

Eine quantitative Untersuchung über die Protolysen- verhältnisse zweier sulfonierten basischen Triphenylmethanfarbstoffe

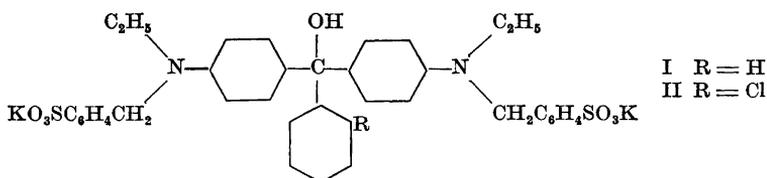
RUNE CIGÉN

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

Die Protolysenreaktionen zweier sulfonierten basischen Triphenylmethanfarbstoffe wurden bei 20°C in Wasserlösungen mit konstanter Ionenstärke = 0,5 M quantitativ untersucht. Sie bilden eine Reihe gefärbter und eine Reihe farbloser Formen, die in Protonen- und Hydratationsgleichgewichten miteinander stehen. Die Reaktionen verlaufen nach demselben Protolysenschema, das früher für Malachitgrün und einige Derivate von Malachitgrün aufgestellt wurde. Die Dissoziations-, Hydratations- und Geschwindigkeitskonstanten in dem Protolysenschema wurden bestimmt. Die Messungen wurden spektrophotometrisch durchgeführt.

In einer Schrift 1954 von Bodfors, Ahrlund und Cigén¹ wurden die Protolysenreaktionen von Malachitgrün untersucht. Später publizierten Bodfors und Cigén² eine Untersuchung über u.a. einen sulfonierten basischen Triphenylmethanfarbstoff, Lichtgrün SF. Diese beiden Untersuchungen waren indessen unvollständig, und Cigén³ publizierte 1956 eine Dissertation, in der zehn Farbstoffe, Malachitgrün und Derivate von Malachitgrün, genau untersucht waren. In der letztgenannten Schrift wurde ein Protolysenschema aufgestellt, das nun in einer eingehenderen Untersuchung über zwei sulfoniertere malachitgrünähnliche Farbstoffe, Lichtgrün SF und Brillantsäuregrün 6 B geprüft wird. Es hat sich gezeigt, dass das Protolysenschema im Prinzip auch für solche Farbstoffe wie Kristallviolett anwendbar ist (Cigén⁴).

Den Analysen von Bodfors⁵ gemäss hat das Lichtgrün SF, (LG), zwei Sulfonsäuregruppen und die Konstitution I. Das Brillantsäuregrün 6 B. (BG), hat die Konstitution II



Folgende Konstanten werden definiert:

$$K_1 = \frac{[G]}{[B][H^+]}; K_3 = \frac{[S'][H^+]}{[S'']}; K_4 = \frac{[C][H^+]}{[S']}; K_2 = \frac{[S']_\infty}{[G]_\infty};$$

$$K_6 = \frac{[B]_\infty}{[S']_\infty}$$

k_1	=	die	Geschw.	keitskonst.	der	Reaktion	$G + H_2O \rightarrow S''$
k_2	=	»	»	»	»	$S'' \rightarrow G + H_2O$	
k_3	=	»	»	»	»	$B + H_2O \rightarrow S'$	
k_4	=	»	»	»	»	$S' \rightarrow B + H_2O$	
k_5	=	»	»	»	»	$B + OH^- \rightarrow C$	
k_6	=	»	»	»	»	$C \rightarrow B + OH^-$	

Die Untersuchungen wurden mit einem Spektrophotometer durchgeführt, weshalb spezifische Extinktionen benutzt wurden, um die Konzentrationen der verschiedenen Farbstoffkomponenten auszudrücken. Hierbei bedeuten ϵ_B , ϵ_G die molekularen Extinktionskoeffizienten für B und G
 e_o , e_t , e_∞ die spezifische Extinktion einer Lösung bei der Zeit 0 und t und bei Gleichgewicht (die Schichtdicke $d = 1$ cm)

E_o , E_t , E_∞ die abgelesenen Extinktionen, wenn $d \neq 1$

e_B , e_G die spezifische Extinktion einer Lösung die nur B oder G enthält.

Man kann folgende Beziehungen ableiten (vgl. Ref.^{3,4})

$$K_1 = \frac{e_B - e_o}{(e_o - e_G)[H^+]} \quad (1)$$

(1) kann folgenderweise umgeschrieben werden

$$\frac{[H^+]}{e_B - e_o} = [H^+] \frac{1}{e_B - e_G} + \frac{1}{K_1(e_B - e_G)} \quad (2)$$

In einem Diagramm trägt man $[H^+]/(e_B - e_o)$ als Funktion von $[H^+]$ auf und bekommt so eine Gerade, deren Abschnitt auf der Ordinatenachse, y , und deren Winkelkoeffizient, l , die Gleichungen $y = 1/K_1(e_B - e_G)$ und $l = 1/(e_B - e_G)$ ergeben.

Bei Gleichgewicht wird die Extinktion

$$e_\infty = \frac{e_B + K_1[H^+] \cdot e_G}{1 + 1/K_6 + K_4/K_6[H^+] + K_1[H^+](1 + K_2)} \quad (3)$$

In sauren Lösungen, $pH \sim 1$, gibt (3)

$$K_2 = \frac{e_G}{e_\infty} + \frac{e_B - e_\infty(1 + K_1[H^+] + 1/K_6)}{e_\infty \cdot K_1[H^+]} \quad (4)$$

und in schwach alkalischen Lösungen kann (3) folgendermassen approximiert und umgeschrieben werden

$$\frac{[\text{H}^+]}{e_\infty} = [\text{H}^+] \cdot \frac{1 + K_6}{K_6 \cdot e_B} + \frac{K_4}{K_6 \cdot e_B} \quad (5)$$

Aus (5) kann man, wenn man $[\text{H}^+]/e_\infty$ als Funktion von $[\text{H}^+]$ aufträgt, K_4/K_6 und unter gewissen Umständen K_6 erhalten.

Man kann folgende zusammenfassende Gleichung für die Kinetikreaktionen ableiten, wenn man annimmt, dass die individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \dots k_4$ bei den Hydratationen und Dehydratationen im Reaktionschema unabhängig von dem pH sind, was für früher untersuchte Farbstoffe gilt. Da die Totalkonzentration des Farbstoffes, C_M , bei den Messungen im Vergleich mit den Konzentrationen der benutzten Pufferlösungen sehr gering ist, verlaufen die Zeitreaktionen pseudomonomolekular.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{e_0 - e_\infty}{e_t - e_\infty} = \frac{k_2[\text{H}^+]^2 + k_4 K_3 [\text{H}^+] + k_6 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^2 + K_3 [\text{H}^+] + K_3 K_4} + \frac{k_1 K_1 [\text{H}^+] + k_3 + k_5 [\text{OH}^-]}{K_1 [\text{H}^+] + 1} \quad (6)$$

(6) kann in saurer Lösung, $\text{pH} \leq 1$, folgendermassen approximiert werden

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{e_0 - e_\infty}{e_t - e_\infty} = k_1 \cdot \frac{K_1 [\text{H}^+]}{1 + K_1 [\text{H}^+]} + k_2 \quad (7)$$

und in stark alkalischer Lösung, $\text{pH} > 10$,

$$k = k_6 + k_3 + k_5 [\text{OH}^-] \quad (8)$$

Zwischen diesen beiden Extremen kann man für $\text{pH} 4-8$ eine kleinere Approximation von (6) vornehmen

$$k = \frac{k_4 K_3 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_3 [\text{H}^+] + K_3 K_4} + k_3 \quad (9)$$

Wenn man für eine grosse Anzahl von Lösungen, die man durch Mischung einer Farbstoffstammlösung mit geeigneten Puffern erhält, die Anfangs- und die Gleichgewichtsextinktionen bestimmt und ausserdem die Geschwindigkeit der Farbänderungen misst, kann man aus den oben gegebenen Gleichungen die Konstanten im Protolysenschema bestimmen.

Je nach den Grössenverhältnissen zwischen den verschiedenen Konstanten sind die vorgenommenen Approximationen mehr oder weniger gut, und schrittweise Approximationen können erforderlich werden.

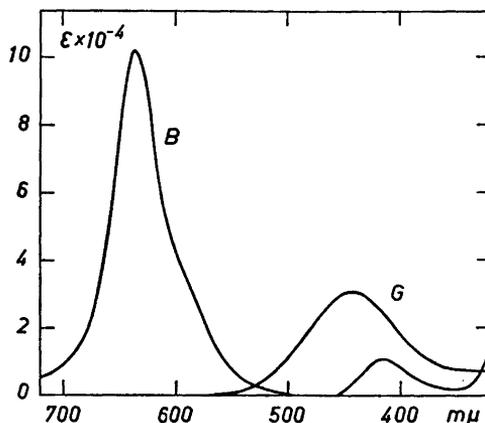


Fig. 1. Absorptionskurven von Brillantsäuregrün 6 B in Wasserlösungen. Kurve B entspricht dem blauen Farbion, B, (in 0,5 M KCl) und Kurve G dem gelben, G, (in 2 M HCl).

EXPERIMENTELLES

Chemikalien und Lösungen. Brillantsäuregrün 6 B (Farbenfabrik Bayer) und Lichtgrün SF (Ciba). Die Präparate wurden in Methanol fraktionsweise mit Kaliumacetat gefällt. Die besten Fraktionen wurden aus Methanol umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet. Man erhält die Farbstoffe als grüne Pulver, die etwas hygroskopisch sind. Von den Farbstoffen wurden Stammlösungen durch Abwägung und Auflösung in Wasser bereitet.

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

Man kann thermodynamische Konstanten in einem so komplizierten Reaktionsschema wie das von diesen Farbstoffe kaum bestimmen. Darum wurde die Methode gewählt, Konzentrationskonstanten zu bestimmen, die bei der Ionenstärke 0,5 M gelten, mit Kaliumchlorid p.a. als Neutralsalz.

Die Apparatur war dieselbe, die für die Untersuchungen über Kristallviolett benutzt wurde (Ref.⁴).

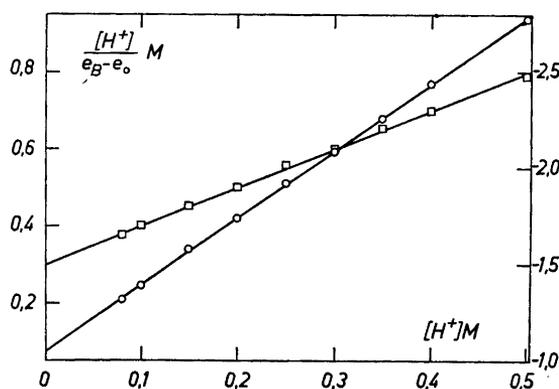


Fig. 2. $[H^+]/(\epsilon_B - \epsilon_0)$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_1 und ϵ_G .
 $\square \lambda = 636 \text{ m}\mu$. $\circ \lambda = 450 \text{ m}\mu$.

MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Brillantsäuregrün 6 B. Zuerst wurden Absorptionskurven für BG in 0,5 M KCl und in 2 M HCl aufgenommen; Fig. 1 Kurve B und G. Kurve B zeigt, dass die blaue Form ein Absorptionsmaximum für $\lambda = 636 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\text{max}} = 1,02 \times 10^5$ und eines für $\lambda = 416 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\text{max}} = 1,05 \times 10^4$, hat. Die gelbe Form G hat ein Absorptionsmaximum für $\lambda = 440 \text{ m}\mu$, und ϵ_{max} wurde später zu $3,0 \times 10^4$ bestimmt. In 2 M HCl liegt der Farbstoff teilweise als ein farbloses Salz, S'', vor, weshalb man aus der Absorptionskurve die molekulare Extinktion von G nicht direkt erhalten kann.

Die Bestimmung von K_1 . Zwischen pH 1 und pH 0 schlägt die Farbe von BG von blau in gelbgrün um, wegen der Reaktion $B + H^+ \rightleftharpoons G$. Eine Reihe von Messlösungen wurde dadurch bereitet, dass die Farbstammlösung schnell mit verschiedenen Pufferlösungen von HCl + KCl in Y-geformten Röhren gemischt wurde. Das Gleichgewicht $B + H^+ \rightleftharpoons G$ stellt sich augenblicklich ein, aber die Lösungen verblassen danach. Deshalb wurden die Extinktionen zur Zeit $t = 0$ extrapoliert. Für die Messlösungen war $C_M = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H^+] = 0,080\text{--}0,500 \text{ M}$, $d = 1 \text{ cm}$, $\lambda = 636$ und $450 \text{ m}\mu$, $T = 20,0^\circ\text{C}$. In Fig. 2 ist $[H^+]/(e_B - e_0)$ als Funktion von $[H^+]$ der Gleichung (2) gemäss aufgetragen. Man erhält für $\lambda = 636 \text{ m}\mu$: $y = 0,300 \text{ M}$ und $l = 0,99$ und für $\lambda = 450 \text{ m}\mu$: $y = -1,05$ und $l = -3,45$. Dies ergibt bei $636 \text{ m}\mu$: $K_1 = 3,30 \pm 0,05 \text{ M}^{-1}$, $e_G = 0,010$, $\epsilon_G = 1,0 \times 10^3$ und bei $450 \text{ m}\mu$: $K_1 = 3,29 \pm 0,05 \text{ M}^{-1}$, $e_G = 0,301$, $\epsilon_G = 3,0 \times 10^4$.

Die Bestimmung von K_2 . Die Gleichgewichtsextinktionen wurden für eine Reihe von Lösungen abgelesen. $C_M = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H^+] = 0,150\text{--}0,500 \text{ M}$, $d = 5 \text{ cm}$, $\lambda = 636 \text{ m}\mu$, $T = 20^\circ\text{C}$. In Tab. 1 sind die aus (4) berechneten K_2 -Werte. Der Mittelwert wird $10,0 \pm 0,2$.

Die Bestimmung von k_1 und k_2 . Die Bleichung der gelbgrünen Lösung, die man erhält, wenn man eine blaue Farbstoffstammlösung mit verschiedenen Pufferlösungen aus HCl + KCl mischt, wurde kinetisch verfolgt. In Tab. 1 finden sich die Geschwindigkeitskonstanten k und k_1 , die man bekommt,

Tabelle 1. Berechnung von K_2 und k_1 . Brillantsäuregrün 6 B. $\lambda = 636 \text{ m}\mu$, $T = 20,0^\circ\text{C}$, $C_M = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$, $d = 5 \text{ cm}$.

$[H^+] \text{ M}$	e_{∞}	K_2	$k \text{ min}^{-1}$	$k_1 \text{ min}^{-1}$
0,500	0,055	9,8	0,134	0,185
0,400	0,067	9,9	0,127	0,190
0,350	0,075	10,0	0,118	0,192
0,300	0,087	10,0	0,112	0,187
0,250	0,101	10,1	0,1035	0,187
0,200	0,123	10,1	0,0945	0,189
0,150	0,160	9,9	0,0814	0,188
0,100			0,0656	0,188
0,080			0,0576	0,186
Mittelwert		10,0		0,188

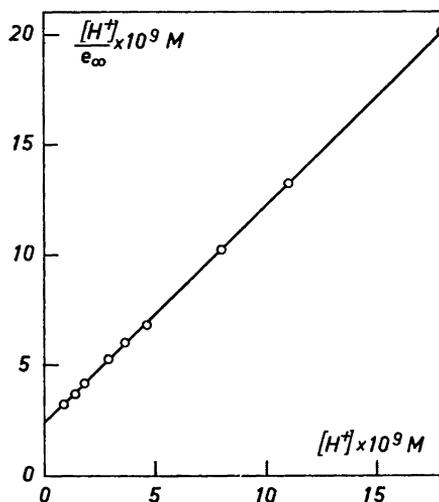


Fig. 3. $[H^+]/e_{\infty}$ als Funktion von $[H^+]$ für die Bestimmung von K_4/K_6 . $\lambda = 636$ m μ .

wenn man die Gleichung (7) verwendet. Da $k_1[G]_{\infty} = k_2[S'']_{\infty}$ und $[S'']_{\infty}/[G]_{\infty} = K_2$, kann man k_1 und k_2 aus (7) berechnen, wenn man K_1 und K_2 kennt. Ganz wie für die früher untersuchten basischen Triphenylmethanfarbstoffe sind auch hier k_1 und k_2 vom pH unabhängig. Man bekommt die Mittelwerte $k_1 = 0,188 \pm 0,003$ min $^{-1}$ und $k_2 = 0,0188 \pm 0,0006$ min $^{-1}$.

Die Bestimmung von K_4/K_6 . In schwach alkalischen Lösungen verblasst BG langsam unter Bildung von dem farblosen Salz, S', und dem farblosen Carbinol, C. In einer Reihe von Lösungen wurde die Farbstoffstammlösung mit verschiedenen Boratpuffern gemischt. Die Gleichgewichtsextinktionen, e_{∞} , wurden nach drei Tagen abgelesen. $C_M = 1 \times 10^{-5}$ M, $d = 1$ cm, $\lambda = 636$

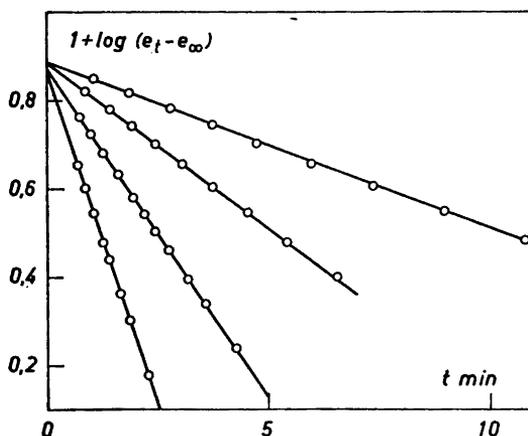


Fig. 4. Kinetikmessungen in NaOH + KCl, $\lambda = 636$ m μ , $T = 20.0^{\circ}\text{C}$. $[\text{OH}^-]$ ist von oben nach unten 0.0316, 0.0632, 0.1264 und 0.2528 M.

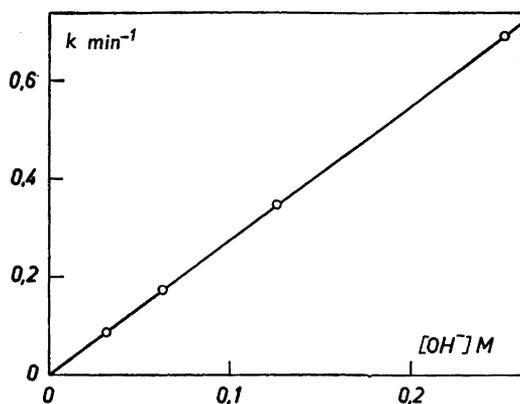


Fig. 5. Die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von $[\text{OH}^-]$ für die Bestimmung von k_6 . $[\text{OH}^-] = 0.0316 - 0.2528 \text{ M}$.

μ . In Fig. 3 ist $[\text{H}^+]/e_\infty$ gemäss Gleichung (5) als Funktion von $[\text{H}^+]$ aufgetragen. Man erhält $y = 2,43 \times 10^{-9} \text{ M}$, $l = 0,98$ und $K_4/K_6 = (2,48 \pm 0,05) \times 10^{-9} \text{ M}$.

Die Bestimmung von k_5 und k_6 . Die Verbleichung in stark alkalischen Lösungen wurde auch untersucht. In Fig. 4 sind Kinetikmessungen bei vier verschiedenen $[\text{OH}^-]$ graphisch dargestellt, und in Fig. 5 sind die aus Fig. 4 erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, k , als Funktion von $[\text{OH}^-]$ aufgetragen. Man ersieht aus Fig. 5, dass k dem $[\text{OH}^-]$ direkt proportional ist. Von der Gleichung (8) erwartet man ja auch, dass k eine lineare Funktion von $[\text{OH}^-]$ sein soll. Man kann aber $k_6 + k_3$ nicht aus Fig. 5 bestimmen, da die Gerade durch die Origo läuft. Man bekommt $k_5 = 2,73 \pm 0,03 \text{ min}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und k_6 kann dann folgenderweise bestimmt werden. Bei Gleichgewicht gilt

$$k_5[\text{OH}^-][\text{B}]_\infty = k_6[\text{C}]_\infty \quad (10)$$

Aber $[\text{H}^+][\text{C}]_\infty = K_4[\text{S}']_\infty$ und $K_6[\text{S}']_\infty = [\text{B}]_\infty$, weshalb $k_6 = k_5 K_w K_6 / K_4$. Früher wurde K_4/K_6 zu $2,48 \times 10^{-9}$ bestimmt, und da wird $k_6 = (1,36 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, da einer anderen Untersuchung gemäss $K_w = 1,24 \times 10^{-14}$.

Die Bestimmung von K_3 , K_4 , K_6 , k_3 und k_4 . k_3 wurde durch Kinetikmessungen in einem Boratpuffer pH = 8,74 bestimmt; Fig. 6. In diesem pH-Gebiet kann man die Gleichung (6) folgendermassen approximieren

$$k = k_3([\text{H}^+]K_6/K_4 + 1) + k_6 + k_5[\text{OH}^-] \quad (11)$$

Da k_5 , k_6 und K_6/K_4 bekannt sind, kann man k_3 bestimmen. Man erhält $k_3 = (4,79 \pm 0,05) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Die restlichen Konstanten wurden folgenderweise bestimmt. Eine partiell entfärbte Farbstammlösung von BG in 0,02 M HCl wurde mit verschiedenen Acetatpuffern gemischt, deren Zusammensetzung so war, dass man pH 3,92 — 6,14 bekam. Hierbei bildete sich B wieder, mit einer Geschwindigkeit, die k in der Gleichung (6) ergibt. In diesem pH-Gebiet kann man (6) zu

$$k = \frac{k_4 K_3 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_3 [\text{H}^+] + K_3 K_4} + k_3 \quad (12)$$

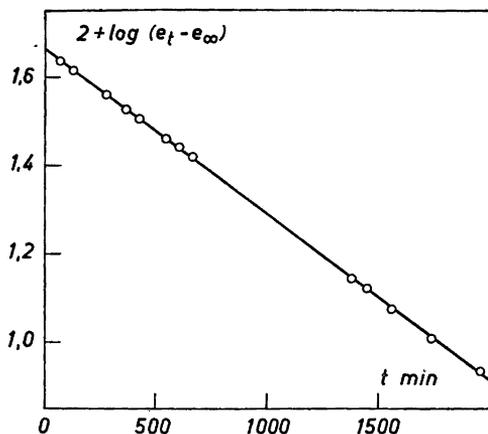


Fig. 6. Eine Kinetikreihe in Boratpuffer pH = 8.74 für die Bestimmung von k_3 . $\lambda = 636 \text{ m}\mu$.

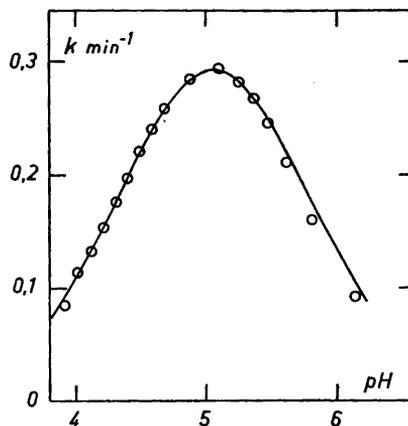


Fig. 7. Kinetikmessungen in Acetatpuffern. $C_M = 8 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\lambda = 636 \text{ m}\mu$, $T = 20,0^\circ\text{C}$. Die Geschwindigkeitskonstante als Funktion von pH. Die ausgezogene Kurve wurde aus der Gleichung (12) berechnet.

approximieren. Deriviert man (12) hinsichtlich $[\text{H}^+]$ erhält man

$$[\text{H}^+]_{k \text{ max}} = \sqrt{K_3 K_4} \quad (13)$$

und

$$k_{\text{max}} = \frac{k_4 K_3}{K_3 + 2 \sqrt{K_3 K_4}} + k_3 \quad (14)$$

(14) kann wie folgt geschrieben werden

$$k_{\text{max}} = \left(\frac{K_6}{K_4} \cdot \frac{K_3 K_4}{K_3 + 2 \sqrt{K_3 K_4}} + 1 \right) \cdot k_3 \quad (15)$$

In (15) sind K_6/K_4 und k_3 früher bestimmt, und aus (13) erhält man $K_3 K_4$. Man kann daher K_3 aus (15) bestimmen und danach K_4 , K_6 und k_4 berechnen. In Fig 7 ist k gegen pH für eine Reihe von Kinetikmessungen in Acetatpuffern aufgetragen. Man bekommt $k_{\text{max}} = 0,297 \text{ min}^{-1}$ für $\text{pH} = 5,06$, und $[\text{H}^+] = 8,71 \times 10^{-6}$ ergibt $K_3 K_4 = 7,59 \times 10^{-11}$. Dies ergibt $K_3 = (3,27 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ M}$, $K_4 = (2,32 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ M}$, $K_6 = (9,4 \pm 0,3) \times 10^2$ und $k_4 = (0,45 \times 0,02) \text{ min}^{-1}$.

Hiermit sind sämtliche Konstanten im Protolysenschema bestimmt. Die ausgezogene Kurve in Fig. 7 ist aus (12) berechnet, wobei die oben gegebenen Konstantenwerte benutzt wurden. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen k -Werten (Kreise) und den aus (12) berechneten ist gut.

Dem Protolysenschema gemäss soll $K_1 K_2 K_3 K_6 = 1$ sein. Das experimentell gefundene Konstantprodukt wird 1.01.

Tabelle 2. Vergleich einander entsprechender Konstantwerten bei einigen Farbstoffen.

	Malachit- grün	<i>p</i> -Chlor- Malachit- grün	<i>o</i> -Chlor- Malachit- grün	Lichtgrün SF	Brillant- säuregrün 6 B
$K_1 \times 10^{-1}$ M	28	19,3	22,1	2,5	3,30
$K_3 \times 10^5$ M	2,7	6,3	4,3	1,95	3,3
$K_4 \times 10^6$ M	5,8	5,2	3,2	3,7	2,3
K_2	22	25	1,76	113	10,0
K_6	68	33	600	193	940
k_1 min ⁻¹	0,168	0,145	0,00209	1,30	0,19
k_2 »	0,0078	0,0058	0,00120	0,0115	0,019
k_3 »	0,0065	0,0060	0,000127	0,023	0,00048
k_4 »	0,44	0,20	0,076	4,5	0,45

Lichtgrün SF. In Ref.³ wurden einige Konstanten in dem Protolysenschema des Lichtgrün SF bestimmt, nämlich $K_1 = 2,5 \pm 0,1$ M⁻¹, $K_2 = 113 \pm 2$, $k_1 = (1,30 \pm 0,04)$ min⁻¹, $k_2 = (0,0115 \pm 0,0005)$ min⁻¹ und $K_4/K_6 = 1/K_5 = (1,92 \pm 0,06) \times 10^{-8}$ M. Die restlichen Konstanten wurden dort wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht bestimmt. Die Untersuchungen sind jedoch wiederaufgenommen und glücklich zu Ende geführt worden. Die grössten Schwierigkeiten lagen darin, dass der Farbstoff sich sehr schwer reinigen liess, und dass die grossen Reaktionsgeschwindigkeiten im pH-Gebiete 4—5 die Kinetikmessungen unsicher machten. Die Reaktionen verlaufen bei pH 5 bis 50 % in nur 16 sek.

Die Messungen und Bestimmungen der Konstanten wurden in derselben Weise wie für Brillantsäuregrün 6 B durchgeführt. Die Genauigkeit der Konstantwerte sind jedoch nicht ebenso gut.

Kinetikmessungen in NaOH + KCl ergaben $k_5 = (59 \pm 1)$ min⁻¹ M⁻¹, $k_6 = (3,8 \pm 0,2) \times 10^{-5}$ min⁻¹ und in Boratpuffer, pH = 8,72, $k_3 = (0,0233 \pm 0,0005)$ min⁻¹. Die Kinetikmessungen in Acetatpuffern ergaben pH = 5,07 für k_{\max} , $k_{\max} = 1,05$ min⁻¹, und man erhält daraus $K_3 = (1,95 \pm 0,10) \times 10^{-5}$, $K_4 = (3,7 \pm 0,2) \times 10^{-6}$, $K_6 = 193 \pm 10$, $k_4 = (4,5 \pm 0,3)$ min⁻¹. Das experimentell gefundene Konstantprodukt $K_1 K_2 K_3 K_6$ wird 1.06.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die beiden nun untersuchten Farbstoffe sich ähnlich verhalten wie die früher untersuchten basischen Triphenylmethanfarbstoffe. Auffallend ist die Einwirkung eines Substituenten in *orto*-Stellung zum zentralen Kohlenstoffatom. Vergleicht man die Konstanten für Malachitgrün und dessen *p*-Chlor und *o*-Chlor Derivate und ferner Lichtgrün SF und dessen *o*-Chlor Derivat, Brillantsäuregrün 6 B, ersieht man aus Tabelle 2, dass ein Chlor in *para*-Stellung verhältnismässig wenig auf die Konstantwerte einwirkt. Dasselbe gilt von den Dissoziationskonstanten K_1 , K_3 und K_4 für ein Chlor in *orto*-Stellung. Dagegen wirkt ein *o*-Chlor stark auf die Gleichgewichte zwischen den gefärbten und den farblosen Formen sowie auf die Geschwindigkeitskonstanten ein. Die Reaktionen gehen wesentlich langsamer, und die Gleichgewichte werden gegen die gefärbten Formen stärker verschoben, wahrscheinlich, weil das *o*-Chloratom durch sterische Hinderung

die Anlagerung von Wassermolekeln am zentralen Kohlenstoffatom erschwert. Entsprechend sind die Verhältnisse bei den früher untersuchten Farbstoffen *p*- und *o*-Nitro-Malachitgrün. Der sterische Einfluss einer *o*-Nitrogruppe ist noch stärker als der eines *o*-Chloratoms. Die Untersuchung von ein paar anderen *orto*-Derivaten von Malachitgrün wird geplant.

Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd (Schwedischer naturwissenschaftlicher Forschungsrat) hat einen Teil dieser Arbeit finanziell unterstützt. Herrn Mag.phil. Ingmar Grenthe danke ich für seine wertvolle Mitwirkung bei zeitraubenden Kinetikmessungen.

REFERENZEN

1. Bodforss, S., Ahrlund, S. und Cigén, R. *Z. physik. Chem.* **203** (1954) 73.
2. Bodforss, 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. Bodforss, S. *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund Förh.* **24** (1954) No 4.

Eingegangen am 23. Februar 1959.