



Doctoral Thesis

Ueber Bildung und Zerfall der Gallussäure, Pyrogallokarbonsäure, Phloroglucinkarbonsäure und ihrer Kaliumsalze

Author(s):

Widmer, Otto

Publication Date:

1929

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090806> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Über Bildung und Zerfall der Gallussäure, Pyrogallolkarbonsäure, Phloroglucinkarbon- säure und ihrer Kaliumsalze

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Otto Widmer

aus Safenwil (Aargau)

Nr. 560

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig 1929

besonders betont, dass die etwas grösseren Gleichgewichtskonstanten, die von HÄLLSTRÖM und PIAZZA gemessen worden sind, das Auseinanderfallen von k und k' nur vermehren würden.

Dass in den Bildungsversuchen etwa ein Katalyt anwesend gewesen sein könnte, der den Zersetzungsversuchen ermangelt hätte, scheint so gut wie ausgeschlossen, da ja das Ausgangsmaterial für die Zerfallsmessungen auf eben die Weise hergestellt war, in der es die Bildungsreaktion lieferte.

Was PIAZZAS Zerfallsgeschwindigkeit anbetrifft, so liefern seine vier diesbezüglichen Messungen (zu einem einzigen Versuchsansatz gehörend) einen Mittelwert ($k_1 + k_2 = 55.8 \cdot 10^{-4}$, der etwa doppelt so gross ist als der meinige (für 49°). PIAZZAS ($k_1 + k_2$) steht zu meinem k' in der Beziehung $(0.5 + 0.1 \cdot k' = k_1 + k_2$ ($0.5 = \text{Löslichkeit des Phloroglucins}$, $0.1 = \text{Gleichgewichtskonstante}$). Also würde aus meinem $k' = 40.6$ folgen: $(k_1 + k_2) = 24.4 \cdot 10^{-4}$. Zu dieser Diskrepanz bemerke ich, dass drei von den vier von PIAZZA gemessenen Punkten ausserhalb des von mir durchgemessenen Intervalls liegen. Meine Punkte liegen dichter beim Gleichgewicht und verdienen daher schon deswegen das grössere Gewicht. (Die Zerfallsgeschwindigkeit der freien Säure darf man nicht mit heranziehen wie PIAZZA tut. Deren Konstante sollte den Wert haben $k_2 = 0.1 \cdot k'$. Der von PIAZZA gemessene Wert ist offenbar durch H' -Katalyse vergrössert.)

Überblicken wir die Geschwindigkeitsmessungen in ihrer Gesamtheit, so müssen wir es als eine nicht auf äusserliche Zufälle abzuschiebende, sondern in der Natur der Sache begründete Tatsache hinnehmen, dass die Bahnung für die Bildung des carbonsauren Salzes eine bessere ist, als für den Zerfall. Warum das so ist, darüber können wir heute gar keine Vermutungen haben. Wir können nur feststellen, dass es der kinetischen Theorie des chemischen Gleichgewichts, welche $k = k'$ verlangen würde, innerlichst widerspricht.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Zerfallsgeschwindigkeit von Pyrogallolcarbonsäure und Gallussäure beim Kochen mit Wasser gemessen. Der Zerfall erfolgt nach der ersten Ordnung.

2. Es wird der CO_2 -Druck beim thermischen Zerfall trockener Pyrogallolcarbonsäure und Gallussäure als Funktion der Zeit gemessen.

3. Es wird festgestellt, dass dieser Zerfall durch die Zerfallsprodukte und durch Fremdstoffe stark beschleunigt wird.

4. Es werden die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion
 $\text{Pyrogallol} + \text{KHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Pyrogallolcarbonsaures Kalium} + \text{H}_2\text{O}$
bei 80° und 95° und für die Reaktion

$\text{Phloroglucin} + \text{KHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Phloroglucincarbonsaures Kalium} + \text{H}_2\text{O}$
bei 40°, 49° und 60° bestimmt.

5. Es werden für dieselben Temperaturen die Geschwindigkeiten der Bildung und der Zersetzung des pyrogallol- und des phloroglucin-carbonsauren Kaliums gemessen. In gleichem Abstand vom Gleichgewicht verläuft die Bildung in jedem Fall rascher als die Zersetzung.

Vorliegende Arbeit ist im physikalisch-chemischen Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich ausgeführt worden. Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. BAUR möchte ich auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse aufrichtigen Dank aussprechen.

Zürich, Dezember 1928.