In alkalischen Lösungen hat man bei Gleichgewicht das KV nur in Form von B,  $S_1$  und C. Man kann da alle Glieder in (13), die  $K_1$  und  $K_2$  enthalten, vernachlässigen, und man bekommt

$$e_\infty = \frac{e_B}{1 + K_6 + \frac{K_6 K_3'}{h}} \quad (14)$$

(14) wird umgeformt zu

$$\frac{h}{e_{\infty}} = \frac{h(1 + K_6)}{e_B} + \frac{K_6 K_3'}{e_B} \quad (15)$$

Man bekommt eine Gerade, wenn man  $h/e_{\infty}$  als Funktion von  $h$  aufträgt. Der Abschnitt auf der Ordinatenachse  $y = K_6 K_3'/e_B$  und der Winkelkoeffizient  $l = (1 + K_6)/e_B$ . Wir haben früher gesagt, dass bei  $\text{pH} \sim 4-6$  das KV nur in Form von B vorliegt, und wir können  $e_B$  aus einer Absorptionskurve, aufgenommen bei  $\text{pH} 4-6$ , erhalten. Aber hieraus folgt, dass  $K_6 \ll 1$ , und wir können also  $K_6$  aus  $l = (1 + K_6)/e_B$  nicht bestimmen. Dagegen können wir aus  $l$  eine Kontrolle unseres früher bestimmten Wertes von  $e_B$  erhalten, da  $e_B \simeq 1/l$ . Aus  $y = K_6 K_3'/e_B$  bekommen wir nur  $K_6 K_3' = y \cdot e_B$ .

In stark sauren Lösungen kann man in erster Linie in der Gleichung (13)  $K_6$  und  $K_6 K_3'/h$  vernachlässigen. Wenn wir  $\lambda$  so wählen, dass  $e_Y$  neben  $e_B$  und  $e_G$  vernachlässigbar ist und  $K_4$  auflöst, dann bekommen wir

$$K_4 = \frac{e_B + \frac{h}{K_2} \cdot e_G - e_{\infty} \left[ 1 + \frac{h}{K_2} (1 + K_5) \right]}{e_{\infty} \cdot h^2 / K_1 K_2} - 1 \quad (16)$$

Die vorbereitenden Untersuchungen zeigten, dass das Gleichgewicht  $G + H_2O \rightleftharpoons S_2$  verhältnismässig stark gegen das gefärbte G verschoben ist, weshalb es wahrscheinlich wirkt, dass  $K_5 < 0,1$  ist.  $K_5$  hat deshalb den Charakter eines Korrektionsgliedes in (16). In stark sauren Lösungen kann man  $K_4$  berechnen, ohne einen genaueren Wert von  $K_5$  zu kennen, als dass  $K_5 < 0,1$  ist. In schwach sauren Lösungen kann man verschiedene Werte von  $K_5$  versuchen, um zu prüfen, ob man einen konstanten  $K_4$ -Wert erhalten kann, der mit dem in stark sauren Lösungen gewonnenen  $K_4$ -Wert übereinstimmt. Auf diese Weise kann man einen approximativen Wert von  $K_5$  berechnen.

Wenn man  $K_5$  und  $K_6$  genau bestimmen will, muss man ganz andere Methoden als die bisher durchgegangene ergreifen, nämlich Methoden, die sich auf die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten gründen. Dabei kann man auch die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1-k_8$  bestimmen.

#### ABLEITUNG VON KINETIKFORMELN

Frühere Untersuchungen über nahe verwandte Farbstoffe<sup>1</sup> zeigten, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei den Hydratationen in dem Reaktionsschema unabhängig von dem pH sind. Dagegen wird die Geschwindigkeit, mit der eine Lösung ihre Farbintensität ändert, wegen des komplizierten Reaktionsschemas von dem pH abhängig. Wenn man annimmt, dass dasselbe auch für das KV gilt, kann man folgende Beziehungen zwischen Geschwindigkeits-, Hydratations-, Dissoziationskonstanten und  $[H^+]$  ableiten. Man muss aber daran denken, dass das aufgeschriebene Schema den geschwindigkeitsbestimmenden Bruttoverlauf angibt. Der Reaktionsmechanismus ist komplizierter als was aus dem Schema hervorgeht.

Wir leiten Kinetikformeln ab, die für das ganze pH-Intervall 1—13 gelten. Die Reaktionen verlaufen als pseudomonomolekulare, da die Totalkonzentration des Farbstoffes  $C_M \leq 10^{-5}$  M ist und Pufferlösungen bei den Messungen benutzt werden.

Wenn man die oben eingeführten Bezeichnungen verwendet, kann man die Bildungsgeschwindigkeit für  $B + G + Y$  folgendermassen schreiben

$$\frac{d([B] + [G] + [Y])}{dt} = k_2[S_3] - k_1[Y] + k_4[S_2] - k_3[G] + k_6[S_1] - k_5[B] + k_8[C] - k_7[B]_{oh} \quad (17)$$

oder

$$\left(1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}\right) \frac{d[B]}{dt} = \left(k_2 + k_4 \cdot \frac{K'_1}{h} + k_6 \cdot \frac{K'_1 K'_2}{h^2} + k_8 \cdot \frac{K'_1 K'_2 K'_3}{h^3}\right) [S_3] - \left(k_1 \cdot \frac{h^2}{K_1 K_2} + k_3 \cdot \frac{h}{K_2} + k_5 + k_7 \cdot oh\right) [B] \quad (18)$$

die 
$$\frac{d[B]}{dt} = k'[S_3] - k''[B] \quad (19)$$

geschrieben werden kann.

Nun ist 
$$C_M = [B] + [G] + [Y] + [S_3] + [S_2] + [S_1] + [C] \quad (20)$$

und man kann

$$C_M = \left(1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}\right) [B] + \left(1 + \frac{K'_1}{h} + \frac{K'_1 K'_2}{h^2} + \frac{K'_1 K'_2 K'_3}{h^3}\right) [S_3] \quad (21)$$

schreiben, und bekommt also

$$[S_3] = \frac{C_M - \left(1 + \frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2}\right) [B]}{1 + \frac{K'_1}{h} + \frac{K'_1 K'_2}{h^2} + \frac{K'_1 K'_2 K'_3}{h^3}} = \frac{C_M - A[B]}{R} \quad (22)$$

Aus (19) und (22) erhält man

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k'A + k''R}{R} \left( \frac{k'C_M}{k'A + k''R} - [B] \right) = k(a - [B]) \quad (23)$$

Integration von (23) ergibt

$$\ln(a - [B]_t) = -k t + I \quad (24)$$

Für  $t = 0$  ist  $[B] = [B]_0$  und also  $I = \ln(a - [B]_0)$

Bei Gleichgewicht ist  $d[B]/dt = 0$  und aus (23) erhält man dann  $a = [B]_{\infty}$ . Dies ergibt schliesslich

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[B]_{\infty} - [B]_0}{[B]_{\infty} - [B]_t} \quad (25)$$

Aus (18), (19), (22), (23) und (25) bekommen wir nach Vereinfachung die zusammenfassende Kinetikformel

$$k = \frac{h^2 k_2 + h^2 k_4 K_1' + h k_6 K_1' K_2' + k_8 K_1' K_2' K_3'}{h^3 + h^2 K_1' + h K_1' K_2' + K_1' K_2' K_3'} + \frac{h^2 k_1 + h k_3 K_1 + k_5 K_1 K_2 + k_7 K_1 K_2 \cdot oh}{h^2 + h K_1 + K_1 K_2} = \frac{1}{t} \ln \frac{[B]_{\infty} - [B]_0}{[B]_{\infty} - [B]_t} \quad (26)$$

Man kann zeigen, dass  $\frac{[B]_{\infty} - [B]_0}{[B]_{\infty} - [B]_t} = \frac{[G]_{\infty} - [G]_0}{[G]_{\infty} - [G]_t} = \frac{[S_3]_{\infty} - [S_3]_0}{[S_3]_{\infty} - [S_3]_t}$  etc.

$$= \frac{e_{\infty} - e_0}{e_{\infty} - e_t} \text{ . Bei den Messungen setzt man deshalb}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{e_{\infty} - e_0}{e_{\infty} - e_t} \text{ oder } k = \frac{1}{t} \ln \frac{e_0 - e_{\infty}}{e_t - e_{\infty}} \quad (27)$$

In einem Diagramm trägt man z.B.  $\log(e_t - e_{\infty})$  als Funktion von  $t$  auf. Hierbei erhält man eine Gerade, deren Winkelkoeffizient  $= -k \cdot \log e$ , und  $k$  kann berechnet werden. Da  $k$  davon unabhängig ist, bei welcher Wellenlänge man die Messungen durchführt, wählt man die Wellenlänge, die am besten in das pH-Gebiet passt, in dem man sich gerade befindet.

Bei Gleichgewicht ist  $[Y]_{\infty} k_1 = [S_3]_{\infty} k_2$ ,  $[G]_{\infty} k_3 = [S_2]_{\infty} k_4$ ,  $[B]_{\infty} k_5 = [S_1]_{\infty} k_6$  und  $[B]_{\infty} oh k_7 = [C]_{\infty} k_8$ . Wie man S. 1458 sieht wird  $k_1 = k_2 K_4$ ,  $k_3 = k_4 K_5$ ,  $k_5 = k_6 K_6$  und  $k_7 = k_8 K_6 K_3' / K_w$ . (28)

Um sämtliche zu dem Protolysenschema gehörende Konstanten aus (26) und (28) zusammen mit den früher abgeleiteten (5) und (13) bestimmen zu können, ist es notwendig, dass man die Gleichung (26) approximieren kann. Im Zusammenhang mit der Beschreibung des experimentellen Verfahrens werden eine Anzahl verschiedener Approximationen behandelt.

#### EXPERIMENTELLES

*Chemikalien und Lösungen.* *Kristallviolett:* Das Handelspräparat in Form von Hydrochlorid (Merck's Reagenzien) wurde in das entsprechende schwerlösliche Perchlorat übergeführt, das dreimal aus Eisessig und einmal aus Wasser umkristallisiert wurde. Weitere Umkristallisation war wirkungslos, was sich dadurch feststellen liess dass eine Absorptionskurve nach jedem Schritt des Prozesses aufgenommen wurde.

Zu Pufferlösungen wurden *Salzsäure*, *Natriumacetat*, *Dinatriumhydrogenphosphat*, *Kaliumdihydrogenphosphat*, *Borsäure* und *Natriumhydroxyd*, die sämtliche von pro Analyti Qualität waren, verwendet.



Man kann kaum thermodynamische Konstanten in einem so komplizierten Reaktionsschema wie das von KV bestimmen. Darum wählen wir die Methode, Konzentrationskonstanten zu bestimmen, die bei der Ionenstärke 0,5 M gelten, und mit Kaliumchlorid p.a., als Neutralsalz. Durch Zusatz von Neutralsalz kann man die Aktivitätskoeffizienten der an den Reaktionen teilnehmenden verschiedenen Arten von Ionen und Molekylen konstant halten, so lange ihre Konzentration im Verhältnis zur Ionenstärke klein ist.

Von dem KV wurden Stammlösungen durch Abwiegen des Perchlorates bereitet, das danach im Wasser aufgelöst wurde. Die Totalkonzentration des Farbstoffes war  $(1-2) \times 10^{-5}$  M. Aus konzentrierteren Lösungen kristallisiert allmählich das Perchlorat des KV. Die Stammlösungen wurden in Polyäthylenflaschen aufbewahrt, die zuerst mit der Farbstofflösung mehrmals gespült worden waren.

Wie schon u.a. Turgeon und LaMer<sup>4</sup> hervorheben, hat das KV eine ausserordentlich grosse Neigung, sich an den Wänden der benutzten Gefässe zu adsorbieren. Um die Adsorption, die bei genauen Messungen sehr lästig ist, zu eliminieren oder wenigstens zu verringern, wurden folgende Methoden ergriffen. Nur Quarzküvetten bester Qualität wurden gebraucht. Wenn es experimentell möglich war, konnte man die Küvettenwände vor den Messungen mit dem KV "sättigen", indem man die Messlösung in der Küvette einige Minuten stehen liess, wonach die Messlösung mit einer neuen Portion davon ersetzt wurde. Die Adsorption ist in neutralen und schwach alkalischen Lösungen am lästigsten, wo das äusserst schwerlösliche Carbinol des KV sehr stark adsorbiert wird. Alle benutzten Glasgefässe waren aus Pyrexglas. Die Küvetten und Glasgefässe wurden äusserst genau gereinigt.

*Apparatur.* Bei den Extinktionsmessungen wurde ein Beckman Quarzspektrophotometer Modell DU benutzt, das umgebaut worden war, um die Temperatur im Küvettenhaus mit grösserer Genauigkeit konstant zu halten, als was mit dem Standardmodell möglich war. Der Apparat war in einem Zimmer aufgestellt, dessen Temperatur auf  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  gehalten wurde, während temperiertes Wasser von  $(20,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$  durch die Wände des Küvettenhauses gepumpt wurde. Alle Messungen wurden bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Die  $[\text{H}^+]$ -Bestimmungen wurden titrimetrisch oder potentiometrisch ausgeführt. Bei den potentiometrischen Messungen wurde als Referenzlösung eine Lösung der Zusammensetzung 10 mM HCl + 490 mM KCl benutzt, deren pH gleich 2 gesetzt wurde. In vorliegender Arbeit bedeutet pH immer  $-\log [\text{H}^+]$  und nicht  $-\log a_{\text{H}^+}$ . Als Elektroden wurden für  $\text{pH} < 8$  vergoldete Platinbleche und Chinhydrin verwendet, Reproduzierbarkeit 0,1 mV. Für  $\text{pH} > 8$  wurden Wasserstoffgaselektroden benutzt, Reproduzierbarkeit  $\sim 0,3$  mV.

## MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

### Die Bestimmung der verschiedenen Konstanten

Zuerst wurden drei Absorptionskurven von der blauen Form B des KV in Acetatpuffern,  $\text{pH} = 5$ , aufgenommen.  $C_M = 1 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-6}$  bzw.  $4 \times 10^{-6}$  M. Dieselben  $\epsilon$ -Werte wurden bei den verschiedenen  $C_M$  erzielt. Kurve B in Fig. 1. B hat ein Absorptionsmaximum für  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ . In einer Reihe von Lösungen wurde die Stammlösung mit Acetat- und Phosphatpuffern gemischt, wonach ein genauer Wert von  $\epsilon_B$  bei  $590 \text{ m}\mu$  bestimmt wurde. Das Resultat war  $\epsilon_B = (1,000 \pm 0,002) \times 10^5$ .

Danach wurde eine Reihe von Boratpuffern mit der Farbstoffstammlösung so gemischt, dass in den Messlösungen  $C_M = 2 \times 10^{-6}$  M war. Die Lösungen verblassten langsam wegen der Carbinolbildung. Die Gleichgewichtsextinktionen  $E_\infty = 2 e_\infty$  wurden nach zwei Tagen abgelesen,  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ . Man kann die Messungen bei solchem pH, dass  $[\text{C}]_\infty > 0,5 \times C_M$ , nicht durchführen, weil das Carbinol so schwerlöslich ist, dass es ausfällt. Verringert man andererseits  $C_M$ , um die Gefahr der Ausfällung von Carbinol zu mindern, be-

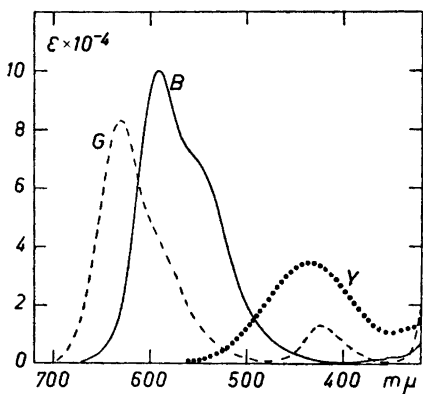


Fig. 1. Absorptionskurven von Kristallviolett in Wasserlösungen. Kurve B entspricht dem violetten Ion  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_3\text{C}^+$ , Kurve G dem grünen  $[(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2$ , Kurve Y dem gelben  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}^+[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2]_2$ .

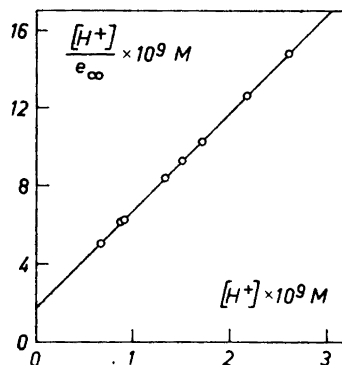


Fig. 2.  $[\text{H}^+]/\epsilon_\infty$  als Funktion von  $[\text{H}^+]$  für die Bestimmung von  $K_6K_3'$  und  $\epsilon_B$ .  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ .

kommt man eine grössere Ungenauigkeit in den Messungen, indem die prozentuelle Adsorption von Farbstoff mit dessen Verdünnung steigt. In Fig. 2 ist  $[\text{H}^+]/\epsilon_\infty$  der Gleichung (15) gemäss als Funktion von  $[\text{H}^+]$  aufgetragen. Aus der erhaltenen Geraden bekommt man  $y = K_6K_3'/\epsilon_B = 1,72 \times 10^{-9}$  und  $l = (1 + K_6)/\epsilon_B = 5,00$ . Man findet, da  $K_6 \ll 1$ , also  $\epsilon_B = 0,200$ , was  $\epsilon_B = 1,00 \times 10^5$  ergibt. Die Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen  $\epsilon_B = 1,000 \times 10^5$  ist folglich sehr gut. Dies zeigt, dass  $K_6 \ll 1$ , denn falls  $K_6$  nicht  $\ll 1$ , kann man zeigen, dass das graphisch erhaltene  $\epsilon_B = (1 + K_6)/l$  grösser wird, als das  $\epsilon_B'$ , das man aus einer Absorptionskurve, in Acetatpuffer aufgenommen, bekommt, wo  $[\text{S}_1]$  und  $[\text{S}_2]$  bei Gleichgewicht neben  $[\text{B}]$  nicht vernachlässigbar sind. Man kann also  $K_6$  nicht aus diesen Messungen bestimmen, aber die Kenntnis davon dass  $K_6 \ll 1$  ist, wird im folgender benutzt. Dagegen geben die Messungen  $K_6K_3' = 3,44 \times 10^{-10}$ .

Die Bestimmung von  $K_1$  und  $K_2$ . Zwischen pH 3 und pH 2 schlägt die Farbe des KV von blauviolett in grün um, wegen der Reaktion  $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{G}$ . Aus Absorptionskurven, bei pH  $\sim 2$  aufgenommen, findet man, dass die grüne Form G ein Absorptionsmaximum für etwa  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$  und eines für etwa  $\lambda = 420 \text{ m}\mu$  hat. Zwischen pH 1 und pH 0 schlägt die Farbe des KV von grün in gelb um, wegen der Reaktion  $\text{G} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Y}$ . Eine Absorptionskurve, in 2 M HCl aufgenommen, zeigt, dass die gelbe Form Y ein Absorptionsmaximum für  $\lambda = 434 \text{ m}\mu$  hat.

Um  $K_1$  und  $K_2$  genau bestimmen zu können, führt man die Messungen bei solchen Wellenlängen aus, wo der Unterschied zwischen  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_G$  und  $\epsilon_Y$  so gross wie möglich ist. Es zeigte sich als zweckmässig,  $K_2$  bei  $\lambda = 635 \text{ m}\mu = \lambda_{G \text{ max}}$

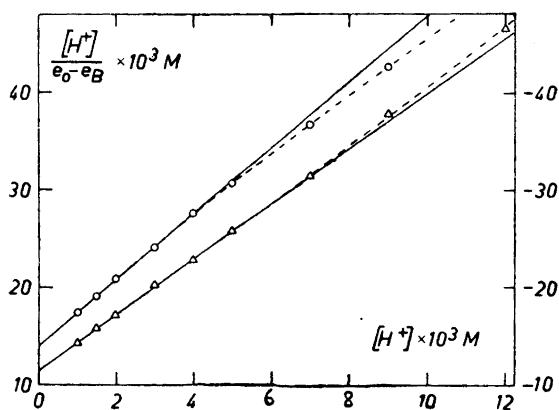


Fig. 3.  $[H^+]/(e_0 - e_B)$  als Funktion von  $[H^+]$  für die Bestimmung von  $K_2$ ,  $\epsilon_B$  und  $\epsilon_G$ .  $\circ$   $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ , Ordinate rechts, und  $\triangle$   $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ .

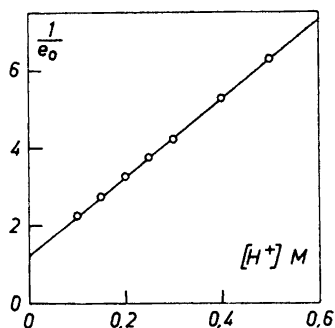


Fig. 4.  $1/e_0$  als Funktion von  $[H^+]$  für die Bestimmung von  $K_1$  und  $\epsilon_G$ .  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ .

und  $\lambda = 590 \text{ m}\mu = \lambda_{B \text{ max}}$  und  $K_1$  bei  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$  zu bestimmen. Da  $\epsilon_B$  für  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$  schon bekannt war und  $\epsilon_B$  für  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$  auf entsprechende Weise bestimmt werden konnte, wurde die Gleichung (6) verwendet.

Eine Reihe Messlösungen wurde dadurch bereitet, dass die Farbstammlösungen mit verschiedenen Pufferlösungen von HCl + KCl schnell in Y-geformten Mischröhren gemischt wurde. Die Extinktionen wurden zur Zeit  $t = 0$  extrapoliert. Für die Messlösungen war  $C_M = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$  und  $[H^+] = 1\text{--}12 \text{ mM}$ . In Fig. 3 ist  $[H^+]/(e_0 - e_B)$  als Funktion von  $[H^+]$  aufgetragen. Man erhält für  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ :  $y = -0,0139 \text{ M}$  und  $l = -3,40$  und für  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ :  $y = 0,0115 \text{ M}$  und  $l = 2,85$ . Dies ergibt für  $590 \text{ m}\mu$ :  $K_2 = 0,00409$ ,  $e_G = 0,206$ ,  $\epsilon_G = 4,12 \times 10^4$  und für  $635 \text{ m}\mu$ :  $K_2 = 0,00404$ ,  $e_G = 0,409$ ,  $\epsilon_G = 8,18 \times 10^4$ .

Die Absorptionskurve von B hat einen sehr steilen Verlauf um  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ , und dasselbe gilt für G um  $590 \text{ m}\mu$ . Man muss deshalb alle Messungen bei der einen Wellenlänge zu Ende führen, bevor man die Messungen bei der anderen beginnt, da auch kleine Differenzen der Einstellung von  $\lambda$  grosse Fehler in den Berechnungen veranlassen können.

$K_1$  wurde für  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$  bestimmt, wo  $\epsilon_V \ll \epsilon_G$  und  $\epsilon_B$  ist.  $C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $d = 2\text{--}5 \text{ cm}$ ,  $[H^+] = 100\text{--}500 \text{ mM}$ . In Fig. 4 ist  $1/e_0$  als Funktion von  $[H^+]$  der Gleichung (8) gemäss aufgetragen. Man bekommt  $y = 1,23$  und  $l = 10,10$  woraus  $K_1 = 0,122$ ,  $e_G = 0,813$ ,  $\epsilon_G = 8,13 \times 10^4$ . Die Übereinstimmung mit dem  $\epsilon_G$ , das oben in schwach sauren Lösungen bei  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$  bestimmt wurde, ist folglich gut.

Die Bestimmung von  $K_4$  und  $K_5$ . Gleichung (16) wurde benutzt. Eine Reihe Lösungen von KV in HCl + KCl standen so lange, bis sie nach 1—12 Stunden Gleichgewicht erreichten. Das  $C_M$  war  $(0,5\text{--}1) \times 10^{-5} \text{ M}$ . Die Messungen wurden durchgeführt, teils für  $[H^+] = 1\text{--}15 \text{ mM}$  bei  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ , wo  $e_B$  und  $e_G$  aus  $\epsilon_B = 9,98 \times 10^4$  und  $\epsilon_G = 4,12 \times 10^4$  berechnet wurden, und teils

Tabelle 1. Berechnung von  $K_4$ .

$$\lambda = 590 \text{ m}\mu, C_M = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\lambda = 635 \text{ m}\mu, C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$$

[H <sup>+</sup> ] mM	$E_\infty$ ( $d = 2 \text{ cm}$ )	$K_4$
1	0,774	79
1,5	0,652	82
2	0,553	80
3	0,407	77
4	0,307	78
5	0,239	78
7	0,157	81
9	0,116	79
	$C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$	
12	0,159	81
15	0,120	81

[H <sup>+</sup> ] mM	$E_\infty$ ( $d = 5 \text{ cm}$ )	$K_4$
12	0,458	80
15	0,383	78
20	0,295	78
25	0,238	79
30	0,200	79
40	0,150	80
50	0,121	79
60	0,105	77
80	0,078	78
100	0,064	76
150	0,042	77
200	0,032	76
250	0,025	78
300	0,021	78

Mittelwert  $K_4 = 79$ 

für  $[H^+] = 12\text{--}300 \text{ mM}$  bei  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ , wo  $\epsilon_B = 1,17 \times 10^4$  und  $\epsilon_C = 8,16 \times 10^4$  sind.

Da die vorbereitenden Untersuchungen darauf deuteten, dass  $K_5 < 1$  und möglicherweise  $\ll 1$  ist, wurde versuchsweise  $K_5 = 0,05$  gesetzt. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man bekommt eine gute Konstanz für  $K_4$ . Der Mittelwert wird  $K_4 = 79$ . Für die sauersten Lösungen ist die Messgenauigkeit weniger gut, wegen der niedrigen Gleichgewichtsextinktionen. Der Wert des  $K_5$  ist äusserst approximativ. Einen genaueren Wert für  $K_5$  bekommt man aus den folgenden Kinetikmessungen.

## KINETIKMESSUNGEN

In stark alkalischen Lösungen findet die Reaktion  $B + OH^- \rightleftharpoons C$  statt. Diese Reaktion, deren Gleichgewicht in stark alkalischen Lösungen fast vollständig gegen das farblose Carbinol, C, verschoben ist, ist von mehrere Forschern<sup>4-8</sup> für KV und andere basische Triphenylmethanfarbstoffe untersucht worden. Die Bleichungsgeschwindigkeit der Reaktion ist eine lineare Funktion von  $[OH^-]$ . In einer Reihe von Versuchen wurde die Farbstammlösung mit  $NaOH + KCl$  gemischt, und die Bleichung wurde kinetisch verfolgt.  $C_M = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ ,  $[OH^-] = 25\text{--}250 \text{ mM}$ . Die Entfärbung geschieht schnell und vollständig in stark alkalischen Lösungen. Mit Kenntnis von  $K_4 K'_3$  kann man  $e_\infty$  berechnen, das in den am stärksten alkalischen Lösungen ganz vernachlässigbar ist. Wenn  $C_M = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$  ist, fällt das Carbinol nicht augenblicklich aus, sondern man kann die Entfärbung wenigstens etwa 15 Minuten kinetisch verfolgen, was genügt, obwohl die Lösung hinsichtlich

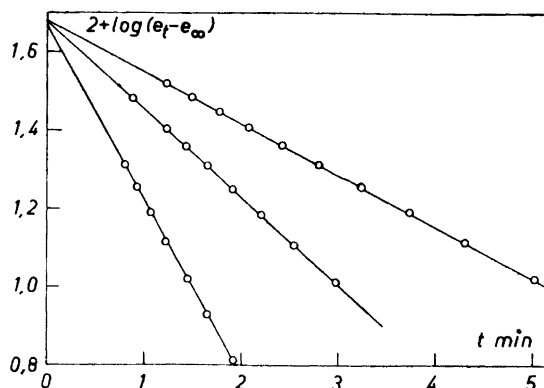


Fig. 5. Kinetikmessungen in NaOH + KCl,  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ ,  $T = 20.0^\circ\text{C}$ .  $[\text{OH}^-]$  ist von oben nach unten 75, 125 und 250 mM.

des Carbinols übersättigt wird. In Fig. 5 ist  $\log(e_t - e_\infty)$  als Funktion von  $t$  bei drei verschiedenen  $[\text{OH}^-]$  aufgetragen. Man erhält Gerade, deren Winkelkoeffizienten,  $l$ ,  $-k \cdot \log e$  ergeben, wo  $k$  = die Geschwindigkeitskonstante der pseudomonomolekularen Reaktion ist. In stark alkalischen Lösungen kann die Gleichung (26) folgendermassen approximiert werden

$$k = k_8 + k_5 + k_7 \cdot \text{oh} \quad (29)$$

In Fig. 6 ist  $k$  als Funktion von  $[\text{OH}^-]$  bei fünf verschiedenen  $[\text{OH}^-]$  aufgetragen. Man bekommt in Übereinstimmung mit (29) eine Gerade. Diese geht aber approximativ durch Origo, weshalb man  $k_5 + k_8$  nicht aus dem Abschnitt auf der Ordinatenachse bestimmen kann. Dagegen erhält man  $k_7 = 4.12 \text{ min}^{-1}$  aus dem Winkelkoeffizient der Gerade.

$k_8$  kann man folgenderweise bestimmen: Bei Gleichgewicht gilt

$$k_7 \cdot \text{oh} [\text{B}]_\infty = k_8 [\text{C}]_\infty \quad (30)$$

Aber  $h[\text{C}]_\infty = K'_3[\text{S}_1]_\infty$  und  $[\text{S}_1]_\infty = K_6[\text{B}]_\infty$  weshalb  $k_8 = k_7 K_w / K_6 K'_3$ , wo  $K_w$  das Ionenprodukt des Wassers ist. Durch Messungen mit Wasserstoffgas-elektroden in Lösungen vom Typus  $x \text{ mM NaOH} + (500-x) \text{ mM KCl}$  wurde  $K_w$  zu  $1,24 \times 10^{-14}$  bestimmt. Man erhält  $k_8 = 0,000148 \text{ min}^{-1}$ .

Um  $k_5$  zu bestimmen, kann man in schwach alkalischen Lösungen die Gleichung (26) zu

$$k = \frac{h \cdot k_6 + k_8 K'_3}{h + K'_3} + k_5 + k_7 \cdot \text{oh} \quad (31)$$

approximieren. Wenn man annimmt, dass  $K'_3$  von derselben Grössenordnung,  $10^{-6}$ , ist, wie die entsprechenden Diss.konstanten der früher untersuchten basischen Triphenylmethanfarbstoffe<sup>1</sup>, kann man das  $h$  im Nenner vernach-

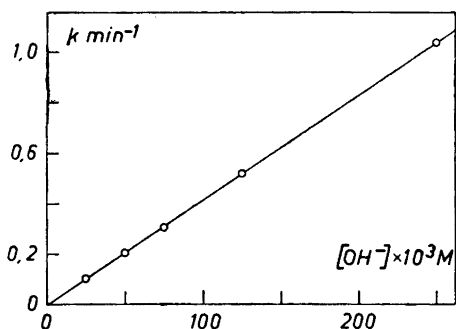


Fig. 6. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  als Funktion von  $[\text{OH}^-]$  für  $[\text{OH}^-] = 25\text{--}250 \text{ mM}$ .

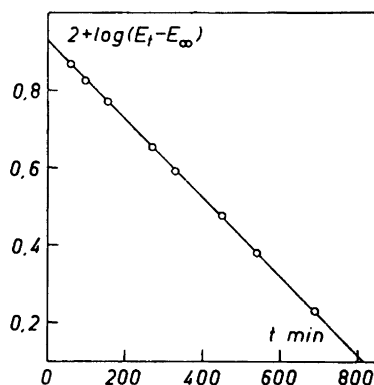


Fig. 7. Eine Kinetikreihe in Boratpuffer pH = 8,77.  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ ,  $C_M = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $d = 5 \text{ cm}$ ,  $T = 20.0^\circ\text{C}$ .

lässigen, wenn  $\text{pH} > 8.5$  ist. Ferner gilt ja bei Gleichgewicht  $k_5[\text{B}]_\infty = k_6[\text{S}_1]_\infty$  und  $[\text{S}_1]_\infty = K_6[\text{B}]_\infty$ . Man kann dann (31) folgendermassen schreiben:

$$k = k_5(h/K_6K_3' + 1) + k_8 + k_7 \cdot \text{oh} \quad (32)$$

Aus (32) kann  $k_5$  durch Kinetikmessungen in geeigneten Boratpuffern bestimmt werden. Hier entsteht die experimentelle Schwierigkeit, dass wenn eine FarbstammLösung mit Boratpuffer, pH 9—10, gemischt wird, die Lösung sehr langsam verbleicht, und das schwerlösliche Carbinol ausfällt. Wenn man dies verhindern will, indem man das  $C_M$  genügend vermindert, bekommt man statt dessen grosse Unsicherheit wegen der Adsorption. Man wählt zweckmässigerweise ein pH, wo nur ein kleinerer Teil von B zu C übergeführt wird. Zwar wird die Änderung der Extinktion klein, aber die Reaktion geht so langsam, dass man für jeden Messpunkt zu vielen Ablesungen Zeit hat. Man erreicht ausserdem, dass das Glied  $k_7 \cdot \text{oh}$  den Charakter eines Korrektionsgliedes bekommt. Fig. 7 zeigt eine Kinetikreihe für pH 8,77, die  $k = 0,00236 \text{ min}^{-1}$  ergibt, und aus (32) bekommt man danach  $k_5 = 0,000367 \text{ min}^{-1}$ . Die Reproduzierbarkeit der Kinetikgerade war gut.

Um  $k_1$  und  $k_2$  zu bestimmen, wird (26) in stark sauren Lösungen folgenderweise approximiert

$$k = k_2 + \frac{k_1 \cdot h}{h + K_1} \quad (33)$$

Nun ist  $k_1[\text{Y}]_\infty = k_2[\text{S}_3]_\infty$  und  $[\text{S}_3]_\infty = K_4[\text{Y}]_\infty$ , weshalb man (33)

$$k = k_1 \left( \frac{h}{h + K_1} + \frac{1}{K_4} \right) \quad (34)$$

schreiben kann.

In Tabelle 2 ist  $k_1$  aus (34) durch Kinetikmessungen mit  $[\text{H}^+] = 100\text{--}300 \text{ mM}$  berechnet. Der Wert von  $k_1$  steigt etwas, wenn  $[\text{H}^+]$  sinkt. Dies beruht

Tabelle 2. Approximative Berechnung von  $k_1$ .

[H <sup>+</sup> ] mM	$k$ min <sup>-1</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>
100	0,0589	0,127
150	708	126
200	771	121
250	821	120
300	853	118

teils darauf, dass (33) eine immer schlechtere Approximation wird, je niedriger [H<sup>+</sup>] wird, und teils möglicherweise darauf, dass das Ionenmedium sich merkbar verändert, wenn KCl in höherem Grade von HCl ersetzt wird. Aus Gründen, die sich im folgenden ergeben, wurde der Wert  $k_1 = 0,117 \text{ min}^{-1}$  gewählt; dabei wird  $k_2 = 0,00148 \text{ min}^{-1}$ . In Fig. 8 sind als Beispiel sechs Kinetikreihen eingezeichnet.  $C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ , [H<sup>+</sup>] = 80–300 mM,  $d = 2 \text{ cm}$ .

Die restlichen Konstanten des Protolysenschemas sind wesentlich schwieriger zu bestimmen als die schon bestimmten. Man kann keine einfache und gleichzeitig gute Approximation von (26) in schwach und sehr schwach sauren Lösungen erzielen. Als eine grobe Approximation kann man um pH 5 schreiben

$$k = \frac{hK_6K_2'}{h^2 + hK_2' + K_2'K_3'} + k_5 \quad (35)$$

Durch Derivierung von (35) hinsichtlich [H<sup>+</sup>] findet man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein Maximum geht, wenn  $h^2 = K_2'K_3'$ . Man kann, danach mit verschiedenen Werten von  $K_3'$  probieren, wobei man  $K_6$  aus dem schon

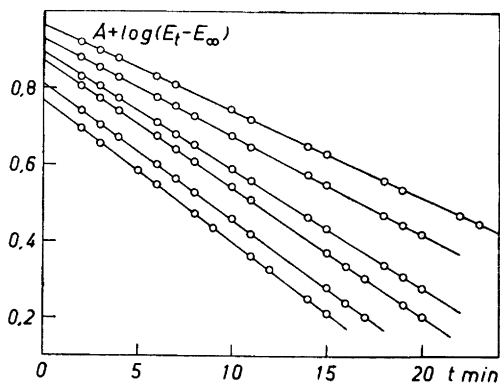


Fig. 8. Kinetikmessungen in HCl + KCl,  $\lambda = 635 \text{ m}\mu$ ,  $C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Von oben nach unten sind die zusammengehörigen Werte für [H<sup>+</sup>] und A in  $A + \log(E_t - E_\infty)$ :

[H <sup>+</sup> ]	80	100	150	200	250	300 mM
A	1	1	1,05	1,1	1,1	1,1

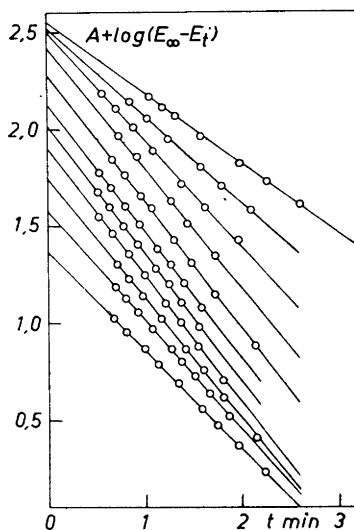


Fig. 9. Kinetikmessungen in Acetatpuffern,  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ ,  $C_M = (1-5) \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $d = 1-5 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Von oben nach unten sind pH und A.

pH	5,94	5,77	5,59	5,45	5,35	5,26	5,18	5,11	4,98	4,88	4,78
A	3,1	3,1	3,1	3,0	2,8	2,6	2,5	2,5	2,2	2	1,8

bekanntem  $K'_6K'_3$  und  $k_6$  aus  $k_6 = k_5/K_6$  bekommt. Ausserdem gilt dem Reaktionsschema gemäss

$$K_5K'_2 = K_6K_2 \text{ und } K_4K'_1 = K_5K_1 \quad (36)$$

weshalb man approximative Werte von  $K_5$  und  $K'_1$  erhält, wenn man  $K'_3$  festgelegt hat. Da  $k_3 = k_4K_5$ , vgl. (28), kann man dann durch Kinetikmessungen bei pH 1—3 approximative Werte für  $k_3$  und  $k_4$  aus (26) bestimmen.

In experimenteller Hinsicht verfährt man folgenderweise: Man bereitet eine Stammlösung von KV in 20 mM HCl. Eine solche Lösung wird wegen der Reaktionen  $G + H_2O \rightleftharpoons S_2$  und  $Y + H_2O \rightleftharpoons S_3$  bis zu  $e_0/10$  entfärbt. Diese schwach gefärbte Stammlösung wird dann mit einer Reihe von Acetat- oder Phosphatpuffern gemischt, deren Zusammensetzungen so sind, dass man pH 3.2—6.3 bekommt. Hierbei wird B mit einer Geschwindigkeit, die  $k$  in der Gleichung (26) ergibt, wiedergebildet. Bei höherem pH wird im Mischungs augenblick Carbinol in so hohem Grade gebildet, dass seine Schwerlöslichkeit die Messungen schwerreproduzierbar und unsicher macht. Eine andere Schwierigkeit liegt darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit um pH 5 so gross ist, dass sich die Kinetikmessungen nur schwer ausführen lassen. Bei  $k_{\max}$  verläuft die Reaktion bis 50 % in nur 30 Sek. Trotzdem kann man gute Kinetikgeraden erhalten, was aus Fig. 9 hervorgeht, die eine Reihe von Kinetikmessungen, pH 4.78—5.94, zeigt. Indem man mehrere Kinetikreihen für jedes benutzte pH aufnimmt, kann man die Genauigkeit von  $k$  erhöhen. Bei den Messungen war  $C_M = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$  für die meisten Messlösungen und  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  für einige.  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ . Im Gebiete pH 1—3 wurde die Ge-



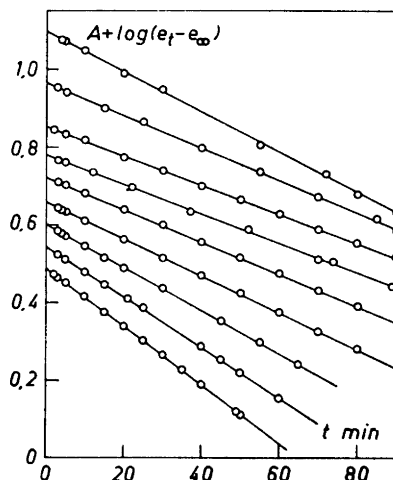


Fig. 10. Kinetikmessungen in HCl + KCl,  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ ,  $C_M = 1 \times 10^{-5}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Von oben nach unten sind  $[\text{H}^+]$  und A:

$[\text{H}^+]$	1,5	2	3	4	5	7	9	12	15 mM
A	1,9	1,6	1,35	1,2	1,1	1	0,95	0,9	0,85

schwindigkeit der Bleichung gemessen, die stattfindet, wenn die ursprüngliche Farbstammlösung, deren  $[\text{B}] = C_M$ , mit Lösungen von HCl + KCl gemischt wird. Die Messlösungen hatten  $C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ . Fig. 10 gibt eine Reihe Kinetikgeraden für  $[\text{H}^+] = 1.5\text{--}15 \text{ mM}$ .

In Fig. 11 und Fig. 12 sind die aus den Kinetikmessungen erhaltenen  $k$ -Werte als Funktion von pH aufgetragen. Die Kinetikmessungen wurden bei 48 verschiedenen  $[\text{H}^+]$  durchgeführt. Für jedes  $[\text{H}^+]$  wurden 2—4 Kinetikreihen durchgeführt, wonach man Mittelwerte für  $k$  erhielt. Die Bedeutung der verschiedenen Zeichen geht aus den Figurtexten hervor. Die ausgezogenen Kurven sind aus der Gleichung (26) berechnet, wobei die Konstanten benutzt wurden, die man auf direktem Wege bestimmen kann, und die Konstanten, die man durch sukzessive Approximationen bekommt. Nachdem man, S. 1471 gemäss, approximative Werte von  $K'_3$ ,  $K'_2$ ,  $K'_1$ ,  $K_5$ ,  $k_3$  und  $k_4$  bestimmt hat, kann man diese Konstanten in (26) verwenden und sie justieren, bis man die denkbar beste Übereinstimmung bekommt zwischen den in Fig. 11 und Fig. 12 experimentell gefundenen  $k$ -Werten und den aus (26) berechneten. Die ausgezogenen Kurven wurden also aus der nicht approximierten Gleichung (26) berechnet.

Folgende Konstantenwerte wurden benutzt:

$K_1 = 0,122$	$K_2 = 0,00406$			M
$K'_1 = 4,86 \times 10^{-5}$	$K'_2 = 1,78 \times 10^{-5}$	$K'_3 = 2,46 \times 10^{-6}$		M
$K_4 = 79$	$K_5 = 0,0319$	$K_6 = 1,4 \times 10^{-4}$		
$k_1 = 0,117$	$k_3 = 0,00660$	$k_5 = 0,000367$	$k_7 = 4,12$	$\text{min}^{-1}$
$k_2 = 0,00148$	$k_4 = 0,207$	$k_6 = 2,62$	$k_8 = 0,000148$	$\text{min}^{-1}$

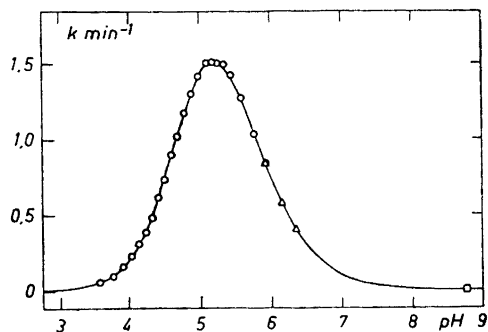


Fig. 11. Kinetikmessungen in Acetat-, Phosphat-  $\Delta$  und Boratpuffern  $\square$ .  $\lambda = 590$   $m\mu$ ,  $C_M = 1 \times 10^{-6}$  M und  $5 \times 10^{-6}$  M,  $d = 1$  und  $5$  cm,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Die Geschwindigkeitskonstante als Funktion von pH. Die ausgezogene Kurve wurde aus der Gleichung (26) berechnet.

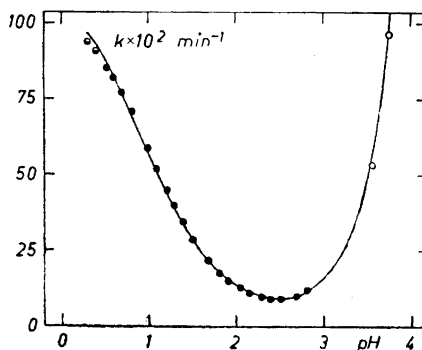


Fig. 12. Kinetikmessungen in Acetatpuffern  $\circ$  und in HCl + KCl  $\bullet$  und  $\ominus$ .  $\lambda = 635$ ,  $590$  und  $434$   $m\mu$ ,  $C_M = 5 \times 10^{-6}$  M und  $1 \times 10^{-5}$  M,  $d = 1, 2$  und  $5$  cm,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Die Geschwindigkeitskonstante als Funktion von pH. Die ausgezogene Kurve wurde aus (26) berechnet.

Diese Konstanten satisfieren teils die Gleichung (26) und teils die Beziehungen, die in den Gleichungen (28) und (36) zusammengestellt sind.

Die Übereinstimmung zwischen experimentell gefundener und aus der Gleichung (26) berechneter Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr gut. Versuche wurden unternommen, die ausgezogene Kurve unter Verwendung anderer Konstantenwerte als die oben gegebenen zu berechnen, aber schon die Änderung von einigen Prozenten in einem Konstant führt entweder dazu, dass die Kurve die experimentellen Punkte verlässt, oder dazu, dass die Beziehungen von (28) und (36) nicht erfüllt werden. Die Genauigkeit der bestimmten Konstanten variiert und lässt sich nur schwer exakt schätzen, sie liegt aber zwischen 1 und 5 %.

Absorptionskurven von G und Y sind auch in Fig. 1 eingezeichnet. Sie wurden folgendermassen berechnet:  $\epsilon_G$  und  $\epsilon_Y$  wurden für gewisse Wellenlängen, durch Extrapolation der Extinktion auf  $t = 0$ , aus der Gleichung (5) bestimmt. Danach wurden Absorptionskurven bei Gleichgewicht in schwach sauren Lösungen aufgenommen, nämlich  $[\text{H}^+] \sim 4$  mM für die Bestimmung der Absorptionskurve von G, wobei  $\epsilon_G$  und  $\epsilon_C$  aus (13) berechnet wurden, wo man  $\epsilon_B$  im Gebiet  $\lambda = 320\text{--}700$   $m\mu$  aus Kurve B in Fig. 1 kennt und  $\epsilon_Y$  vernachlässigen kann. Danach wurde die Absorptionskurve von Y durch Messungen in stark sauren Lösungen auf entsprechende Weise bestimmt, nämlich  $[\text{H}^+] \sim 250$  mM und ähnliche Berechnung aus (13), wo man nun sowohl  $\epsilon_B$  als  $\epsilon_G$  kennt.

G hat ein Absorptionsmaximum für  $\lambda = 631$   $m\mu$ ,  $\epsilon_G = 8,3 \times 10^4$ , und eines für  $\lambda = 424$   $m\mu$ ,  $\epsilon_G = 1,40 \times 10^4$ . Y hat ein Absorptionsmaximum für  $\lambda = 434$   $m\mu$ ,  $\epsilon_Y = 3,5 \times 10^4$ .

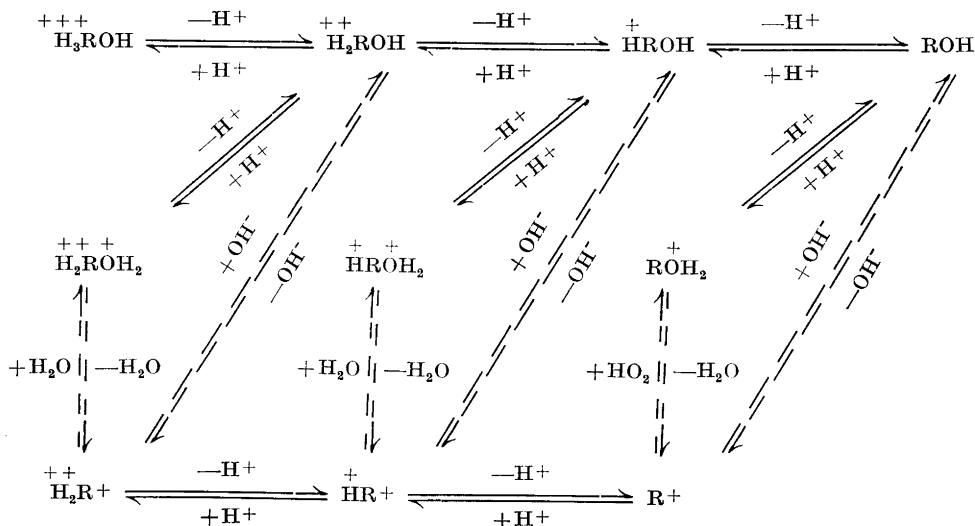
## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die früher von Adams und Rosenstein<sup>2</sup> unternommenen Versuche, Ionisationskonstanten für KV zu bestimmen, ergaben u.a., dass die Absorptionskurve von G eine höhere Extinktion in Abs.max. hat als die Absorptionskurve von B in Abs.max.  $\epsilon_{G \max} = 11,3 \times 10^4$ ,  $\lambda_{G \max} = 635 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon_{B \max} = 8,8 \times 10^4$ ,  $\lambda_{B \max} = 590 \text{ m}\mu$ . Die Lagen der Maxima stimmen mit denen dieser Untersuchung überein, aber die von Adams und Rosenstein erhaltenen  $\epsilon$  sind unwahrscheinlich. G soll nämlich eine Absorptionskurve haben, deren Abs.max. niedriger ist als die von B. Die Absorptionskurve von G soll der des primären gefärbten Ions von Malachitgrün,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2 \overset{+}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5$ , ähnlich sein, und dasselbe gilt in noch höherem Grade für das entsprechende Farbion des Methylgrün,  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2 \overset{+}{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{ClO}_4^-$ . Von meinen früheren Untersuchungen und den nun durchgeführten findet man für

	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
KV sekundäres Farbion G	631 m $\mu$	$8,3 \times 10^4$	424 m $\mu$	$1,40 \times 10^4$
Methylgrün primäres Farbion	633 »	$9,0 \times 10^4$	422 »	$1,85 \times 10^4$
Malachitgrün » »	618 »	$8,6 \times 10^4$	430 »	$1,8 \times 10^4$

Die Lagen der Maxima für G und das primäre Farbion des Methylgrün stimmen also nahe überein.

Die Ergebnisse von Adams und Rosenstein beruhen auf ihrer mangelhaften Methodik. Deshalb sind ihre Ergebnisse betreffs der Ionisationskonstanten und Reaktionsvorgänge nicht nur unvollständig, sondern auch quantitativ



irreführend. Man kann daher ihre Ergebnisse nicht mit den jetzt publizierten Ergebnissen für Kristallviolett vergleichen.

Zu Beginn wurde hervorgehoben, dass das jetzt für KV aufgestellte Protolysenschema als ein vereinfachtes Reaktionsschema zu betrachten ist, das nur den Bruttoverlauf und die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen angibt. Hier folgt ein Protolysenschema, das die wahrscheinlichen Reaktionswege besser deckt.

Wenn dem Carbinol, ROH, ein Proton hinzugefügt wird, kann es entweder zum Stickstoff in einer Aminogruppe,  $\overset{+}{\text{H}}\text{ROH}$  treten, oder zum Sauerstoff in der OH-Gruppe bei dem zentralen Kohlenstoffatom,  $\overset{+}{\text{R}}\text{OH}_2$ . Im letzteren Falle kann ein  $\text{H}_2\text{O}$  abgespalten werden, und wir erhalten das gefärbte  $\text{R}^+$ .  $\overset{+}{\text{H}}\text{ROH}$  dürfte  $\text{OH}^-$  abspalten und  $\overset{+}{\text{H}}\text{R}^+$  bilden können, gleich wie  $\text{R}^+$  aus ROH gebildet werden kann. Wie aus dem Schema hervorgeht, soll dasselbe Reaktionsprinzip für das ganze Schema gelten. In neutralen und sauren Lösungen erfolgt zwar die Abspaltung des  $\text{OH}^-$  von  $\overset{+}{\text{H}}\text{ROH}$  und  $\overset{++}{\text{H}_2}\text{ROH}$  so langsam, dass die Hydratations- und Dehydratationsgeschwindigkeiten geschwindigkeitsbestimmend werden. Nur in stark alkalischen Lösungen werden die Reaktionen, die  $\text{OH}^-$  mit einbegreifen, die Reaktionsgeschwindigkeit dominieren.

Da die Messungen mit der Ionenstärke 0.5 M durchgeführt wurden, wurden keine quantitativen Messungen in z.B. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unternommen, wo KV wahrscheinlich das Ion  $\overset{+++}{\text{H}_3}\text{R}^+$  bilden kann.

#### REFERENZEN

1. Cigén, R. *Protolysengleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten einiger basischer Triphenylmethanfarbstoffe* (Diss.), Universität Lund 1956.
2. Adams, E. Q. und Rosenstein, L. *J. Am. Chem. Soc.* **36** (1914) 1452.
3. Lewis, G. N., Magel, T. und Lipkin, D. *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1774.
4. Turgeon, J. C. und LaMer, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5988.
5. Sidgwick, N. V. und Moore, T. S. *Z. physik. Chem.* **58** (1907) 385.
6. Biddle, H. C. und Porter, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **37** (1915) 1571.
7. Hochberg, S. und LaMer, V. K. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 3110.
8. Langvad, T. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 300.
9. Bodforss, S., Ahrlund, S. und Cigén, R. *Z. physik. Chem.* **203** (1954) 73.

Eingegangen am 21. Mai, 1958.