

Reaktionen der Base des Kristallvioleths mit Säuren in organischen Lösungsmitteln*.

Von

Günter Porod, Inge Porod und Marius Rebek.

Aus dem Institut für Zellstoff- und Papierchemie der Technischen Hochschule
Graz.

Mit 16 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Juli 1955.)

Es werden Systeme der Pseudobase des Kristallvioleths mit organischen Säuren in organischen Lösungsmitteln untersucht. Die Kinetik und das Gleichgewicht dieser Systeme werden mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Absorptionsmessungen verfolgt. Der Einfluß einer Variation von Konzentration, Temperatur und Wassergehalt, Säurestärke und Lösungsmittel wird untersucht.

Das Reaktionsschema ist ein solches erster Ordnung. Als vorläufige reaktionschemische Deutung wird ein Gleichgewicht Salz \rightleftharpoons Pseudosalz (Ester) vorgeschlagen.

Vor längerer Zeit konnte gezeigt werden¹, daß bei Vereinigung von molaren Mengen verschiedener organischer Säuren mit der Base des Kristallvioleths $[N(CH_3)_2C_6H_4]_3C-OH$ eine zeitabhängige Reaktion einsetzt, deren Ablauf sich durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgen ließ, die schließlich zu einem Leitfähigkeitsmaximum führten und so den Stillstand der Reaktion anzeigen.

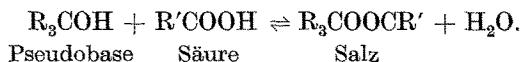
Durch weitere Versuche² wurde nachgewiesen, daß derselbe Leitfähigkeitsendwert erreicht werden konnte, wenn präparativ hergestellte Salze organischer Säuren mit der Kristallviolettblase in Aceton gelöst

* Herrn Prof. Dr. A. Klemenc zu seinem 70. Geburtstage gewidmet.

¹ M. Rebek, Collection 3, 155 (1931).

² Unveröffentlichte Versuche von M. Rebek und G. Mandrino.

wurden und der sofort einsetzende Leitfähigkeitsabfall bis zu seinem Minimum verfolgt wurde. Es hatte den Anschein, als ob ein Gleichgewicht bestünde:



Jedenfalls stellt sich ein Zustand ein, der sowohl von seiten des Systems Base + Säure wie auch von seiten des Salzes erreicht werden kann. Wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand wieder in derselben Menge Aceton gelöst, so beobachtet man wieder genau den gleichen Leitfähigkeitsabfall.

Wir wollen, ohne uns auf bestimmte Mechanismen festzulegen, die Reaktion mit Leitfähigkeitsanstieg (im Sinne des Pfeiles \rightarrow) als die der „Salzbildung“, die umgekehrte, mit Leitfähigkeitsabfall einhergehende Reaktion (im Sinne des Pfeiles \leftarrow), als „Salzzerfall“ bezeichnen.

An Kombinationen von starken Säuren mit der Pseudobase konnte diese Erscheinung nicht beobachtet werden. Sie ist somit an Halb-elektrolyte als saure Komponenten der Systeme gebunden.

Da sich die Pseudobase als ein geeignetes Mittel zur Erkennung von sauren Gruppen an komplizierten und empfindlichen organischen Festkörpern (Cellulose, Stärke u. a.) herausgestellt hat, sollte ihre Reaktionsweise mit organischen Säuren einer näheren Prüfung unterzogen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst eine Erweiterung der experimentellen Basis durch das Studium des Verhaltens verschiedener Systeme aus organischen Säuren und Kristallviolettblase in Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln. Ferner wurde eine reaktions-kinetische Deutung der Ergebnisse versucht, wobei vor allem die Leitfähigkeitszahlen als Unterlage dienten. In einigen Fällen konnten diese durch spektroskopische Messungen ergänzt werden. Der Rolle des Lösungsmittels im Ablauf der Reaktionen wurde besonderes Augenmerk geschenkt.

1. Leitfähigkeitsmessungen an Systemen aus Pseudobase und Säuren bzw. an Lösungen der aus Pseudobase und Säuren hergestellten Salze.

Die einzelnen Systeme Pseudobase + Säure wurden so eingerichtet, daß sich äquimolare Lösungen mit den entsprechenden Salzen ergaben. Somit wurde z. B. einem System aus gleichen Volumina 0,02 n Basenlösung und 0,02 n Benzoesäurelösung eine 0,01 n Lösung des Benzoats gegenübergestellt. Die Beobachtung des *Leitfähigkeitsanstieges* bzw. des *Leitfähigkeitsabfalles* mit der Zeit ergab für das angezogene Beispiel folgende Werte:

Tabelle 1.

Benzoat 0,01 n.

Lösungsmittel: Aceton. Temp.: 25° C.
 Leitfähigkeit der 0,02 n Benzoësäurelösung,
 $\kappa = 2,8 \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$.
 Leitfähigkeit der 0,02 n Basenlösung,
 $\kappa = 1,7 \cdot 10^{-6} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$.

Salzbildung:		Salzzerfall:	
Reaktion gleicher Volumina 0,02 n Basenlösung und Benzoësäurelösung		Zerfall einer 0,01 n Lösung des Benzoats	
Zeit in Min.	κ	Zeit in Min.	κ
0	$29,7 \cdot 10^{-6}$	0	$480 \cdot 10^{-6}$
5	34,2	13	456
10	37,8	25	416
30	50,3	55	330
70	72,1	85	277
105	81,8	100	258
150	96,0	135	224
180	101	160	212
325	116	305	163
1425	157	1360	157

Die Gleichgewichtsleitwerte für die Salzbildung einerseits, wie anderseits für den Salzzerfall bei verschiedenen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben sich wie folgt:

Tabelle 2.

	System	Lösungsmittel	Konz. in Mol/l	Salzbildung κ	Salzzerfall κ
1	Benzoat	Aceton	0,01	$157 \cdot 10^{-6}$	$157 \cdot 10^{-6}$
2	Benzoat	Aceton	0,005	68,6	68,5
3	Benzoat	Aceton	0,0033	47,4	47,4
4	Benzoat	Aceton	0,0025	40,0	39,9
5	Toluylat	Aceton	0,0025	35,7	36,2
6	Monoäthyl- sebacinat	Aceton	0,005	19,7	20,0
7	Lactat	Aceton	0,0025	—	53,5
8	Salicylat	Aceton	0,005	—	203,0
9	<i>o</i> -Nitro- benzoat	Aceton	0,0025	182,0	182,0
10	<i>m</i> -Nitro- benzoat	Aceton	0,0025	171,0	171,0
11	<i>p</i> -Nitro- benzoat	Aceton	0,0025	173,0	173,0
12	Benzoat	Methyläthyl- keton	0,005	29,7	29,9

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

	System	Lösungsmittel	Konz. in Mol/l	Salzbildung %	Salzzerfall %
13	Benzoat	Cyclohexanon . . .	0,005	10,1	10,5
14	Benzoat	Acetophenon . . .	0,005	24,4	24,5
15	Benzoat	Essigester	0,005	1,47	1,49
16	Benzoat	Benzoesäure-methylester . . .	0,005	4,59	4,62
17	Benzoat	Alkohol	0,0025	60,2	60,1
18	Benzoat	Benzaldehyd . . .	0,0025	44,7	44,9
19	Benzoat	Furfurol	0,0025	51,2	51,2
20	Benzoat	Nitrobenzol	0,0025	44,8	45,0
21	Benzoat	Ameisensäure-äthylester	0,0025	65,5	65,5
22	Benzoat	Chloroform	0,0025	5,28	5,32

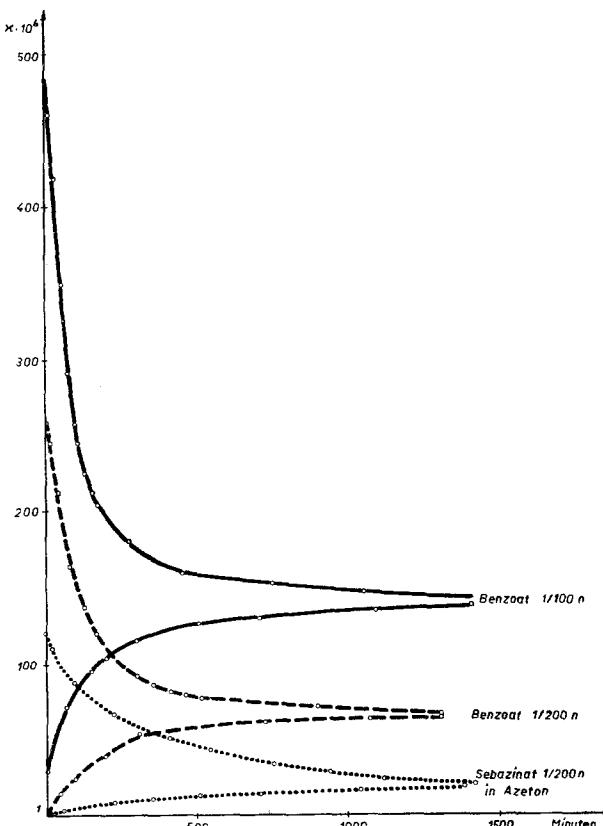


Abb. 1. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme von Salzen der Kristallviolettbase mit Benzoesäure und Sebacinsäuremonoäthylester in Aceton (zu Tabelle 1).

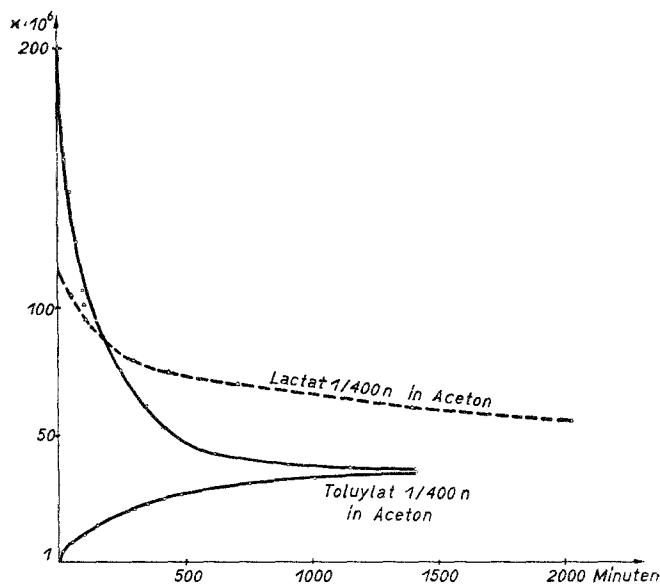


Abb. 2. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme vom Lactat und Toluylat in Aceton.

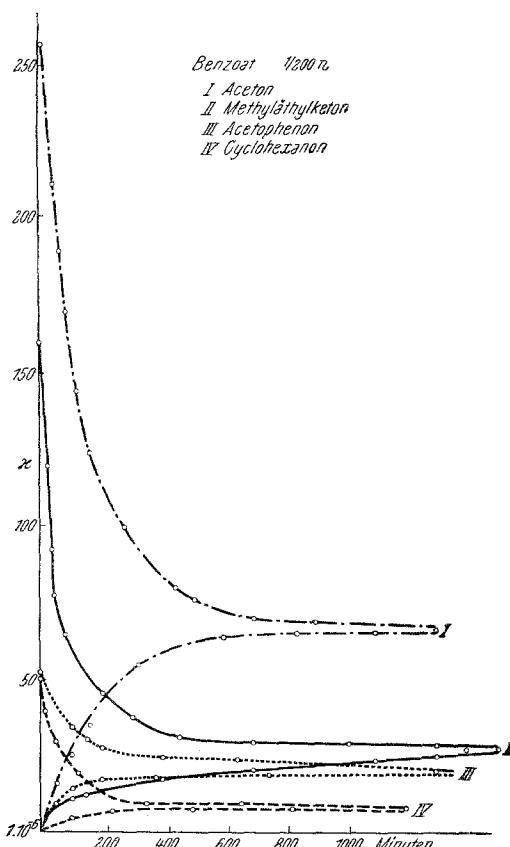


Abb. 3. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme des Benzoats in verschiedenen Lösungsmitteln.

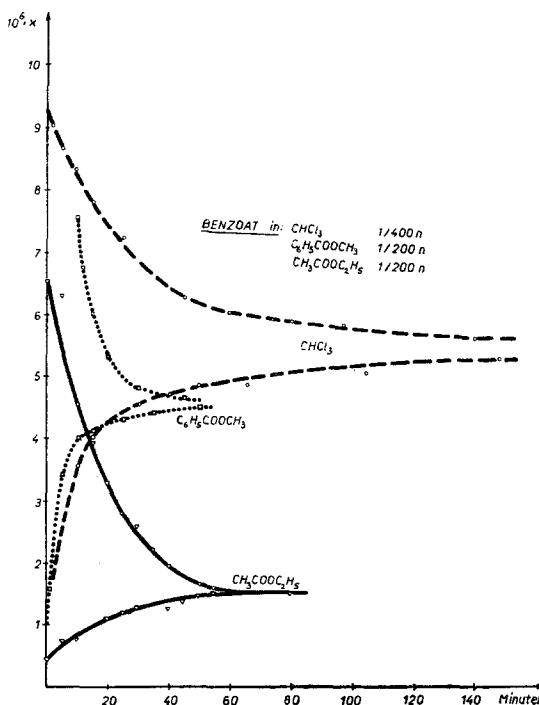


Abb. 4. Zeit-Leitfähigkeits-Diagramme des Benzoats in verschiedenen Lösungsmitteln.

2. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeitswerte.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitwerte im Gleichgewichtszustande wurde für eine 0,0025 n aceton. bzw. alkohol. Benzoatlösung gemessen. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit mit der Temperatur anstieg. Dieser Effekt ist bereits auf Grund der Viskositätsabnahme ganz allgemein bei Elektrolyten zu erwarten. Es fragt sich, ob darüber hinaus noch ein Effekt im Sinne der *van't Hoff'schen* Reaktionsisochore angenommen werden kann.

An Stelle der Konzentrationen sollen für eine überschlagsmäßige Abschätzung des Effektes die Leitwerte eingesetzt werden, wobei, da der Endleitwert wesentlich tiefer liegt als der Anfangsleitwert der Salzlösung, der Gleichgewichtsleitwert in erster Näherung proportional der Gleichgewichtskonstante gesetzt werden kann.

Zur Auswertung der Meßergebnisse im Sinne der Gleichgewichtsbeeinflussung wurde die Größe $\ln \alpha$ gegen $1/T$ aufgetragen (Tab. 3, Abb. 5).

Auf Grund der Tabellenzahlen ergeben sich im Diagramm zwei parallel verlaufende Gerade, deren Neigungswinkel der Tangente

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,89 \cdot 10^4}{6,8} = 1,31 \cdot 10^3$$

entspricht. Nach der Beziehung $\operatorname{tg} \alpha = q/R$ folgt formal für die Reaktionswärme q der Wert von $2,6 \cdot 10^3$ cal.

Das Gleichgewicht besteht darin, daß ein Vorgang und sein Gegenvorgang mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen. Wir bezeichnen die Salzbildung als den eigentlichen Vorgang, den Salzzerfall als den Gegenvorgang. Im Ausdruck für die Reaktionsisochore ist K_e der Quotient aus den Konzentrationen der rechten Seite durch die Konzentrationen der linken.

Nun nimmt in den oben angeführten Systemen die Leitfähigkeit im Gleichgewichtszustand mit steigender Temperatur zu. Wenn wir probeweise von der Annahme ausgehen, daß für diese Zunahme allein die Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne einer größeren Salzkonzentration verantwortlich ist, dann wäre die Salzbildung als der endotherme und entsprechend der Salzzerfall als der exotherme Vorgang zu betrachten.

Anderseits muß der Leitwertsanstieg auch als Folge der Viskositätsabnahme der Lösung bei Temperaturerhöhung gedeutet werden. Die Leitfähigkeit ist cет. par. der Viskosität verkehrt proportional. Tatsächlich entspricht die gemessene Leitfähigkeitssänderung ungefähr der Änderung, die man auf Grund der Viskositätsabnahme zu erwarten hätte.

Tabelle 3.
Benzoat 0,0025 n in Aceton.

$t^\circ \text{C}$	$1/T$	Im Gleichgewichte π	$\ln(\pi \cdot 10^5)$
0	$36,6 \cdot 10^{-4}$	$22,1 \cdot 10^{-6}$	0,786
5	36,0	23,0	0,833
10	35,3	24,6	0,890
25	33,6	32,4	1,158
40	32,0	40,1	1,384

Benzoat 0,0025 n in Alkohol.			
	$1/T$	π	$\ln(\pi \cdot 10^5)$
0	$36,6 \cdot 10^{-4}$	$44,2 \cdot 10^{-6}$	1,478
5	36,0	46,0	1,527
10	35,3	48,9	1,587
25	33,6	64,1	1,862
40	32,0	80,9	2,095

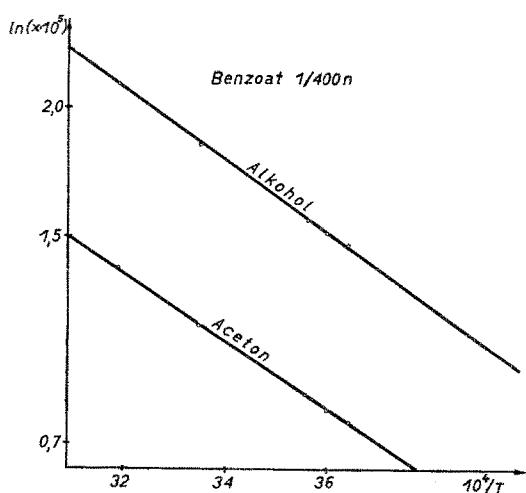


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichtes (Benzoat in Alkohol und Aceton); $\ln(\pi \cdot 10^5)$ gegen $1/T$ (zu Tabelle 3).

fähigkeitsänderung ungefähr der Änderung, die man auf Grund der Viskositätsabnahme zu erwarten hätte.

Schätzung der Viskositätsveränderung bei Änderung der Temperatur. Die Aktivierungsenergie ist ungefähr ein Drittel bis ein Viertel der Verdampfungswärme. Für Aceton bzw. Alkohol ergeben sich etwa 1,7 Cal, somit Werte, die vom oben ermittelten $q = 2,6$ Cal größtenteilsmäßig nicht allzu stark abweichen. Da nun die Viskositätsabnahme allein praktisch schon zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit ausreicht, so können die Reaktionen der Systeme Base + Säure \rightleftharpoons Salz + Wasser nur mit sehr geringer Wärmetönung verbunden sein.

3. Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes.

Der Leitfähigkeitsendwert, der gleicherweise von links nach rechts wie von rechts nach links erhalten werden kann, ist in erster Näherung proportional der Konzentration. Daraus folgt, daß die Gleichgewichtskonstante selbst von der Konzentration im wesentlichen unabhängig ist. Dies ist nach dem Massenwirkungsgesetz nur dann der Fall, wenn rechts wie links gleiche Teilchenzahlen stehen. Wir können dieses Gleichgewicht mit dem Schema $A + B \rightleftharpoons A' + B'$ darstellen.

Tabelle 4. Gleichgewichtswerte der Leitfähigkeit für Benzoat in Aceton bzw. Alkohol bei verschiedenen Konzentrationen.

Mol/l	Aceton κ	Alkohol κ
0,01	$106 \cdot 10^{-6}$	$176 \cdot 10^{-6}$
0,008	84,0	126,0
0,006	62,5	95,2
0,004	42,3	65,4
0,002	19,8	31,0

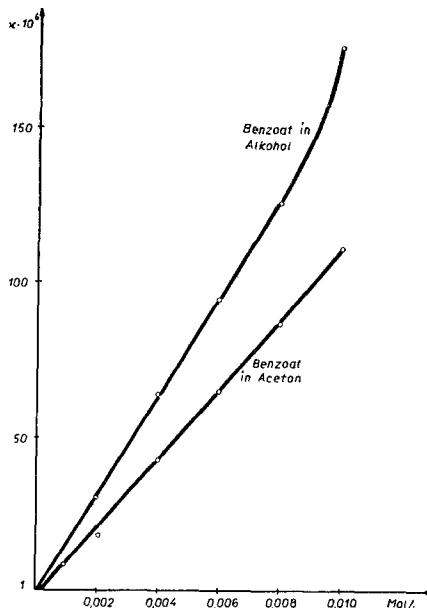


Abb. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtsleitwerte des Benzoats in Alkohol und Aceton (zu Tabelle 4).

Anderseits wird es sich später zeigen, daß der Reaktionsablauf durch einen Reaktionstypus erster Ordnung gedeutet werden kann. Man könnte sich also denken, daß hier zwei simultane Gleichgewichte vorliegen, etwa



die allerdings durch die Neutralitätsbedingung miteinander gekoppelt sind: es würden somit zwei monomolekulare Reaktionen nebeneinander ablaufen.

Es wurde das Gleichgewicht bei 25° C in verschiedenen Konzentrationen des Benzoats, gelöst in Aceton bzw. Alkohol, gemessen.

Beide Versuchsreihen sind im Diagramm Abb. 6 graphisch dargestellt. Wie man sieht, ist der lineare Zusammenhang zwischen Endleitwert und

Konzentration befriedigend erfüllt. Wir untersuchten das Verhalten der beiden Salzbildner für sich in Aceton in Abhängigkeit von der Konzentration.

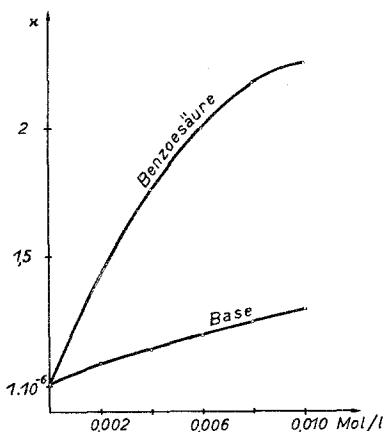


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Leitwerte von Lösungen der Base bzw. der Benzoesäure in Aceton (zu Tabelle 5).

Tabelle 5. Konzentrationsabhängigkeit der Leitwerte von Lösungen der Base bzw. der Benzoesäure in Aceton bei 20° C.

Mol/l	Base z	Benzoesäure z
0,01	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$
0,008	1,25	2,17
0,006	1,21	2,17
0,004	1,14	1,76
0,002	1,08	1,43

Wie zu erwarten, ist die Leitfähigkeit der Komponenten für sich so gering, daß sie bei weiterer Analyse des Gleichgewichtes in erster Näherung vernachlässigt werden darf.

Man sieht, daß die Werte ζ der Base im wesentlichen linear ansteigen und daß sie niedriger sind als die der Benzoesäure.

Zur Prüfung, ob das Gleichgewicht der Form



entspricht, wurden konstante Mengen Base steigende Mengen Benzoesäure zugesetzt. Das Gesamtvolumen blieb dabei konstant.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Leitwerte gemessen:

Tabelle 6. Gleichgewichtsleitwerte bei 25° C.

Lösungsmittel Aceton cm ³	0,01 n Basen- lösung cm ³	0,01 n Benzoe- säurelösung cm ³	ζ
8	1	1	$9,14 \cdot 10^{-6}$
7	1	2	10,5
6	1	3	12,0
5	1	4	13,6
4	1	5	14,9

Bezeichnen wir den Anfangswert der Leitfähigkeit mit a , den Gleichgewichtswert mit x , dann ist der Wert $(a - x)$ proportional der Salzmenge, die umgesetzt worden ist. Das Massenwirkungsgesetz nähme somit die Form

$$K = \frac{x^2}{(a - x)^2}$$

an, wenn von beiden Komponenten gleiche Molmengen vorliegen. Sind die Molkonzentrationen der Komponenten ungleich, dann ist zu setzen:

$$K = \frac{x^2}{(a - x)(b - x)}.$$

Hier sollen die Konzentrationen der Base (a) bzw. Säure (b) dargestellt werden durch die Anfangsleitwerte gleichkonzentrierter Salzlösungen.

Nun ist bei starken Elektrolyten keine strenge Proportionalität zwischen Konzentration und Leitfähigkeit zu erwarten. Diese Frage wird später unter Absatz 6 näher behandelt, wo gezeigt wird, daß das \sqrt{c} -Gesetz mit recht guter Annäherung erfüllt ist. Hier sei zunächst vorweggenommen, daß sich für das Benzoat in Aceton ein A_∞ von etwa 66 ergibt. Aus diesem Wert und den Konzentrationen resultieren folgende korrigierte Werte für a und b . Für die x -Werte sind die gemessenen Zahlen eingesetzt (Tabelle 7).

Tabelle 7.

$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$	$x \cdot 10^6$
66	66	9,14
66	132	10,50
66	198	12,0
66	264	13,6
66	330	14,9

Tabelle 8.

Konzentrat der Benzoësäure	K
0,001 n	0,025
0,002 n	0,016
0,003 n	0,014
0,004 n	0,014
0,005 n	0,014

Setzen wir die in Tabelle 7 angeführten Werte in den Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz ein, so erhalten wir folgende Zahlen für die Konstante (s. Tabelle 8).

Strenge Konstanz besteht somit nicht, obwohl sich die Werte für K , mit Ausnahme des ersten, unverkennbar der von uns angenommenen Form des Gleichgewichtes anpassen.

Es wurden auch Systeme Base : Säure im Molverhältnis wie 2 : 1 und Base : Säure wie 1 : 2 im Gleichgewicht untersucht. Die sich ergebende maximale Salzkonzentration ist in beiden Fällen 0,005 n.

Die Leitwerte für das Gleichgewicht sind:

Base : Säure wie 2 : 1 im Gleichgewicht $\alpha = 66,6 \cdot 10^{-6}$,

Base : Säure wie 1 : 2 im Gleichgewicht $\alpha = 66,2 \cdot 10^{-6}$.

4. Einfluß des Wassers auf das Gleichgewicht.

Werden zu einer 0,01 n aceton. Basenlösung 10 Vol.-% Wasser zugesetzt, so ändert sich der Leitwert mit der Zeit. Nach etwa 23 Stdn. wird ein Maximum erreicht.

Tabelle 9. Anstieg der Leitwerte einer 0,01 n aceton. Basenlösung mit 10 Vol.-% Wasserzusatz.

Lösungsmittel:
90 % Aceton + 10% H₂O,
Temperatur 25° C.

Min.	κ
0	$1,00 \cdot 10^{-5}$
100	4,32
280	5,38
500	6,23
900	7,29
1400	8,83
2200	8,78
2600	8,80

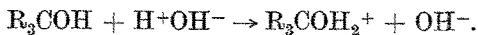
zum Zerfall notwendigen geringen Mengen Wasser vorfinden. Geht aber Wasser ins Gleichgewicht ein, dann müßten Wasserzusätze die Mengen der Komponenten im Gleichgewicht verändern. Um diesen Schluß zu überprüfen, haben wir Systemen im Gleichgewicht bestimmte Mengen Wasser zugesetzt und die Leitwerte nach Ablauf verschiedener Zeiten bestimmt. Es ergaben sich merkwürdigerweise keinerlei Leitwertsänderungen. Wasser scheint also bei der Einstellung des Gleichgewichtes keine wesentliche Rolle zu spielen.

5. Einfluß der Säurestärke.

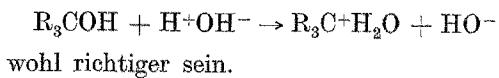
Wie schon früher festgestellt werden konnte, ist der Einfluß der Säurestärke auf den Ablauf der Reaktion zwischen Base und Säure bedeutend. Je stärker die Säure, um so rascher strebt das System dem Gleichgewicht zu und um so höher liegt dieses. Ist die verwendete Säure zu stark, dann kann in acetonischen Salzlösungen kein Leitwertsabfall konstatiert werden. Daß überhaupt kein Zerfall stattfindet, darf trotzdem daraus nicht ohne weiteres geschlossen werden, da sich eben Salze starker Säuren in Aceton schwer lösen, und so in der Zeit vom Lösungsbeginn bis zur ersten Messung sehr wohl das Gleichgewicht erreicht sein könnte. Die Löslichkeit der Salze geht mit der Säurestärke antibat: so sind Chlorid, Oxalat und die Nitrobenzoate in Aceton sehr schwer, Benzoat und Acetat

Die aceton. Benzoesäurelösung zeigt bei Wasserzusatz keinen analogen Effekt: der Leitwert bleibt konstant. Ebenso verändert sich die Leitfähigkeit des Lösungsmittels nach Wasserzusatz nicht merklich.

Die Reaktion der Base mit dem Wasser könnte wie folgt verstanden werden:



Da jedoch Farbvertiefung mit dem Leitwertsanstieg symbiotisch geht, dürfte die Formulierung



Wie verhält sich nun der Salzzerfall gegenüber dem Wasserzusatz? Auch ein trockenes Salz wird in Aceton leicht die

gut, Monoäthylsebacinat sehr gut löslich. Die Gleichgewichtswerte für die Systeme mit den drei Nitrobenzoësäuren seien hier neben den Dissoziationskonstanten der Säuren angeführt:

Im Gleichgewicht x	Dissoziations- konstanten
o-Nitrobenzoësäure	$182 \cdot 10^{-6}$
m-Nitrobenzoësäure	$6,9 \cdot 10^{-3}$ (18° C)
p-Nitrobenzoësäure	$2,9 \cdot 10^{-4}$ (25° C)
	$3,4 \cdot 10^{-4}$ (25° C)

6. Untersuchungen des Anfangszustandes beim Lösen des Salzes.

Das Salz muß beim Lösen in Ionen gespalten sein. Der Anfangsleitwert für eine 0,01 n aceton. Benzoatlösung ist ungefähr $\frac{1}{3}$ desjenigen einer gleichstarken Kaliumchloridlösung in Wasser. Dieser Unterschied kann sehr wohl mit der geringeren Beweglichkeit der großen Ionen und der Funktion des Lösungsmittels erklärt werden. Somit stünde der Annahme vollständiger Dissoziation beim Lösen prinzipiell nichts im Wege.

Tragen wir die Anfangsleitwerte aceton. Benzoatlösungen verschiedener Konzentration in einem Diagramm auf, so ergibt sich eine Gerade. Erst bei größeren Konzentrationen zeigen sich Abweichungen von der Linearität, die aber — wenn wir an der Vorstellung vollständiger Dissoziation festhalten — als Anomalien, wie sie starken Elektrolyten eignen, gedeutet werden können.

Bilden wir die Wurzel aus den Konzentrationen und tragen diese im Diagramm gegen

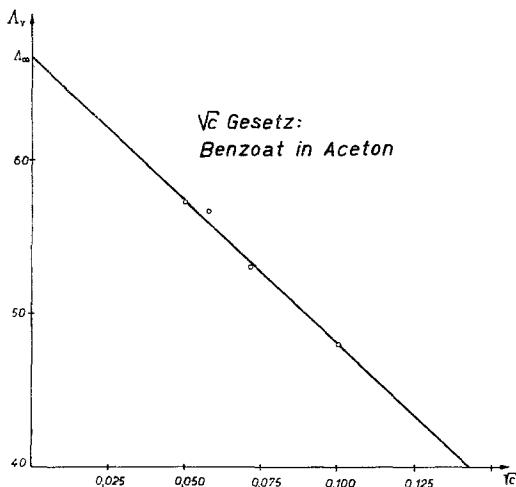


Abb. 8. Darstellung des \sqrt{c} -Gesetzes am Benzoat in Aceton (zu Tabelle 11).

Tabelle 10.
Benzoat in Aceton,
 $t = 25^\circ\text{C}$.
Anfangsleitwerte als α .

Mol/l	α
0,01	$480,0 \cdot 10^{-6}$
0,005	266,0
0,0033	189,1
0,0025	144,0

die errechneten Äquivalentleitwerte auf, dann resultiert eine Gerade.

Tabelle 11.

e	
0,1	48,0
0,071	53,2
0,0577	56,7
0,050	57,3

Durch Extrapolation auf die Konzentration 0 erhalten wir $A_\infty = 66$. Zum Vergleich seien entsprechende Werte für einige Salze in wäßr. Lösung angeführt:

KCl	130,1
NaF	90,15
LiJO ₃	67,4

Somit ist der Wert für das Benzoat größtenordnungsgemäß durchaus vernünftig, und die Annahme von der Existenz von Ionen beim Lösen des Salzes erscheint gerechtfertigt.

7. Kinetische Betrachtungen.

Nach den bisherigen Ergebnissen ist die einfachste Annahme für den Reaktionsmechanismus die, daß es sich für beide Arten von Ionen, die im Gleichgewichtszustand beteiligt sind, um pseudomonomolekulare Reaktionen handelt. Diese Annahme soll nun an Hand von Diagrammen eingehend diskutiert werden.

Wir können in erster Näherung, wie wir es schon früher taten, an Stelle von Konzentrationen Leitwerte setzen. Nachdem die Reaktion des Anions mit der Reaktion des Kations indirekt durch die Elektroneutralitätsbedingung gekoppelt ist, wollen wir beide zusammen, Anion und Kation, als einen einheitlichen Stoff betrachten und für seine Konzentrationen die Gesamtleitwerte einsetzen.

Salzzerfall.

Wenn wir von einem Ausgangswert a ausgehen, also vom Leitwert knapp nach dem Lösen des Salzes, dann wären zur Zeit t nur noch x Ionen vorhanden. Der Wert $(a - x)$ entspricht somit der Menge der nicht leitenden Umwandlungsprodukte. Die Geschwindigkeitskonstante der „Hinreaktion“ (also das Verschwinden von Ionen) sei k_1 und die für die Rückreaktion k_2 . Es gilt

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (a - x).$$

Für das Gleichgewicht folgt

$$\frac{x}{a - x} = \frac{k_2}{k_1} = K.$$

Setzen wir für das Gleichgewicht $x = b$, dann resultiert

$$b = a \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2}.$$

Die Umformung der Geschwindigkeitsgleichung liefert

$$-\frac{dx}{dt} = x (k_1 + k_2) - a k_2.$$

Für $k_1 + k_2 = k$ folgt $b = a \cdot \frac{k_2}{k}$ und

$$-\frac{dx}{dt} = k(x - b) \quad \text{bzw.} \quad \frac{dx}{(x - b)} = -k \cdot dt.$$

Integration ergibt $\ln(x - b) = -kt + \text{Konst.}$ Zur Zeit 0 ist $x = a$, und wir erhalten $\ln(a - b) = \text{Konst.}$, $\ln \frac{x - b}{a - b} = -kt$, $(x - b) = (a - b) \cdot e^{-kt}$.

Die Reaktion als Gesamtorgang (Hin- und Rückreaktion) ist von rein monomolekularem Typus. Tragen wir $\log(x - b)$ gegen die Zeit auf, so ergeben sich innerhalb der Fehlergrenzen Gerade. Auf diese Art wurden die Benzoate in Aceton, Cyclohexanon, Methyläthylketon, Acetophenon und Chloroform, ferner das Monoäthylsebacinat in Aceton untersucht und sämtliche Reaktionen als solche erster Ordnung befunden.

Salzbildung.

Der Anfangswert der Salzbildung unterscheidet sich von dem des Salzzerfalles dadurch, daß bei diesem x zur Zeit $t = 0$ gleich a ist, während es bei jenem zur Zeit $t = 0$ gleich 0 gesetzt werden muß. Die Re-

Tabelle 12.
Benzoat 0,01 n,
Lösungsmittel: Aceton,
 $t = 25^\circ\text{C}$
(Auswertung der Zahlen
der Tabelle 1).)

Min.	$\log(x - b) + b$
2	2,508
13	2,476
25	2,413
55	2,239
85	2,079
100	2,004
135	1,826
160	1,740
175	1,672

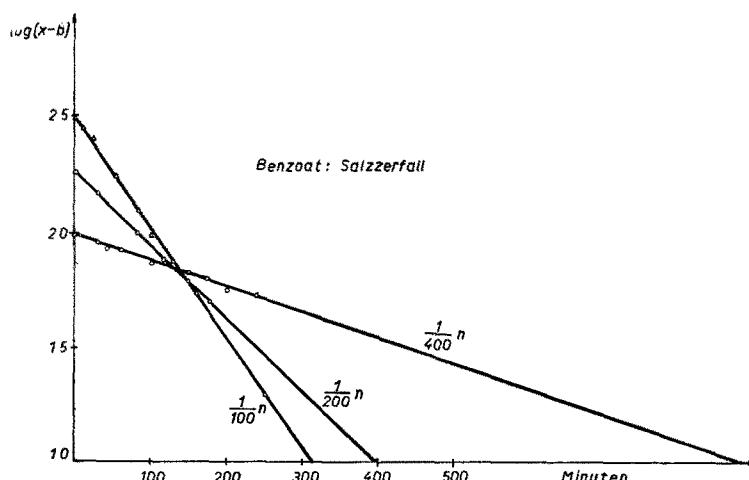


Abb. 9. Reaktionskinetik des Salzzerfalles; Benzoat in Aceton (zu Tabelle 12).
Monatshefte für Chemie. Bd. 86/5.

aktionsgleichung lautet auch hier

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 (a - x).$$

Da nun x kleiner ist als b , so setzen wir an Stelle von $(x - b)$, $(b - x)$:

$$\frac{dx}{(b - x)} = k dt.$$

Durch Integration ergibt sich $-\ln(b - x) = kt + \text{Konst.}$ Die Anfangsbedingungen $t = 0$ und $x = 0$ gestatten die Ermittlung der Konstante: $-\ln b = \text{konst.}$, worauf

$$\ln \frac{b - x}{b} = -kt \quad \text{bzw. } (b - x) = b e^{-kt}$$

folgt.

Die Auswertung des experimentellen Materials in dieser Richtung und die Darstellung der Ergebnisse durch Auftragen von $\log(b - x)$ gegen die Zeit ergibt auch hier durchwegs Gerade. Auch für das System Base + Benzoesäure in Cyclohexanon und Methyläthylketon ergaben sich Gerade.

Tabelle 13.

Benzoat in Aceton 0,01 n,
 $t = 25^\circ\text{C}$
 (Auswertung der Zahlen
 der Tabelle 1).

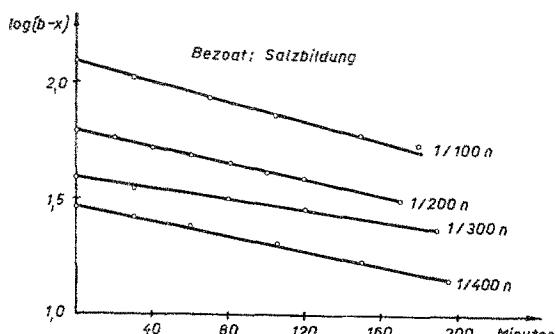


Abb. 10. Reaktionskinetik der Salzbildung; Benzoat in Aceton (zu Tabelle 13).

Min.	$\log(b - x) + b$
0	2,104
5	2,086
10	2,076
30	2,028
70	1,930
105	1,876
150	1,785
180	1,750

Trotzdem liegt kein streng monomolekulares Reaktionsschema vor: für einen solchen Fall müßten die Geschwindigkeitskonstanten k bei Salzbildung und beim Salzzerfall gleich groß sein, und k müßte sich als unabhängig von der Anfangskonzentration erweisen. Beides trifft nicht zu, wie das Beispiel am Benzoat zeigt (Abb. 11).

Die Geschwindigkeitskonstante zeigt einen Gang, das heißt je konzentrierter die Lösung, desto größer ist k . Hier liegt ein Problem vor, das durch das vorhandene experimentelle Material nicht zur Gänze gelöst werden kann. Offenbar werden die Reaktionen katalysiert, und zwar bei Salzbildung anders als beim Salzzerfall. (Der Gleichgewichtszustand

wird durch die Katalyse nicht beeinflußt.) Es wäre auch kaum verständlich, daß für beide Reaktionen — Salzbildung bzw. Salzzerfall — gleiche Bedingungen vorliegen sollten: bei der Salzbildung entsteht Wasser im Verlauf der Reaktion, während beim Salzzerfall Wasser schon zu Beginn der Reaktion zugegen sein muß. Man kann sich also die Salzbildung als einen autokatalysierten Vorgang denken. Nach dem Ausdruck

$$k = \frac{\ln 2}{\tau}$$

mit τ = Halbwertszeit, können wir aus den Diagrammen die Geschwindigkeitskonstanten errechnen:

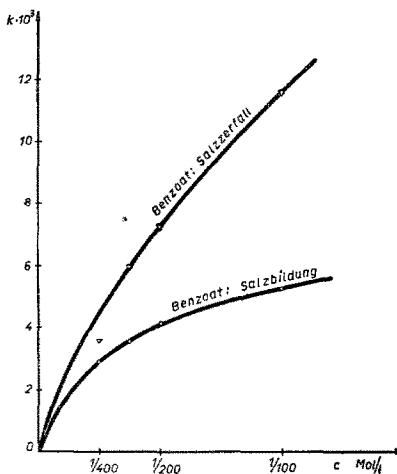


Abb. 11. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Salzbildung und den Salzzerfall des Benzoats in Aceton (zu Tabellen 14 und 15).

Tabelle 14.
Geschwindigkeitskonstante $k = k_1 + k_2$
bei der Salzbildung.

	τ in Min.	k
Benzoat in Aceton:		
0,01 n	130	$5,32 \cdot 10^{-3}$
0,005 n	160	4,31
0,0033 n	190	3,64
0,0025 n	220	3,15
Benzoat 0,005 n		
in Cyclohexanon	55	$12,6 \cdot 10^{-3}$
in Methyläthylketon	373	1,84

Tabelle 15.
Geschwindigkeitskonstante $k = k_1 + k_2$
beim Salzzerfall.

	τ in Min.	k
Benzoat in Aceton:		
0,01 n	60	$11,5 \cdot 10^{-3}$
0,005 n	90	7,68
0,0033 n	110	6,30
0,0025 n	250	2,80

(Fortsetzung der Tabelle 15.)

	τ in Min.	k
Benzoat 0,005 n		
in Cyclohexanon	36	19,2
in Acetophenon.....	72	9,63
in Methyläthylketon	42	16,5
in Essigester	11	64,2
Benzoat 0,0025 n		
in Chloroform	28	24,7

8. Einfluß des Lösungsmittels.

Das Lösungsmittel scheint sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Lage des Gleichgewichtes zu beeinflussen. Ein Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtslage einerseits und den Stoffkonstanten andererseits konnte nicht gefunden werden. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall 0,005 n Benzoats in verschiedenen Lösungsmitteln ordnen sich wie folgt:

Tabelle 16.

Lösungsmittel	Geschwindigkeitskonstante	Dipolmoment
Aceton	$7,68 \cdot 10^{-3}$	2,8 <i>Debye</i>
Acetophenon	9,63	2,9
Methyläthylketon	16,5	2,9
Cyclohexanon	19,2	2,9
Essigester	64,2	1,8
Chloroform (für 0,0025 n Benzoat)	24,7	1,1

Eine einfache Beziehung zum Dipolmoment scheint somit nicht vorzuliegen.

9. Spektroskopische Untersuchungen.

Zur Überprüfung der Annahme, daß bei den besprochenen Reaktionen das Farbkation gewisse Veränderungen erleiden dürfte, unternahmen wir eine Reihe von Absorptionsmessungen.

Diese Experimente wurden unter Anleitung und Mithilfe von Herrn Dozenten Dr. E. Schauenstein und Dr.-Ing. K. Nitsche im Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz (Vorstand Prof. Dr. O. Kratky) durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Da keine Möglichkeit zur Konstanthaltung der Temperatur gegeben war (die Messungen wurden bei $\sim 15^\circ\text{C}$ vorgenommen), müssen diese

Untersuchungen als halbquantitative Ergänzung zu unseren Leitfähigkeitsmessungen angesehen werden.

Zur Durchführung der Absorptionsmessungen diente ein Zeißsches UV-Spektrometer.

Für einen größeren Spektralbereich wurde die Extinktionskurve ($\log \epsilon$ gegen Wellenzahlen ν') für Kristallviolett selbst, ferner für das Benzoat und das Lactat im Gleichgewicht ermittelt. Als Lösungsmittel diente Cyclohexanon, da sich Aceton als zu flüchtig erwies. Die Diagramme lassen erkennen, daß das Maximum der Absorptionsbande beim Kristallviolett um etwa eine Zehnerpotenz höher liegt als beim Benzoat. Ganz ähnlich liegt das Verhältnis der Leitwerte der beiden Stoffe.

Die Diagramme für das Lactatsystem zeigen, daß dieses viel stärker absorbiert als das Benzoat: der stärkeren Säure entsprechend ist hier die Salzform stärker betont.

Tabelle 17.*

Kristallviolett, Lösungsmittel: Cyclohexanon.
Wellenzahl $\nu' \cdot \text{min}^{-1}$, gegen $\log \epsilon$ des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ .

ν'	$\log \epsilon$	ν'	$\log \epsilon$	ν'	$\log \epsilon$
1630	4,833	2280	2,465	3250	4,710
1695	5,140	2380	1,903	3400	4,763
1725	5,104	2500	1,903	3500	4,751
1800	5,033	2700	3,215	3600	4,728
1900	4,659	2800	3,398	3800	4,614
2000	4,078	2900	3,295	4000	4,532
2080	3,505	3000	3,477	4200	4,301
2180	3,009	3200	4,556	4500	4,735

* Die Messungen wurden an 0,005 n Lösungen durchgeführt.

Tabelle 18.*

Benzoat, Lösungsmittel: Cyclohexanon.

ν'	$\log \epsilon$	ν'	$\log \epsilon$	ν'	$\log \epsilon$
1600	3,301	2600	3,301	3230	4,442
1670	4,079	2700	3,532	3300	4,562
1700	4,079	2800	4,079	3400	4,620
1755	4,000	2860	4,079	3600	4,717
1820	3,301	2950	4,000	3800	4,669
1900	3,532	3030	3,904	4000	4,538
2000	2,905	3130	4,147	4200	4,447
				4400	4,717

* Die Messungen wurden an 0,005 n Lösungen durchgeführt.

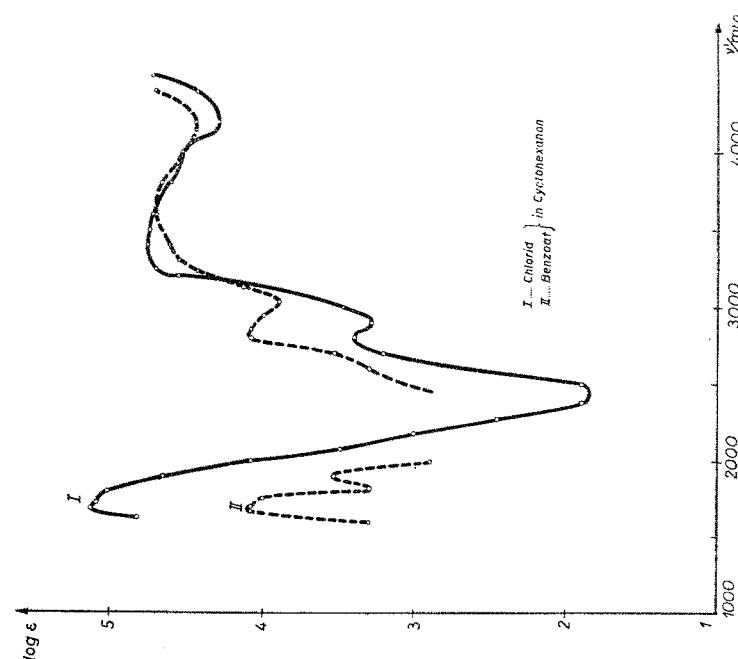


Abb. 12. Absorptionskurven des Chlorids und des Benzoats in Cyclohexanon (zu Tabellen 17 und 18). Lösung 0,005 n.

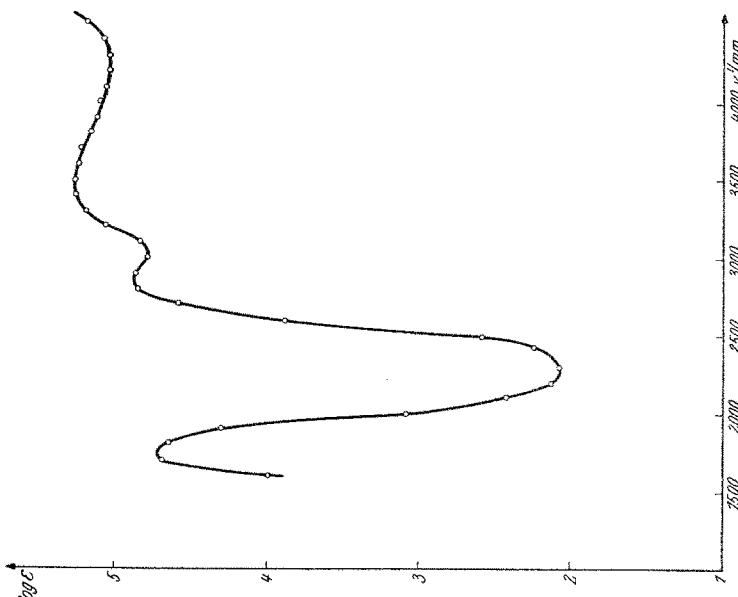


Abb. 13. Absorptionskurve des Lactats in Cyclohexanon. Lösung 0,005 n.

Um einen eindeutigen Beweis für die Veränderungen am Farbkation zu gewinnen, wurde sowohl der zeitliche Ablauf des Salzzerfalles als auch derjenige der Salzbildung mit dem Spektrometer verfolgt. Nebenher

sollten die aus den Leitfähigkeitsversuchen gewonnenen kinetischen Resultate durch Auswertung von Extinktionsmessungen gestützt werden, die während des Reaktionsablaufes vorgenommen wurden.

Tabelle 19.

Benzoat 0,005 n.

Lösungsmittel: Cyclohexanon,
Wellenlänge: 5600 Å, $\nu = 1786 \text{ mm}^{-1}$,
Temp.: zirka 15° C,
Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	E	Min.	E
0	0,00	0	1,359
10	0,01	10	1,212
70	0,067	90	0,487
120	0,097	150	0,392
300	0,177	180	0,334
360	0,199	220	0,289
420	0,208	300	0,237
480	0,218	360	0,230
500	0,227	500	0,229

Tabelle 20.

Benzoat 0,005 n.

Lösungsmittel: Cyclohexanon,
Wellenlänge: 6000 Å,
Temp.: zirka 15° C,
Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	E	Min.	E
0	0,000	0	2,080
10	0,040	20	1,705
70	0,107	90	0,750
125	0,150	140	0,553
300	0,260	185	0,482
330	0,277	250	0,410
360	0,288	370	0,345
410	0,301	425	0,332
480	0,314	500	0,320
500	0,316		

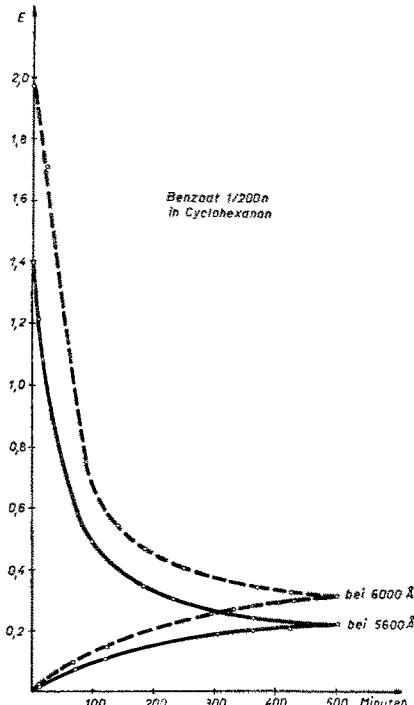


Abb. 14. Zeitabhängigkeit der Absorption des Benzoats in Cyclohexanon bei Salzbildung und Salzzerfall (zu Tabellen 19 und 20).

Untersuchungslösung befand sich in einer Schichtstärke von 0,01 cm in einer Quarzküvette einer ebensolchen leeren Küvette gegenübergestellt. Die Extinktion, $E = \log (I_0/I)$, konnte direkt abgelesen werden. Um-

rechnung auf molare Extinktion konnte unterbleiben, da diese die Werte bloß um einen konstanten Faktor verändert, was für unsere Zwecke belanglos ist.

Man sieht, daß das Gleichgewicht sowohl von Seite der Salzbildung

wie von Seite des Salzzerfalles durch gleichen Absorptionswert charakterisiert ist. Trägt man in einem Diagramm E gegen die Zeit auf, so erhält man ein Bild, das dem aus den Leitwerten gewonnenen weitgehend ähnelt.

Nun können wir analog dem Vorgehen bei der Auswertung der Leitwerte die Ausdrücke $(b - x)$ und $(x - b)$ für Salzbildung und Salzzerfall als Differenzen der entsprechenden Extinktionen bilden und ihre mit 100 multiplizierten Werte als Logarithmen gegen die Zeit auftragen.

Es ergeben sich somit auch hier Gerade: die Auswertung der Absorptionsmessungen läßt somit auch hier auf Reaktionen erster Ordnung schließen.

Ein Vergleich der Halbwertszeiten aus den Absorptionsmessungen mit jenen

aus den Leitwerten zeigt keine Übereinstimmung:

Für 5600 Å

Salzbildung	125 Min.
Salzzerfall	50 „

Für 6000 Å

Salzbildung	115 Min.
Salzzerfall	54 „

Aus den Leitwerten

Salzbildung	55 Min.
Salzzerfall	36 „

Die Reaktionen, die zur Messung der optischen Effekte dienten, verliefen somit wesentlich langsamer. Ein direkter Vergleich verbietet

Tabelle 21.

Benzoat 0,005 n.

Lösungsmittel: Cyclohexanon.

Wellenlänge: 5600 Å, Temp.: zirka 15° C,

Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	$\log(b - x) + 2$	Min.	$\log(x - b) + 2$
10	1,337	10	1,993
70	1,204	90	1,412
120	1,114	150	1,212
300	0,699	180	1,021
360	0,415	220	0,778
420	0,279		

Tabelle 22.

Benzoat 0,005 n.

Lösungsmittel: Cyclohexanon,

Wellenlänge: 6000 Å, Temp.: zirka 15° C,

Schichtdichte: 0,01 cm.

Salzbildung		Salzzerfall	
Min.	$\log(b - x) + 2$	Min.	$\log(x - b) + 2$
10	1,425	20	2,142
70	1,320	90	1,634
125	1,220	140	1,367
300	0,748	185	1,210
330	0,591	250	0,954
360	0,447	370	0,398

sich, da die Temperaturen um etwa 10°C verschieden sind. Das Verhältnis der Halbwertzeiten des Salzzerfalles — etwa 2,3 — ließe sich mit der van 't Hoff'schen Regel von der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit für je 10°C Temperaturerhöhung in Einklang bringen.

Wie die Leitwertmessungen führen auch die Absorptionsmessungen auf verschiedene Geschwindigkeitskonstanten für Salzzerfall einerseits und Salzbildung andererseits. Das Bild, das sich aus dem optischen Effekt ergibt, gleicht dem aus den Leitwerten gewonnenen vollkommen.

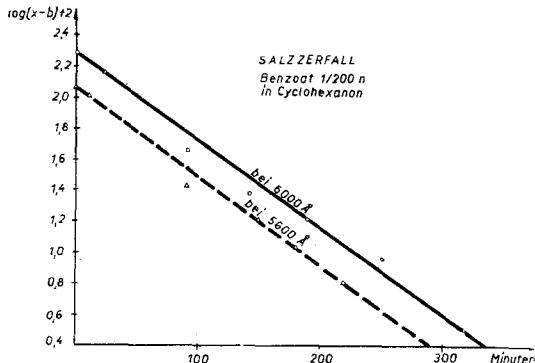


Abb. 15. Reaktionskinetik des Salzzerfalles am Benzoat in Cyclohexanon (zu Tabellen 21 und 22).

10. Versuch einer reaktionschemischen Deutung.

Da die Effekte der zeitlichen Salzbildung und des Salzzerfalles in Lösungsmitteln mit verschiedenen funktionellen Gruppen stattfinden, darf daraus der Schluß gezogen werden, daß es sich um keine spezifischen Reaktionen mit den Lösungsmitteln handeln kann. Andererseits müßte eine Beteiligung des Lösungsmittels vorliegen, da man auf diese Weise die Reaktionsordnung noch am leichtesten deuten könnte. Die Schätzung der Reaktionswärme läßt erkennen, daß es sich nur um Reaktionen mit geringer Wärmetönung handeln kann. Die symbatische Abnahme der Leitwerte und der Absorption beim Salzzerfall zeigt, daß von der Umsetzung das Kation — also das Kristallviolettion — betroffen wird.

Die einfachste Deutung dieser Gleichgewichte wäre die einer nur teilweisen Salzbildung:



wobei als die schrittbestimmende Reaktion eine solche mit dem Lösungs-

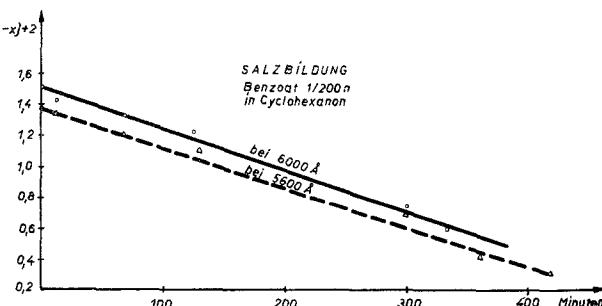
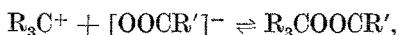


Abb. 16. Reaktionskinetik der Salzbildung am Benzoat in Cyclohexanon (zu Tabellen 21 und 22).

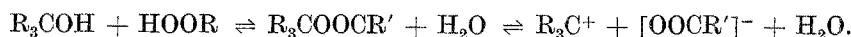
mittel angenommen werden könnte, eventuell über die betreffenden Solvoionen.

Das Salzbildungs-Salzspaltungs-Schema verlangt aber das Eingehen des Wassers in die Reaktion, und eben dies konnte durch unsere Versuche nicht wahrscheinlich gemacht werden. Der Salzzerfall wird durch geringe Wassermengen in keiner Weise beeinflußt, ebensowenig die Salzbildung. Dies und die geringe Wärmetönung der Reaktionen lassen uns vermuten, daß in den Systemen Salz—Ester Gleichgewichte vorliegen:



wobei im Sinne der Esterbildung eine schrittbestimmende Reaktion erster Ordnung zwischengeschaltet sein müßte.

In der Salzbildungsreaktion kann aus dem Komponenten teils Ester, teils Salz entstehen:



Das Gleichgewicht würde vor allem durch die Salzionen und die Esterkomponente bestritten werden, während freie Base und freie Säure sehr stark in den Hintergrund traten: praktisch somit wieder ein Gleichgewicht zwischen Salz und Pseudosalz. Für Salze starker Säuren liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Salzes, für solche schwacher Säuren auf der Seite des Esters.

Es wäre von Interesse, die Isolierung eines solchen Esters im festen Zustande zu versuchen. Die Substanz müßte farblos sein. Orientierende Versuche unter Zuhilfenahme von Äther als Lösungsmittel führten vorerst zu keinem Resultat: aus farblosen molaren Lösungen der Komponenten konnten nach Abdampfen des Lösungsmittels nur stark farbige Rückstände erhalten werden.

11. Präparatives.

Darstellung des Benzoats. Molare Mengen von Benzoesäure und Kristallviolettblase wurden in Aceton gelöst und 1 Std. auf einem siedenden Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit etwas Äther versetzt. Aus der tiefblauen Lösung scheiden sich Kristalle mit grünem Metallglanz aus. Umkristallisation aus Aceton. Das Salz löst sich in Wasser, Aceton, Alkohol, Chloroform und Nitrobenzol, ist fast unlöslich in Dioxan, praktisch unlöslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

Das Salz kristallisiert mit $\frac{1}{2}$ Mol H_2O . Für vollständig trockenes Salz fand sich ein N-Gehalt von 8,09% N gegenüber einem theoretischen Gehalt von 8,51%.

Analog wurden auch andere Salze der Kristallviolettblase hergestellt: Salicylat, Toluylat, Oxalat (Mono-), o-, m- und p-Nitrobenzoat, Lactat, Monoäthylsebacinat.

Die Analysenwerte stimmen mit den theoretisch errechneten Gehaltszahlen befriedigend überein.