

**244. Komplexbildung von Benzil mit Borsäure.
Gleichgewichts- und Reaktionsgeschwindigkeits-Messungen
mit dem Polarographen**

von **R. Pasternak.**

(14. X. 47.)

Im Laufe von polarographischen Untersuchungen an einer Reihe von Ketonen, über die in nächster Zeit berichtet werden wird, konnte die Beobachtung gemacht werden, dass die Höhe der polarographischen Stufe des Benzils in alkalischen Borsäure-Puffern, und nur in diesen, zeitlich gegen einen konstanten Endwert abnimmt, beim Ansäuern sich aber die ursprüngliche Stufenhöhe wieder einstellt¹⁾. Da bekanntlich die Stufenhöhe proportional zur Konzentration der reduzierbaren Substanz ist, lag die Vermutung nahe, dass sich in reversibler Reaktion ein Benzil-Borsäure-Komplex bilde, der polarographisch nicht mehr reduzierbar sei.

In der Folge wurde die Existenz eines solchen Komplexes sowohl polarographisch als auch spektrographisch eindeutig nachgewiesen, auch wurden die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bestimmt.

A. Gleichgewichtskonstante.

Die polarographische Bestimmung der Gleichgewichtskonstante einer Reaktion in Lösung bereitet keine Schwierigkeiten, wenn mindestens einer der an der Reaktion beteiligten Stoffe eine ausgeprägte Stufe besitzt. Man kann dann direkt in der Gleichgewichtslösung die Konzentration dieser Komponente messen, und wenn die Reaktionsgleichung und die Anfangskonzentration aller beteiligten Stoffe bekannt ist, ohne weiteres die Konstante aus einer einzigen Messung berechnen. Eigenartigerweise ist die Polarographie bis jetzt nur selten für Gleichgewichtsmessungen verwendet worden²⁾.

Die polarographische Methode liefert aber nur dann korrekte Resultate, wenn die Geschwindigkeit, mit der die reduzierbare Komponente bei der polarographischen Störung des Gleichgewichtes³⁾ nachgeliefert wird, klein ist gegenüber der Geschwindigkeit, mit der sie zur Elektrode hindiffundiert. Nur dann wird die Stufenhöhe durch die Gleichgewichtskonzentration allein bestimmt⁴⁾.

¹⁾ Natürlich unter Berücksichtigung der Volumenzunahme beim Ansäuern.

²⁾ Siehe z. B. *F. W. Cox* und *H. Adkins*, *Am. Soc.* **61**, 3364 (1939); *G. Semerano* und *A. Chisini*, *G.* **66**, 504 (1936).

³⁾ Während der polarographischen Aufnahme wird ja die Substanz an der Elektrode durch Reduktion aus dem System entfernt.

⁴⁾ Ein ähnlicher Vorbehalt muss auch für kinetische Messungen gemacht werden.

Für das hier untersuchte Beispiel kann aus den kinetischen Messungen, unter Verwendung einer Ableitung von *R. Bieber* und *G. Trümpler*¹⁾ für ein verwandtes Problem, abgeschätzt werden, dass diese Bedingung erfüllt ist²⁾.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante für den Benzil-Borsäure-Komplex erforderte zahlreichere Versuche, da einerseits in der Literatur ein solcher Komplex nicht beschrieben ist und damit seine Zusammensetzung nicht bekannt war, andererseits sich das Dissoziationsgleichgewicht der Borsäure überlagert. Es erwies sich deshalb als notwendig, die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Konzentration der einzelnen Komponenten und vom p_H zu verfolgen.

1. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Benzilkonzentration.

Da Benzil praktisch unlöslich in Wasser ist, und Borate sich wenig in Alkohol lösen, gelangte für alle Messungen ein Gemisch von gleichen Volumenteilen Wasser und 96-proz. Alkohol als Lösungsmittel zur Verwendung. Die Reaktionslösungen blieben jeweils über Nacht stehen, in welcher Zeit sich nach Kontrollmessungen das Gleichgewicht für alle untersuchten Konzentrationsverhältnisse eingestellt hatte.

In einer ersten Messreihe wurde die Benzilkonzentration in einem Boratpuffer von konstanter Zusammensetzung (0,100 M Borsäure + 0,012 M NaOH + 0,088 M NaCl) variiert. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser Messung wiedergegeben.

Kol. 1 enthält die Gesamtkonzentration c_t an Benzil, Kol. 2 die Konzentration c_g im Gleichgewicht, Kol. 3 den Quotienten aus Gleichgewichts- und Gesamtkonzentration. Man stellt fest, dass unabhängig von der Gesamtkonzentration des Benzils immer der gleiche Bruchteil gebunden wird³⁾, nach Massenwirkungsgesetz also nur eine Benzilmolekel pro Komplexmolekel enthalten ist, oder, anders ausgedrückt, für jede Benzilmolekel, die verschwindet, eine Komplexmolekel entsteht.

Tabelle 1.

1 $c_t \times 10^3$	2 $c_g \times 10^3$	3 c_g/c_t
2,00	1,40	0,70
1,00	0,69	0,69
0,50	0,360	0,72
0,25	0,170	0,68
0,125	0,087	0,70

2. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Boratkonzentration.

Am einfachsten sind die Verhältnisse in stark alkalischer Lösung, weil als einzige Variable die Konzentration des Borations in die Messungen eingeht; dafür zeigt sich aber eine Komplikation anderer Art.

¹⁾ Helv. **30**, 706 (1947); siehe auch *R. Brdička* und *K. Wiesner*, Coll. **12**, 138 (1947).

²⁾ Die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Komplexes müsste grösser als 1 sk^{-1} sein, damit messbare Effekte auftreten würden.

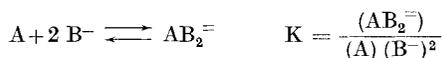
³⁾ Abgesehen von experimentellen Schwankungen.

In stark alkalischem Medium erleidet bekanntlich Benzil irreversible Veränderungen¹⁾. Diese Beobachtung konnte auch hier gemacht werden. Liess man nämlich die Lösungen, damit sich das Gleichgewicht einstelle, längere Zeit stehen, so erschien im Polarogramm eine neue Stufe. Diese konnte nur von einer Substanz herrühren, die in irreversibler Reaktion aus Benzil entstand. — Da aber die Benzilkonzentration für die Berechnung bekannt sein muss, wurde deshalb, nach Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Benzils, der Komplex durch Ansäuern wieder zerstört und nochmals polarographisch die Konzentration des gesamten unveränderten Benzils gemessen.

In diesen sehr verdünnten Benzillösungen bestand die Nebenreaktion hauptsächlich in der Hydrolyse zu Benzaldehyd und Benzoesäure. Die neue Stufe hatte nämlich genau die gleiche Lage wie diejenige des Benzaldehyds in der gleichen Grundlösung, ihre Höhe entsprach ungefähr der Abnahme der Benzilstufe infolge der Nebenreaktion²⁾. Auch trat der ganz typische Geruch des Benzaldehyds auf.

In Tabelle 2 sind die Resultate zusammengestellt. Die verwendeten Grundlösungen waren 0,002-molar an Benzil, 0,25-molar an NaOH und enthielten Borsäurezusätze zwischen 0,005 und 0,16 M/l. Eine wesentlich höhere Boratkonzentration hätte wegen der beschränkten Löslichkeit des Salzes nicht erreicht werden können.

In Kol. 1 steht die Boratkonzentration (B_0^-) der Grundlösungen, in Kol. 2 die Konzentration c_g des Benzils im Gleichgewicht, in Kol. 3 die Konzentration c_t des gesamten in der Gleichgewichtslösung vorhandenen Benzils, bestimmt in der angesäuerten Lösung, in Kol. 4 die Boratkonzentration (B^-) im Gleichgewicht, berechnet unter der Annahme, dass zwei Borationen pro Komplexmolekel gebunden sind, in Kol. 5 der Quotient aus der Konzentration des Komplexes ($c_t - c_g$) und derjenigen des freien Benzils. Kol. 6 endlich enthält die Gleichgewichtskonstante K für die Reaktionsgleichung



A = Benzil
 B⁻ = Borat
 AB₂⁼ = Komplex

und Kol. 7 die gleiche Konstante für eine zweite Messung.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7
$(B_0^-) \times 10^3$	$c_g \times 10^3$	$c_t \times 10^3$	$(B^-) \times 10^3$	$\frac{c_t - c_g}{c_g}$	$K \times 10^{-3}$	$K \times 10^{-3}$
5	1,28	1,35	4,86	0,055	2,3	1,5
10	1,14	1,35	9,58	0,185	2,02	1,94
20	0,875	1,54	18,7	0,76	2,17	2,00
40	0,455	1,69	37,4	2,72	1,94	1,92
80	0,158	1,83	76,4	10,6	1,82	1,73
160	0,044	1,88	156,3	41,8	1,72	1,64

¹⁾ Je nach den Bedingungen findet Hydrolyse oder Benzilsäureumlagerung statt. Siehe z. B. J. J. Blanksma, R. 57, 883 (1938).

²⁾ Bei längerem Stehen nahm die Stufenhöhe des Benzaldehyds wohl infolge von Disproportionierung oder Autoxydation wieder ab.

Die Zahlenwerte in Kol. 6 und 7 zeigen trotz der grossen Variation in der Boratkonzentration (sie ändert sich um einen Faktor 32, ihr Quadrat sogar um 1000), nur geringe Schwankungen¹⁾, vielleicht einen geringen Gang, der wohl eher von der Methode als von reellen Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz herrührt.

Aus diesen Messungen geht also eindeutig hervor, dass Benzil mit dem Boration in reversibler Reaktion einen Komplex bildet, in dem pro Benzilmolekel zwei Borationen gebunden sind.

3. Das Gleichgewicht in Boratpuffer-Lösungen.

Es schien weiter von Interesse, festzustellen, welchen Einfluss die Konzentration an undissoziierter Borsäure und das p_H auf das Gleichgewicht ausübt. In anderen Messreihen wurde deshalb die Benzil- und die Borsäurekonzentration festgehalten, dagegen diejenige an NaOH geändert, des weiteren mit NaCl die Salzkonzentration zur Konstanthaltung der Ionenstärke immer auf den gleichen Wert ergänzt.

Auf eine ausführliche Wiedergabe der etwas unübersichtlichen Resultate soll hier verzichtet werden und nur die wesentlichsten Beobachtungen mitgeteilt werden.

1. Die Stufenhöhe in alkalifreier Borsäurelösung ist die gleiche wie in Borsäure-freier. Der Komplex bildet sich also nicht mit der undissoziierten Säure oder nur in Konzentrationen, die polarographisch nicht erfassbar sind.

2. Man erhält am ehesten eine Konstante für das Massenwirkungsgesetz, wenn man wie in stark alkalischer Lösung dem Komplex die Formel AB_2^- zuschreibt, doch zeigt sie einen deutlichen Gang. Während die NaOH-Konzentration von 0,5 auf $9,4 \times 10^{-2}$ M/l steigt, nimmt die Konstante von 6 auf 19×10^2 zu²⁾. Dies kann nicht allzu sehr überraschen, da an Stelle der unbekannteren Boratkonzentration diejenige an NaOH gesetzt wurde, womit möglicherweise ein merklicher Fehler in die Berechnung eingeht. Der Gang in der Konstanten scheint aber doch reell zu sein; es ist nicht auszuschliessen, dass andere Gleichgewichte, die p_H -abhängig sein müssten³⁾, sich gleichzeitig einstellen können. In Anbetracht dieser komplexen Verhältnisse wurde darauf verzichtet, das Gleichgewicht in den Puffersystemen weiter zu verfolgen⁴⁾.

4. Spektrographische Untersuchungen.

Auch spektrographisch konnte die reversible Bildung des Benzil-Borsäure-Komplexes nachgewiesen werden, indem die Absorptions-

¹⁾ Die mit der polarographischen Methode erreichbare Genauigkeit in der Konzentrationsbestimmung ist nicht allzu gross (1—2%), dafür aber fast unabhängig von der absoluten Konzentration. Kleine relative Konzentrationsänderungen (erster Wert in der Tabelle) lassen sich deshalb polarographisch nur ungenau messen.

²⁾ Für die Komplexformel AB^- würde die Konstante von 4 auf 182 zunehmen.

³⁾ Der p_H -Bereich der Pufferlösungen beträgt etwa 2,7 Einheiten.

⁴⁾ Auch die Kinetik der Komplexbildung scheint nach Vorversuchen keinem einfachen Zeitgesetz zu gehorchen.

spektren von Benzil in der gleichen alkalischen Lösung (0,25 M NaOH) wie für die polarographischen Messungen ohne und mit Borsäurezusatz aufgenommen wurden. Die frisch zubereiteten Lösungen blieben jeweils 15 Minuten vor der Aufnahme stehen, in welcher Zeit sich nach den kinetischen Messungen das Gleichgewicht bei der gewählten Boratkonzentration einstellt, andererseits der irreversible Abbau noch nicht ins Gewicht fällt.

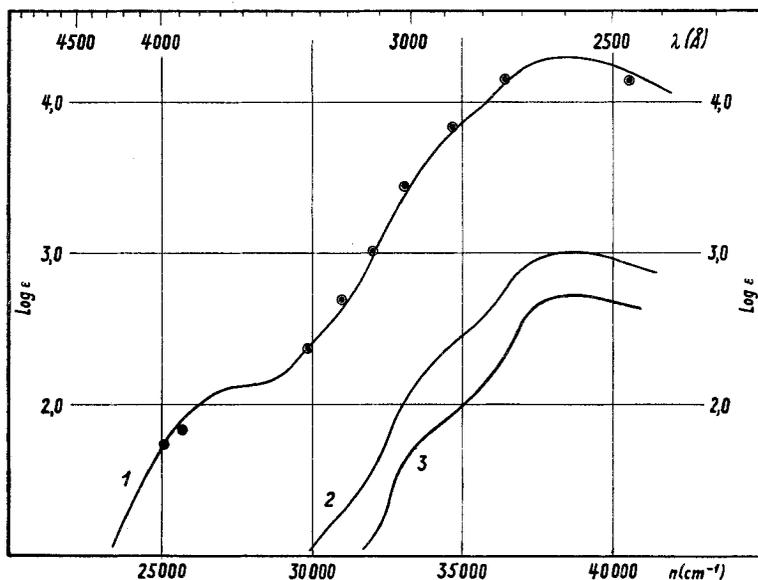


Fig. 1.

Spektren des Benzils und des Benzil-Borsäure-Komplexes.
Lösungsmittel: 50proz. Alkohol.

Kurve 1: Benzil in 0,25-molarer NaOH-Lösung.

Kurve 2: Benzil in 0,25-molarer NaOH + 0,16 molarer H_3BO_3 -Lösung.

Kurve 3: Berechnetes Spektrum des Komplexes.

● = Messpunkte nach Ansäuern der alkalischen, borathaltigen Lösung.

In Figur 1 sind die Spektren der boratfreien (Kurve 1) und der borathaltigen (Kurve 2) Benzillösung wiedergegeben. Die Lichtabsorption nimmt durch die Komplexbildung stark ab. Kurve 2 ist zwar sehr ähnlich wie Kurve 1, doch kann sie durch Parallelverschiebung mit dieser nicht vollständig zur Deckung gebracht werden. Sie ist durch Überlagerung der Lichtabsorption von zwei Substanzen zustande gekommen, nämlich des nicht im Komplex gebundenen Benzils und des Komplexes selber. — Aus den polarographischen Messungen ist die Gleichgewichtskonzentration des Benzils in einer so zusammengesetzten Lösung bekannt; sie beträgt rund 2,5%. Unter Ver-

wendung dieses Wertes lässt sich aus den beiden Kurven ohne weiteres das Spektrum des Komplexes konstruieren (Kurve 3)¹⁾.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, kann eine gewisse Verwandtschaft zwischen diesem Spektrum und demjenigen von Dibenzyl (oder auch Hydrobenzoin) erwartet werden. Das Spektrum dieser Verbindung ist schon von zwei Autoren aufgenommen worden, doch stimmen ihre Angaben nicht überein. Während nach *Ramart-Lucas*²⁾ Dibenzyl nur eine Bande mit dem Maximum bei ungefähr 38500 cm^{-1} und $\log \epsilon \sim 2,55$ hat, findet *Castille*³⁾, ausser dieser eine bei ungefähr 38800 cm^{-1} und $\log \epsilon \sim 2,7$, eine zweite bei 33000 cm^{-1} und $\log \epsilon \sim 1,5$. Dieses Spektrum würde im Charakter und der Lage gut mit dem konstruierten des Komplexes übereinstimmen.

Leider stand diese Verbindung nicht zur Verfügung, so dass der Widerspruch in den Literaturangaben nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Reversibilität der Komplexbildung geht aus den mit Kreisen markierten Messpunkten auf Kurve 1 hervor. Diese wurden bestimmt mit den borsäurehaltigen Lösungen, die, nach ihrer Verwendung für die Aufnahme von Kurve 2, mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert worden waren⁴⁾. Aus der Tatsache, dass die Punkte mit nur geringer Streuung auf der Kurve liegen, ist zugleich zu entnehmen, dass Benzil in saurer und alkalischer Lösung das gleiche Spektrum besitzt.

B. Die Kinetik der Komplexbildung.

Auch für kinetische Messungen eignet sich die Polarographie sehr gut, natürlich wieder unter der Voraussetzung, dass mindestens einer der Reaktionsteilnehmer polarographisch wirksam ist oder leicht in eine solche Form übergeführt werden kann⁵⁾. Die Messtechnik variiert etwas, je nach der Geschwindigkeit des Prozesses:

Bei langsamen Reaktionen entnimmt man in bestimmten Zeitintervallen Proben aus der Reaktionslösung und misst, wenn nötig nach geeigneter Präparation (z. B. p_H -Änderung), polarographisch die Konzentration der reduzierbaren Komponente.

Besonders günstig ist es aber, wenn der kinetische Prozess direkt im Elektrolysengefäss fortlaufend verfolgt werden kann, da die Reaktion dabei nicht gestört wird und man mit sehr geringen Substanzmengen auskommt. Für langsamere Reaktionen nimmt man einfach von Zeit zu Zeit ein Polarogramm auf; für grössere Reaktionsgeschwindigkeiten, wie sie auch hier in den konzentrierteren Boratlösungen auftraten, muss die Methode dagegen modifiziert werden, da die Auf-

¹⁾ Je nachdem, welche Fehlergrenzen man für die polarographische Messung einsetzt, verschiebt sich das Spektrum ein wenig.

²⁾ Bl. [4] 51, 1069 (1932), Aufnahme in Alkohol. Hydrobenzoin besitzt fast das gleiche Spektrum.

³⁾ Nach Physik-chem. Tabellen Eg IIa 678, Aufnahme in Hexan.

⁴⁾ Eine Korrektur für die Zunahme des Volumens um etwa 2% wurde nicht angebracht.

⁵⁾ Siehe *R. Pasternak* und *H. v. Halban*, *Helv.* 29, 192 (1946) und dort zitierte Arbeiten.

nahme der vollständigen Stufe eine Zeit von einigen Sekunden erfordert. Wie schon von *O. H. Müller*¹⁾ angegeben worden ist, verwendet man dann den Polarographen nicht mehr als Potentiometer, sondern nur noch als Zeitschreiber. Man legt, unter Ausschaltung der Potentiometerwalze, eine konstante Spannung an die Elektrolysenzelle an, bei der schon der Diffusionsstrom der Indikatorsubstanz erreicht ist. Lässt man nun den Polarographen laufen, so wird direkt die Stufenhöhe als Funktion der Zeit auf der Phototrommel aufgetragen. Die Rasterstriche bilden dabei die Zeitmarken, vorausgesetzt dass der Polarograph gleichmässig läuft. Jeweils vor Beginn als auch nach Abschluss einer Messung bestimmt man bei einer Spannung, die ein wenig vor derjenigen des Stufenbeginns liegt, die Nulllinie, von der aus die Stufenhöhe zu messen ist²⁾.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass Sauerstoff polarographisch reduzierbar ist und deshalb stört. Schnelle Reaktionen dürfen darum erst nach vollständiger Entlüftung der Lösung, was ein mehrminütiges Durchperlen von gereinigtem Stickstoff oder Wasserstoff erfordert, ausgelöst werden. Dies wurde hier folgendermassen erreicht:

In das Elektrolysengefäss wurde eine Lösung von Benzil (0,004 M) in 50-proz. Alkohol gebracht und ein zweites Gefäss, mit dem ersten durch ein kurzes Gummischläuchlein verbunden, vorgeschaltet, das die gleiche Menge der alkalischen Borsäurelösung (0,50 M NaOH + wechselnde Borsäurekonzentrationen)³⁾ im selben Lösungsmittel⁴⁾ enthielt. Beide Gefässe befanden sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur auf $25^{\circ} \pm 0,1$ festgehalten wurde. Nach etwa 10-minütigem Durchleiten von Stickstoff wurde die Boratlösung durch Kippen mit der Benzillösung vereinigt und die Aufnahme nach kurzem Rühren mittels des Gases begonnen.

Mit dieser Technik konnten hier noch Reaktionen, deren Halbwertszeit etwa 50 sk. beträgt, mit sehr guter Genauigkeit erfasst werden. Dies ist nicht die Grenze der Methode, doch hätte es die beschränkte Löslichkeit der Borate im verwendeten Lösungsmittelgemisch nicht erlaubt, noch viel grössere Geschwindigkeiten zu erreichen.

In Figur 2 ist eine solche Stufenhöhe-Zeit-Kurve abgebildet für die Boratkonzentration von 0,16 M/l. in der Reaktionslösung. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Rasterstrichen beträgt 8,7 sk. Die relativ grossen Zacken in der Kurve, die davon herrühren, dass bei der verwendeten Anordnung die Schwingungsdauer des Galvanometers (9,5 sk.) relativ etwas zu kurz ist im Vergleich zur Tropfzeit der Kapillaren (3,57 sk.)⁵⁾, wirken sich etwas ungünstig für ihre Ausmessung aus. Bei Verwendung eines langsamer schwin-

¹⁾ *O. H. Müller*, in *Weissberger*, Physical Methods of Organic Chemistry.

²⁾ Eine kleine Korrektur müsste dafür angebracht werden, dass wegen des Reststroms die Stufenhöhe nicht genau proportional zur Konzentration ist. Bei der hier angewendeten Berechnungsart hebt sich aber diese Korrektur wieder heraus, so dass man auf ihre Anbringung verzichten kann.

³⁾ Da für die grösste Boratkonzentration die Löslichkeitsgrenze im vorgeschalteten Gefäss überschritten war, wurde die leichter lösliche Borsäure von Anfang an der Benzillösung zugesetzt. Die bei der Zugabe der Natronlauge freiwerdende Neutralisationswärme ist so gering, dass sie nicht stört.

⁴⁾ Auf diese Weise tritt keine Mischungswärme auf.

⁵⁾ Weitere Merkmale der verwendeten polarographischen Anordnung sind: Hg-Druckhöhe = 78 cm. 1 cm Stufenhöhe = $4,17 \times 10^{-5}$ M/l Benzil bei der Galvanometerempfindlichkeit $E = 1$.

genden Galvanometers würden die Zacken fast vollständig verschwinden. In Tabelle 3 sind die zu Figur 2 gehörenden Zahlenwerte zusammengestellt.

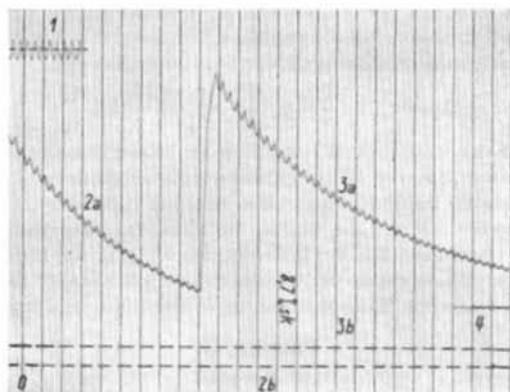


Fig. 2.

Konzentration-Zeit-Kurve von Benzil in einer wässrig-alkoholischen Lösung von 0,25 M NaOH + 0,16 M H₃BO₃.

Zeitdifferenz zwischen 2 Rasterstrichen: 8,7 sk.

Kurve 1: 0,004 M Benzil vor Beginn der Reaktion. $E = \frac{1}{8}$.

Kurve 2a: Kurvenstück mit $E = \frac{1}{4}$ Kurve 2b: zugehörige Nulllinie.

Kurve 3a: Kurvenstück mit $E = 1$ Kurve 3b: zugehörige Nulllinie.

Kurve 4: Endstufenhöhe, 15 Min. nach Aufnahmebeginn.

Tabelle 3.
0,16 M Borat.

1 Raster No.	2 H _x	3 H _x - H _g	4 k × 10 ³	5 k _B × 10 ³
0	27,4	26,0		
1	24,4	23,0	6,12	5,80
2	21,6	20,2	6,30	5,93
3	19,2	17,8	6,31	5,92
4	17,2	15,8	6,25	5,82
5	15,4	14,0	6,20	5,87 ± 0,07
6	13,6	12,2	6,31	
7	12,2	10,8	6,28	
8	11,0	9,6	6,23	
9	9,8	8,4	6,27	
10	8,6	7,2	6,35	
11	7,8	6,4	6,28	
12	7,1	5,7	6,27	
13	6,4	5,0	6,26	
14	5,9	4,5	6,22	
15	5,4	4,0	6,20	
16	5,0	3,6	6,16	
17	4,6	3,2	6,15	
Endwert H _g nach 15 Min.	1,4	Mittel:	6,25 ± 0,06	

Kol. 1 enthält die Nummer des Rasterstriches, von dem in der Abbildung mit 0 bezeichneten an gezählt (diese Nummer $\times 7,8$ gibt die Zeit in Sekunden); Kol. 2 die Stufenhöhe H_x bei der Zeitmarke X, umgerechnet auf die Galvanometerempfindlichkeit $E = 1$; Kol. 3 die Differenz zwischen der Stufenhöhe H_x und derjenigen im Gleichgewicht H_g ; Kol. 4 die Geschwindigkeitskonstante, berechnet für eine reversible Reaktion 1. Ordnung in bezug auf die Benzilkonzentration nach der bekannten Formel

$$k = (k_B + k_2) = \frac{1}{t} \log \frac{H_0 - H_g}{H_x - H_g} = \frac{1}{t} \log \frac{c_0 - c_g}{c_x - c_g} \quad (1)$$

$k = k_B + k_2$ ist gleich der Summe der Konstanten der beiden zum Gleichgewicht führenden Gegenreaktionen, deren eine, die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_B , sicher in funktioneller Beziehung zu der während der gleichen Messung konstanten¹⁾ Boratkonzentration steht; t ist die Zeit in Sekunden, c_0 , c_x und c_g die Konzentration des Benzils bei der Zeitmarke 0, X und im Gleichgewicht; \log bedeutet den *Brigg'schen* Logarithmus.

In ganz analoger Weise wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Boratkonzentration von 0,08 M/l bestimmt. Eine Messung ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.
0,08 M Borat.

1 Raster No.	2 H_x	3 $H_x - H_g$	4 $k \times 10^3$	5 $k \times 10^3$
0	33,4	29,2		
2	31,0	26,8	2,14	1,85
4	29,0	24,8	2,03	1,76
6	27,0	22,8	2,06	1,77
8	25,2	21,0	2,05	1,76
10	23,4	19,2	2,09	1,77
12	21,8	17,6	2,11	1,78 \pm 0,04
14	20,4	16,2	2,09	
16	19,0	14,8	2,11	
18	17,8	13,6	2,12	
20	16,6	12,4	2,14	
22	15,6	11,4	2,13	
24	14,6	10,4	2,14	
26	13,8	9,6	2,13	
28	13,0	8,8	2,13	
35	10,9	6,7	2,10	
39	9,9	5,7	2,09	
43	9,0	4,8	2,08	
47	8,3	4,2	2,06	
51	7,7	3,5	2,08	
55	7,1	2,9	2,10	
59	6,6	2,4	2,10	
63	6,2	2,0	2,13	
Endwert H_g nach 30 Min.	4,2	Mittel:	2,10 \pm 0,03	

Für die langsamer verlaufenden Reaktionen in 0,04- und 0,02-molaren Boratlösungen wurde wieder auf die ursprüngliche Methode der vollständigen Stufenmessung zurückgegriffen. Bei diesen konnte die Endkonzentration nicht mehr direkt gemessen werden,

¹⁾ s. unten.

da die oben erwähnte Nebenreaktion in der für die Erreichung des Gleichgewichtes notwendigen Zeit schon merklich wird. Die Endkonzentration musste deshalb aus den Gleichgewichtsdaten berechnet werden. Naturgemäss bringt dies eine gewisse Unsicherheit in die Auswertung hinein, die sich um so stärker auswirken kann, da das Gleichgewicht bei diesen Boratkonzentrationen nicht mehr einseitig liegt und deshalb der relative Stoffumsatz und die Messgenauigkeit klein ist. Wie aber aus Tabelle 5 ersichtlich ist, tritt trotzdem kein Gang bei diesen Messungen auf. Auch ist die Streuung fast kleiner als es die Genauigkeit der Methode erwarten lässt.

Da es, besonders wegen der Berechnung der Gleichgewichtskonstante aus den kinetischen Daten (siehe unten), von Interesse war, die Geschwindigkeitskonstanten unabhängig von der Gleichgewichtskonzentration zu bestimmen, wurden alle kinetischen Messungen nach einer Methode von *Guggenheim*¹⁾, die ohne diese auskommt, nochmals ausgewertet. Die so erhaltenen kinetischen Konstanten haben aber denselben Wert wie bei der anderen Berechnungsart, wenn auch wegen der Verwendung von kleineren Zeitintervallen viel grössere Streuungen auftreten. Für die weiteren Überlegungen können deshalb ohne Vorbehalte die mittels Formel I berechneten Konstanten verwendet werden.

Tabelle 5.

a) 0,04 M Borat				b) 0,02 M Borat			
1	2	3	4	1	2	3	4
t in Min.	H _x	H _x -H _g	k × 10 ³	t in Min.	H _x	H _x -H _g	k × 10 ³
0	40,4	28,0		0	41,4	16,0	
1	37,8	25,4	0,706	1,5	40,4	15,0	0,311
2	35,2	22,8	0,743	3,5	39,2	13,8	0,306
3	33,2	21,0	0,717	6,5	37,4	12,0	0,321
4	31,4	19,0	0,701	9,5	35,8	10,4	0,328
5	29,6	17,2	0,706	13,5	34,4	9,0	0,308
6,5	27,0	14,6	0,725	20,5	32,0	6,6	0,312
8	25,0	12,6	0,724	23,5	31,2	5,8	0,312
10	22,8	10,4	0,716	28,5	30,2	4,8	0,305
12	21,0	8,6	0,713	35,5	29,0	3,6	0,304
15	19,0	6,6	0,698	42,5	27,8	2,4	0,304
Endwert 12,4		Mittel: 0,71(3) ± 0,015		50,5	27,2	1,8	0,313
				Endwert 25,4		Mittel: 0,31(3) ± 0,008	

In Tabelle 6 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die wiederholten Messungen bei den verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt. Die für kinetische Untersuchungen noch zulässigen Schwankungen der Konstante bei der gleichen Konzentration rühren wohl hauptsächlich davon her, dass mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen gearbeitet wurde (je 2 cm³ der Benzil- und Boratlösung) und beim Zugiessen der Boratlösung in die Elektrolysenzelle nicht immer genau die gleiche Flüssigkeitsmenge im Gefäss zurückblieb.

Die starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Boratkonzentration fällt sofort in die Augen. Sie kann nur davon herrühren, dass die Bildungsgeschwindigkeit des Komplexes eine Funktion der Boratkonzentration ist. Diese zu bestimmen bereitet keine Schwierigkeit, denn in ihren Anfangsstadien verläuft die Reaktion praktisch nur in einer Richtung; da ja noch kein Komplex vorhanden ist, kann die Gegenreaktion noch gar nicht eintreten.

¹⁾ E. A. *Guggenheim*, *Phil. Mag.* [7] 2, 538 (1926).

Tabelle 6.

1 Boratkonz. (B ⁻)	2 k × 10 ³ sk ⁻¹			Mittel	3 k _{berechnet} × 10 ³
	1	Messung 2	3		
0,16	6,25 ± 0,06	6,37 ± 0,08		6,31	6,82
0,08	2,10 ± 0,03	2,09 ± 0,05		2,10	1,89
0,04	0,71 ± 0,02	0,77 ± 0,02	0,69 ± 0,02	0,72	0,66
0,02	0,31 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,32	0,34

Aus dem Anfangsstück der Konzentration-Zeit-Kurve kann deshalb die Konstante der Bildungsgeschwindigkeit gleich wie für einen irreversiblen Prozess bestimmt werden nach der Formel

$$k_B = k_1 (B^-)^n = \frac{1}{t} \log \frac{H_0}{H_x} = \frac{1}{t} \log \frac{c_0}{c_x} \quad (\text{II})$$

In Kol. 5 von Tabelle 3 und 4 sind die zu jenen Messreihen gehörenden Werte von k_B angeführt¹⁾. Tabelle 7 enthält sie, für alle durchgeführten Messungen zusammengestellt.

Tabelle 7.

(B ⁻)	k _B × 10 ³ sk ⁻¹		
	1. Messung	2. Messung	Mittel
0,16	5,87 ± 0,07	5,93 ± 0,06	5,90
0,08	1,78 ± 0,04	1,73 ± 0,04	1,75

Die Ordnung der Reaktion in bezug auf die Boratkonzentration ergibt sich durch Quotientenbildung

$$\frac{k_{B_1}}{k_{B_2}} = \frac{(B^-)_1^n}{(B^-)_2^n}$$

und anschliessendes Logarithmieren

$$n = \frac{\log k_{B_1} - \log k_{B_2}}{\log (B^-)_1 - \log (B^-)_2}$$

Durch Einsetzen der in Tabelle 7 gegebenen Zahlen erhält man

$$n = \frac{\log 5,90 - \log 1,75}{0,301} = 1,75$$

einen Wert, der nahe bei 2 liegt. Sehr wahrscheinlich ist also die Bildungsgeschwindigkeit des Complexes 2. Ordnung in bezug auf die Boratkonzentration.

Leider kann man die Zerfallsgeschwindigkeit des Complexes nicht direkt messen, da beim Ansäuern der komplexhaltigen Lösung der Zerfall so schnell verläuft, ohne Zweifel mit einem anderen Mechanismus als in der alkalischen Lösung, dass er polarographisch nicht mehr erfassbar ist. Vielleicht gelänge es aber, durch Zusatz einer Substanz, die stabilere Komplexe mit Borsäure bildet, den Zerfall des Benzilcomplexes herbeizuführen und so seine Kinetik zu erfassen, Mannit würde sich wohl dazu eignen.

¹⁾ Die Messungen bei den kleineren Boratkonzentrationen eignen sich wegen des kleinen Stoffumsatzes und der ungünstigen Lage des Gleichgewichtes nicht für die entsprechende Auswertung.

Man kann aber auf einem andern Weg die Geschwindigkeitskonstante für die Gegenreaktion, wenn auch nur indirekt, erhalten, nämlich durch rechnerische Zerlegung der zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstante. Nach den oben angestellten Überlegungen gilt ja für sie

$$k = k_1 (B^-)^2 + k_2$$

Um es noch einmal zusammenfassend zu wiederholen, bringt diese Beziehung zum Ausdruck, dass die Bildungsgeschwindigkeit 1. Ordnung in bezug auf die Benzil-, 2. Ordnung in bezug auf die während einer Messung konstant bleibende Boratkonzentration¹⁾, also im gesamten 3. Ordnung, ist, die Zerfallsgeschwindigkeit dagegen 1. Ordnung in bezug auf die Komplexkonzentration. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit dem Bild, das man sich nach dem Massenwirkungsgesetz von der Entstehung resp. dem Zerfall des Komplexes machen kann. Doch muss auch hier, wie ganz allgemein bei Reaktionen 3. Ordnung, daran gezweifelt werden, ob wirklich die Bildung des Komplexes durch Dreierstoss erfolgt, oder ob nicht dazwischengeschaltete Gleichgewichte dies nur vortäuschen.

Wie dem auch sei, dieser Ausdruck besitzt für jede der vier bei verschiedenen Boratkonzentrationen gefundenen Geschwindigkeitskonstanten Gültigkeit. Es sind somit 4 Gleichungen gegeben, aus denen mit Hilfe der Ausgleichsrechnung die beiden unbekannt Grössen k_1 und k_2 so zu ermitteln sind, dass die Summe der Quadrate der relativen Abweichungen

$$\Sigma \left(\frac{\Delta k}{k} \right)^2$$

ein Minimum wird²⁾. Wegen der etwas grösseren Messgenauigkeit bei der Bestimmung der Konstanten k in den beiden konzentrierten Boratlösungen sind diese mit dem vierfachen Gewicht eingesetzt.

Üblicherweise macht man die Summe der Quadrate der absoluten Abweichungen $\Sigma(\Delta k)^2$ zu einem Minimum. Da aber bei der polarographischen Methode die relative Messgenauigkeit ungefähr konstant ist, scheint die hier verwendete Mittelwertbildung richtiger.

Auf diese Weise erhält man

$$k_1 = 2,57 \times 10^{-1} \quad k_2 = 2,43 \times 10^{-4}$$

Um die Zulässigkeit des Ansatzes zu überprüfen, kann man aus diesen Werten die Geschwindigkeitskonstanten für die Einstellung des Gleichgewichtes wieder zurückrechnen.

In Tabelle 6, Kol. 3 sind diese berechneten Konstanten den gemessenen gegenübergestellt. Die Abweichungen von etwa 10% über-

¹⁾ Zur Vereinfachung wurde die Boratkonzentration innerhalb einer Messung als konstant angenommen, trotzdem sie in Wirklichkeit im Laufe der Reaktion etwas sinkt. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, dass sich diese Vernachlässigung bei den hier auftretenden Konzentrationsänderungen kaum auf die Konstanten auswirkt.

²⁾ Die Anzahl der Gleichungen ist zwar etwas klein für die Anwendung der Fehlerrechnung.

schreiten die für kinetische Untersuchungen noch zulässigen Grenzen nicht. Das für die Kinetik der Komplexbildung verwendete Zeitgesetz scheint also korrekt zu sein.

Es besteht noch eine weitere Möglichkeit, die Berechtigung des Ansatzes zu prüfen. Bekanntlich besteht zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonstante einer reversiblen Reaktion die Beziehung

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Wenn man die oben berechneten Werte einsetzt, so erhält man für die Gleichgewichtskonstante

$$K = 1,1 \times 10^3$$

Demgegenüber ergab die direkte Messung am Gleichgewicht

$$K \sim 1,9 \times 10^3$$

Diese fast zu gute Übereinstimmung ist wohl auf einen Zufall zurückzuführen, wenn man in Betracht zieht, dass das Gleichgewicht sehr einseitig liegt und die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls nur indirekt aus relativ wenigen Gleichungen berechnet werden konnte. Daran kann aber nicht gezweifelt werden, dass die Auswertung der kinetischen Daten auf Grund eines Zeitgesetzes, das dem Massenwirkungsgesetz entspricht, der Grössenordnung nach zum gleichen Wert für die Gleichgewichtskonstante wie die direkten Messungen führt.

Diskussion der Ergebnisse.

Es ist schon lange bekannt, dass mehrwertige Oxyverbindungen mit Borsäure in reversibler Reaktion Komplexe bilden¹⁾, die zum Teil viel stärker sauer sind als Borsäure selber²⁾. Besonders verdient um die Erforschung dieser Reaktion haben sich *J. Bösesken* und Mitarbeiter³⁾ gemacht, die ihre Schlüsse besonders aus Leitfähigkeitsmessungen zogen, und *P. H. Hermans*⁴⁾, der eine grössere Zahl dieser Komplexe isolieren konnte. In neuerer Zeit hat *H. Schäfer*⁵⁾ durch Untersuchungen über die p_H -Abhängigkeit der Komplexbildung wertvolles quantitatives Material hinzugefügt.

Über die Komplexbildung ist, ganz kurz zusammengefasst, das folgende bekannt:

Borsäurekomplexe werden gebildet von Alkoholen mit mindestens zwei Oxygruppen in 1,2- oder 1,3-Stellung, von *o*-Diphenolen, α -Oxycarbonsäuren und *o*-Oxyarylcarbonsäuren, wobei aber, je nach der sterischen Anordnung der Oxygruppen, die Bildung verschieden leicht

¹⁾ Entdeckt von *G. Magnanini*, Z. physikal. Ch. **6**, 58 (1890).

²⁾ Diese Eigenschaft wird bekanntlich bei der Titration der Borsäure benützt.

³⁾ R. **54**, 853 (1935) und frühere Arbeiten.

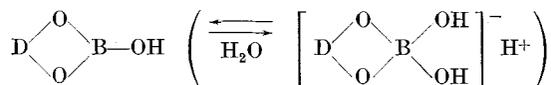
⁴⁾ Z. anorg. Ch. **142**, 83 (1925).

⁵⁾ Z. anorg. Ch. **247**, 96 (1941). Dort sind zahlreiche weitere Arbeiten zitiert.

vor sich geht. Sicher liegt aber in alkalifreier Borsäurelösung das Gleichgewicht immer ganz auf der Seite der Komponenten, und erst durch Laugenzusatz entsteht der Komplex in merklicher Konzentration.

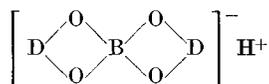
Etwas schwerer einzuordnen ist die Beobachtung von *Böeseken*¹⁾, dass auch Benzoylameisensäure und verwandte Ketosäuren Komplexe mit Borsäure bilden, trotzdem sie nur eine Oxygruppe enthalten und eine Enolisierung der Carbonylgruppe ausgeschlossen ist. *Böeseken* glaubt zur Erklärung Hydratisierung der Ketogruppe annehmen zu müssen.

Zwei Typen von Komplexen sind präparativ gefasst worden. Der eine enthält eine Molekel des Diols D pro Borsäuremolekel und hat die Strukturformel



Er ist nur ganz schwach sauer, wofür nach *Böeseken*²⁾ das hingeschriebene, ganz auf der linken Seite liegende Hydratationsgleichgewicht verantwortlich sein soll.

Beim ändern, stark sauern Komplex sind zwei Molekel des Diols an eine Borsäuremolekel gebunden



Sicherlich können auch beide Komplexe nebeneinander entstehen in einem von der Konzentration der Komponenten abhängigen Verhältnis. Bei mehrwertigen Alkoholen ist natürlich auch eine Vielzahl von Kombinationen möglich.

Die hier durchgeführten neuen Untersuchungen haben nun zum Ergebnis geführt, dass auch Benzil, das keine Oxygruppen enthält³⁾, mit Borsäure reagiert. Da diese Verbindung kaum eine Ausnahmestellung unter den α -Diketonen einnimmt, darf die Vermutung ausgesprochen werden, dass auch andere Vertreter dieser Verbindungskategorie Borsäurekomplexe bilden werden⁴⁾.

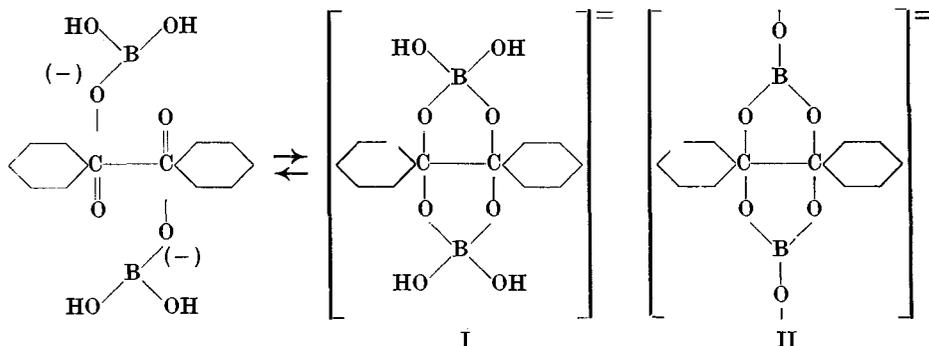
1) R. **40**, 568 (1921).

2) R. **61**, 82 (1942).

3) Auch Hydratation scheint nicht glaubhaft.

4) Anmerkung bei der Korrektur: Zufälligerweise ist der Autor nachträglich auf eine Arbeit von *J. Böeseken*, R. **37**, 162 (1918) gestossen, die in den neueren Publikationen nicht erwähnt wird. In dieser wird mitgeteilt, dass auch Diacetyl in konzentrierterer Lösung die Leitfähigkeit von Borsäure erhöht. *Böeseken* schliesst aus diesem Effekt, der sicher durch Komplexbildung hervorgerufen wird, auf Hydratation der beiden Carbonylgruppen von Diacetyl.

Die Entstehung des Benzil-Borsäure-Komplexes und seine Struktur kann man folgendermassen formulieren:



Die zu Formel I zugehörige undissoziierte Komplexsäure muss nach diesem Strukturbild sehr stark, sicher viel stärker als die Borsäure, sein. Dies schliesst, in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen, die Bildung des Komplexes in neutraler Lösung aus. Denn nach dem Massenwirkungsgesetz ist die Bildungskonstante der komplexen Säure um den gleichen Faktor kleiner als diejenige des komplexen Ions, um den ihre Säure-Dissoziationskonstante grösser ist als diejenige der Borsäure im Quadrat¹⁾.

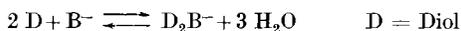
Auf Grund der gleichen Überlegung scheidet auch die einzige noch mögliche andere Struktur (Formel II), die aus der ersten durch Wasserabspaltung hervorgeht, aus. Denn die zu ihr gehörende Säure kann, in Analogie zu den Monodiolborsäuren, nur ganz schwach sein, so dass eine Komplexbildung schon in neutraler Lösung direkt aus Benzil und der undissoziierten Borsäure zu erwarten wäre. Dies steht aber in Widerspruch zu den Beobachtungen.

Unabhängig von diesen Einzelheiten besitzt der Komplex sicher eine Struktur, in der keine freien Carbonylgruppen mehr enthalten sind. Die Valenzanordnung am Kohlenstoffgerüst ist somit identisch wie bei Dibenzyl (oder Hydrobenzoin). Da diese wohl das Spektrum der sonst keine Chromophoren tragenden Verbindungen bestimmt (die gesättigten und spannungsfreien borhaltigen Ringe werden aller Wahrscheinlichkeit nach keinen wesentlichen Beitrag zur Absorption liefern), kann eine nahe Verwandtschaft zwischen dem Spektrum des Komplexes und demjenigen von Dibenzyl erwartet werden (siehe oben).

Ein gewisses Interesse bietet noch der Vergleich zwischen der Affinität der Komplexbildung von Benzil und von mehrwertigen Al-

¹⁾ Die Komplexsäure enthält ja zwei Borsäuremolekeln, deshalb die 2. Potenz.

koholen mit Borsäure. Aus den Angaben in der oben zitierten Arbeit von Schäfer kann abgeschätzt werden, dass für die Reaktion



die Gleichgewichtskonstante, in welche die konstante Wasserkonzentration einbezogen ist

$$K' = \frac{K}{(H_2O)^3} = \frac{(D_2B^-)}{(D)^2 \cdot (B^-)}$$

einen Wert zwischen 10^2 bei Glycerin, dem schwächsten, und 10^5 bei Mannit, dem stärksten Komplexbildner unter den untersuchten Alkoholen, hat.

Der Wert von 10^3 für Benzil liegt im gleichen Bereich, wenn auch nicht übersehen werden darf, dass er in 48-proz. Äthanol als Lösungsmittel gefunden wurde, und dass die Lage des Gleichgewichtes wegen der verschiedenen Reaktionsgleichung eine ganz andere Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten zeigt.

Zusammenfassung:

Das α -Diketon Benzil bildet in alkalischer Lösung einen Borat-Komplex, der aus einer Molekel des ersteren und zwei Borationen besteht. Die Gleichgewichtskonstante dieser reversiblen Reaktion und ihre Geschwindigkeitskonstanten in beiden Richtungen wurden mit der polarographischen Methode bestimmt. Die Reversibilität dieser Reaktion konnte auch spektrographisch bewiesen werden.

Der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ sei an dieser Stelle bestens für die Erteilung eines Stipendiums gedankt, das mir die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. v. Halban †, schulde ich herzlichsten Dank für sein freundliches Interesse und seine wohlwollende Kritik. Auch Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach bin ich für anregende Diskussionen sehr verpflichtet.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.
September 1947.