

1 g (–)-Diamino-bernsteinsäure wird, wie bei der *d,l*-Verbindung beschrieben, mit Nitrosylbromid behandelt. Die entstandene optisch aktive Dibrom-bernsteinsäure zeigt in trockenem Essigester

$$[\alpha]_D^{20} + 6.85^\circ \times 100/8.476 \times 1.894 = + 42.7^\circ.$$

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Zuwendung von Mitteln diese und die nachfolgende Untersuchung wesentlich gefördert hat, möchten wir auch an dieser Stelle ergebenen Dank sagen.

79. Richard Kuhn und Fritz Zumstein:
Über die Dissoziationskonstanten aromatischer Diamine und über den räumlichen Bau des Benzidins. (Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, II¹.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]
 (Eingegangen am 7. Januar 1926.)

1. Einleitung.

Vor zwei Jahren hat N. Bjerrum²⁾ einen Weg angegeben, der es gestattet, aus dem Verhältnis der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten von Dicarbonsäuren den Abstand der von den Carboxylgruppen getragenen Ladungen zu berechnen. Die von Bjerrum gefundenen Zahlen stehen, namentlich bei längeren Kohlenstoffketten, in guter Übereinstimmung mit der absoluten Größe der Moleküle, wie sie sich aus den Versuchen von J. Langmuir³⁾ über die Ausrichtung der Moleküle in monomolekularen Grenzschichten ergibt, und mit den Werten, die auf Grund des röntgenometrisch bekannten Abstandes der Kohlenstoffatome im Diamanten, Äthan⁴⁾ usw. (1.5–1.6 Å.-E.) zu erwarten sind. Eine Gegenüberstellung der nach den drei genannten Methoden gefundenen Werte für die absoluten Dimensionen einiger Dicarbonsäuren hat kürzlich L. Ebert⁵⁾ gegeben.

N. Bjerrums Theorie ist bisher nur auf Dicarbonsäuren angewandt worden. Im Folgenden entwickeln wir zunächst ein Verfahren zur Berechnung der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten von Diaminen, dessen Anwendbarkeit am Beispiel des *o*-, *m*- und *p*-Phenylen-diamins geprüft wird. Die gefundenen Dissoziationskonstanten werden unter dem Gesichtspunkt der Bjerrumschen Theorie erörtert, und es wird eine Nutzenanwendung der gemachten Erfahrungen auf das Problem des Benzidins versucht. Ist die ebene Benzidin-Formel I, die wir als klassische bezeichnen wollen, richtig, dann muß der Abstand der beiden Aminogruppen etwa 10.3 Å.-E. betragen. Trifft dagegen die von F. Kaufler⁶⁾ auf Grund von Ringschließungs-Reaktionen aufgestellte Benzidin-Formel II zu, so wären die Ladungen im zweiwertigen Benzidin-Ion in einer Entfernung von nur etwa 1.5 Å.-E. voneinander.

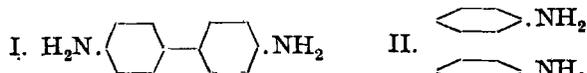
¹⁾ I.: B. 58, 1432 [1925]. ²⁾ Ph. Ch. 106, 220 [1923].

³⁾ Am. Soc. 39, 1848 [1917].

⁴⁾ H. Mark und E. Pohland, Z. Kr. 62, 103 [1925].

⁵⁾ B. 58, 175 [1925], und zwar S. 184.

⁶⁾ A. 351, 151 [1907]; B. 40, 3250, 3253 [1907].



Formel I verlangt, daß sich die erste zur zweiten Dissoziationskonstante des Benzidins ungefähr wie 10:1 verhält, während dieses Verhältnis für Formel II annähernd 400:1 betragen müßte. Dieser Berechnung liegt die noch zu erörternde Annahme zugrunde, daß eine sogenannte Wirkung durch die Atomkette nicht stattfindet.

2. Berechnung der Dissoziationskonstanten von Diaminen.

Während über die Dissoziationskonstanten von Dicarbonsäuren viele, teilweise sehr genaue Messungen und Berechnungen vorliegen⁷⁾, ist unsere Kenntnis vom Dissoziationszustand der Diamine verhältnismäßig dürftig. G. Bredig⁸⁾ hat zwar zahlreiche Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Die Größe der 1. und 2. Dissoziationskonstanten läßt sich jedoch daraus nicht mit genügender Sicherheit berechnen. Immerhin geht aus den Messungen Bredigs schon deutlich hervor, daß bei den Phenylendiaminen die Basizität der Mono-chlorhydrate mit abnehmender Entfernung der Aminogruppen, d. h. in der Reihenfolge *p*-, *m*-, *o*-Phenylendiamin abnimmt, wie es die qualitative Regel von W. Ostwald⁹⁾ und die quantitative Theorie von N. Bjerrum verlangen.

Unsere Meßmethode beruht auf der elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoff-ionen-Aktivität in annähernd äquimolaren Mischungen von freier Base und Mono-chlorhydrat, woraus die 1. Dissoziationskonstante K_1 abgeleitet wird, und in annähernd äquimolaren Mischungen von Mono- und Di-chlorhydrat, woraus die 2. Dissoziationskonstante K_2 folgt. Die Salz-bildung betrachten wir als zustandekommend durch Anlagerung eines H^+ -Ions an die NH_2 -Gruppe.

Das thermodynamische Massenwirkungsgesetz verlangt:

1. $K_1 \times [\text{BzH}^+] \times f^+ = [\text{Bz}] \times a_{\text{H}^+}$.
2. $K_2 \times [\text{BzH}_2^{++}] \times f^{++} = [\text{BzH}^+] \times f^+ \times a_{\text{H}^+}$.

Hierin bedeuten:

$[\text{Bz}]$ = Konz. des ungeladenen Benzidins,

$[\text{BzH}^+]$ = Konz. des einfach positiv geladenen Benzidin-Ions,

f^+ = dessen Aktivitäts-Koeffizient.

$[\text{BzH}_2^{++}]$ = Konz. des doppelt geladenen Benzidins,

f^{++} = dessen Aktivitäts-Koeffizient,

a_{H^+} = die potentiometrisch gemessene Aktivität der Wasserstoff-Ionen.

Für die 1. Dissoziationskonstante folgt aus 1

$$3. \quad K_1 = a_{\text{H}^+} \times \frac{[\text{Bz}]}{[\text{BzH}^+]} \times \frac{1}{f^+}.$$

Die Größe der 2. Dissoziationskonstanten läßt sich auf folgendem Wege ermitteln¹⁰⁾: Wir bezeichnen mit *b* die aus der Einwage berechnete molare

⁷⁾ Literatur bei E. Larsson, Z. a. Ch. **125**, 281 [1922], **140**, 292 [1924].

⁸⁾ Ph. Ch. **13**, 289 [1894].

⁹⁾ Ph. Ch. **9**, 553 [1892].

¹⁰⁾ vergl. die in wesentlichen Punkten analoge Ableitung von K_2 für Dicarbonsäuren bei E. Larsson, l. c., S. 7.

Konzentration an Mono-chlorhydrat, mit c die Molarität des Di-chlorhydrats in den aus beiden Chlorhydraten dargestellten Puffergemischen. Die gesamte molare Konzentration der Benzidinsalze $b + c$ wird sich in der Lösung teils in Form von freier Base, teils in Form einwertiger und zweiwertiger Benzidin-Ionen wiederfinden:

$$4. \quad b + c = [\text{Bz}] + [\text{BzH}^+] + [\text{BzH}_2^{++}].$$

Aus dem Gesetz der Elektro-neutralität folgt:

$$5. \quad b + 2c = [\text{H}^+] + [\text{BzH}^+] + 2[\text{BzH}_2^{++}].$$

$b + 2c$ gibt die Cl'-Konzentration an. Sie darf der Summe positiver Ladungen gleichgesetzt werden, da die neben Cl' noch in Betracht kommenden Anionen, nämlich die OH'-Ionen, in den verhältnismäßig sauren Lösungen, um die es sich bei unseren Messungen durchweg handelt, nur in ganz verschwindender Menge ($[\text{OH}^-] < 10^{-8}$) vorhanden sind.

Aus den 3 Gleichungen 1, 4 und 5 können wir die 3 Unbekannten $[\text{Bz}]$, $[\text{BzH}^+]$ und $[\text{BzH}_2^{++}]$ als Funktion von K_1 , a_{H^+} , $[\text{H}^+]$, b , c und f^+ berechnen. Wir finden:

$$6. \quad [\text{Bz}] = \frac{b + [\text{H}^+]}{2 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 \cdot f^+}},$$

$$7. \quad [\text{BzH}^+] = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot (b + [\text{H}^+])}{K_1 \cdot f^+ \left(2 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 \cdot f^+} \right)},$$

$$8. \quad [\text{BzH}_2^{++}] = c - [\text{H}^+] + \frac{b + [\text{H}^+]}{2 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1 \cdot f^+}}.$$

Durch Einsetzen von 7 und 8 in Gleichung 2 ergibt sich für die zweite Dissoziationskonstante K_2 :

$$9. \quad K_2 = a_{\text{H}^+} \times \frac{f^+}{f^{++}} \times \frac{b + [\text{H}^+]}{K_1 \cdot f^+} \times (2c + b - [\text{H}^+]) + (c - [\text{H}^+]).$$

Im Falle des Benzidins kann man im Nenner von 9 den Ausdruck $\frac{K_1 \cdot f^+}{a_{\text{H}^+}} \times (2c + b - [\text{H}^+])$ neben $c - [\text{H}^+]$ vernachlässigen, ohne einen größeren Fehler in $-\log K_2$ als -0.03 bis -0.04 zu begehen. Wir verwenden daher 9 in abgekürzter Form und erhalten durch Logarithmieren

$$10. \quad -\log K_2 = -\log a_{\text{H}^+} - \log \frac{b + [\text{H}^+]}{c - [\text{H}^+]} - \log \frac{f^+}{f^{++}}.$$

In anderen Fällen, z. B. bei Diaminen, deren zweite NH_2 -Gruppe besonders schwach basisch ist, muß man jedoch auf die genauere Gleichung 9 zurückgreifen.

Die annähernde Größe der Aktivitäts-Koeffizienten f^+ und f^{++} berechnen wir, in Ermangelung genauerer Anhaltspunkte, nach der von N. Bjerrum¹¹⁾ angegebenen Gleichung:

¹¹⁾ Z. El. Ch. 24, 321 [1918], und zwar S. 324.

$$11. \quad -\log f: 26 \times \frac{n^2}{D} \times \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}},$$

in der n die Valenz der Ionen, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und c_{Ion} die Ionen-Konzentration der Lösung bedeutet.

Unsere Messungen sind teils in Wasser ($D = 81$), teils in 50-proz. Methylalkohol ausgeführt, und zwar in Gemischen gleicher Volumenteile Methylalkohol und Wasser, so daß der CH_3OH -Gehalt etwa 44.5 Gewichtsprozent beträgt. P. Drude¹²⁾ hat nach einer Schwingungsmethode die Dielektrizitätskonstante von Methylalkohol-Wasser-Gemischen bestimmt. Aus der von ihm mitgeteilten Tabelle¹³⁾ ergibt sich für die von uns verwendete Mischung, in annähernder Übereinstimmung mit der Mischungsregel, $D = 61$. Damit sind alle erforderlichen Daten bekannt, und wir erhalten aus 3 und 11 für die 1. Dissoziationskonstante eines Diamins:

$$\text{in Wasser} \dots\dots\dots -\log K_1 = -\log a_{\text{H}^+} - \log \frac{[\text{Bz}]}{[\text{Bz} \cdot \text{HCl}]} - 0.32 \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} \quad 12.$$

$$\text{in 50-proz. Methylalkohol} \dots\dots -\log K_1 = -\log a_{\text{H}^+} - \log \frac{[\text{Bz}]}{[\text{Bz} \cdot \text{HCl}]} - 0.43 \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} \quad 13.$$

Die 2. Dissoziationskonstante beträgt, wenn wir 9 in abgekürzter Form verwenden:

$$\text{in Wasser} \dots\dots\dots -\log K_2 = -\log a_{\text{H}^+} - \log \frac{b + [\text{H}^+]}{c - [\text{H}^+]} - 0.96 \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} \quad 14.$$

$$\text{in 50-proz. Methylalkohol} \dots\dots -\log K_2 = -\log a_{\text{H}^+} - \log \frac{b + [\text{H}^+]}{c - [\text{H}^+]} - 1.28 \sqrt[3]{c_{\text{Ion}}} \quad 15.$$

Beschreibung der Versuche.

a) Präparate.

o-Phenylendiamin (Kahlbaum) wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmp. 103^0 (unkorr.). Das Mono-chlorhydrat haben wir aus dem reinen Amin, das in der 15-fachen Menge Methylalkohol gelöst war, mit der berechneten Menge 20-proz. Salzsäure dargestellt, durch Zusatz von Äther ausgefällt und mit Äther gewaschen. Schmale, farblose Prismen.

0.2162 g Subst. verbrauchen 15.02 ccm n_{10} -NaOH,

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2, \text{HCl}$ (144.6). Ber. HCl 25.24. Gef. HCl 25.36.

Das Di-chlorhydrat des *o*-Phenylendiamins schied sich aus der Lösung desamins in heißem Wasser auf Zusatz überschüssiger konz. Salzsäure in schwach rosastichigen, derben Krystallen ab.

0.2036 g Subst. verbrauchen 22.63 ccm n_{10} -NaOH.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2, 2\text{HCl}$ (181.1). Ber. HCl 40.31. Gef. HCl 40.56.

m-Phenylendiamin (Kahlbaum) haben wir durch Vakuum-Destillation (Sdp.₁₅ 157^0) als vollkommen farblose, beim Impfen rasch erstarrende Flüssigkeit erhalten. Schmp. 65^0 (unkorr.). Die Chlorhydrate wurden nicht als solche dargestellt, sondern die für die Messungen erforderlichen Lösungen aus der freien Base mit den berechneten HCl-Mengen gewonnen.

¹²⁾ Ph. Ch. 23, 267 [1897]. ¹³⁾ a. a. O., S. 300.

p-Phenylendiamin (Kahlbaum) wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle fast farblos erhalten. Schmp. 141° (unkorr.). Das Mono-chlorhydrat wird wie das entsprechende Salz der *o*-Verbindung erhalten. Der Zusatz von Äther ist hier überflüssig. Derbe Prismen.

0.1845 g Sbst. verbrauchen 12.75 ccm n_{10} -NaOH.

$C_6H_8N_2$, HCl (144.6). Ber. HCl 25.24. Gef. HCl 25.23.

p-Phenylendiamin-di-chlorhydrat: 0.1813 g Sbst. verbrauchen 20.03 ccm n_{10} -NaOH.

$C_6H_8N_2$, 2HCl (181.1). Ber. HCl 40.31. Gef. HCl 40.32.

Beim *p*-Phenylendiamin wurden die Puffergemische für die elektrometrischen Bestimmungen sowohl durch Einwägen der einzelnen Komponenten, als auch aus der freien Base durch Zusatz der berechneten Mengen n_{10} -HCl bereitet. Während der Messungen blieben die Gemische aus Mono- und Dichlorhydrat farblos, während die Gemische aus freier Base und Mono-chlorhydrat, die im Dunkeln aufbewahrt wurden, bald schwach violette Farbe annehmen.

Benzidin (Kahlbaum) haben wir wiederholt aus reinem Äthylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 127–128° (unkorr.). Das Mono-chlorhydrat fällt aus der Lösung der Base in 12 Tln. warmem Methylalkohol auf Zusatz der berechneten Menge 20-proz. Salzsäure feinpulverig aus und wird durch Umkrystallisieren aus Wasser in langen, dünnen Prismen erhalten.

0.1064 g Sbst. verbrauchen 4.70 ccm n_{10} -NaOH¹⁴⁾.

$C_{12}H_{12}N_2$, HCl (220.6). Ber. HCl 16.55. Gef. HCl 16.17.

Das Di-chlorhydrat wird zur Reinigung in heißem, 90-proz. Äthylalkohol gelöst. Auf Zusatz von 2 Tln. absol. Alkohol erscheinen beim Erkalten schöne, dünne Plättchen.

0.1106 g Sbst. verbrauchen 8.72 ccm n_{10} -NaOH¹⁴⁾.

$C_{12}H_{12}N_2$, 2HCl (257.1). Ber. HCl 28.40. Gef. HCl 28.78.

b) Meßmethode.

Zur Bestimmung der H^+ -Ionen-Aktivität dienten Wasserstoff-Elektroden nach L. Michaelis¹⁵⁾, die immer in frisch platinierem Zustande angewandt wurden. Chinhydron-Elektroden kamen für unseren Zweck nicht in Betracht¹⁶⁾. Die EMK der Ketten, z. B.

(–) Pt, H_2 (720 mm) : [Bz] + [Bz, HCl : 3.5 m KCl : 3.5 m KCl, HgCl, Hg(+)] wurde nach der Kompensationsmethode von Poggendorf in der von L. Michaelis¹⁷⁾ beschriebenen Modifikation mit 2 Rheostaten à 1110 ω gemessen. Zur Ausschaltung der Diffusions-Potentiale benützten wir mit gesättigter KCl-Lösung getränkte Agarheber¹⁸⁾. Die Leitfähigkeit der Lösungen war bis zu den stärksten Verdünnungen genügend groß, um Ablesungen mit einer Genauigkeit von 0.5 Millivolt vorzunehmen. Die Hauptfehlerquelle, der gegenüber alle anderen zurücktreten, ist die Einstellung der Potentiale selbst. Bei so extrem elektrolyt-armen Flüssigkeiten, wie sie vielfach benutzt wurden, wäre es vielleicht vorteilhaft gewesen, in Schüttel-Elektroden nach

¹⁴⁾ Bei der Titration fällt Benzidin aus.

¹⁵⁾ Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Berlin 1914.

¹⁶⁾ Über die Reaktion zwischen Chinon und HCl siehe L. Ebert, Z. E. Ch. 31,

113 [1925].

¹⁷⁾ a. a. O. ¹⁸⁾ Bio. Z. 142, 398 [1923].

Tabelle I.

1. Dissoziationskonstante des *o*-Phenylendiamins in Wasser. $p_1 = -\log K_1 = 4.60$.

Nr.	[Ph]	[Ph.HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$0.32 \sqrt[3]{c_{10n}}$	p_1
1	0.0103	0.0104	514	4.54	0.09	4.63
2	0.0103	0.0104	514	4.54	0.09	4.63
3	0.00515	0.0052	513	4.53	0.07	4.60
4	0.00515	0.0052	512	4.51	0.07	4.58
5	0.00257	0.0026	514	4.54	0.06	4.60
6	0.00257	0.0026	514	4.54	0.06	4.60
7	0.00128	0.0013	514	4.54	0.04	4.58
8	0.00128	0.0013	513	4.53	0.04	4.57

Tabelle II.

1. Dissoziationskonstante des *o*-Phenylendiamins in 50-proz. Methylalkohol.
 $p_1 = -\log K_1 = 4.57$.

Nr.	[Ph]	[Ph.HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$0.43 \sqrt[3]{c_{10n}}$	p_1
1	0.00515	0.0052	505.5	4.40	0.09	4.49
2	0.00515	0.0052	505.5	4.40	0.09	4.49
3	0.00257	0.0026	510.5	4.48	0.07	4.55
4	0.00257	0.0026	511.5	4.50	0.07	4.57
5	0.00128	0.0013	516	4.58	0.06	4.64
6	0.00128	0.0013	517	4.60	0.06	4.66

Tabelle III.

2. Dissoziationskonstante des *o*-Phenylendiamins in Wasser.

Nr.	[Ph.HCl]	[Ph.2HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$-\log \frac{b+H^+}{c-H^+}$	$0.96 \sqrt[3]{c_{10n}}$
1	0.0105	0.01017	367	2.01	-1.71	0.38
2	0.0105	0.01017	367.5	2.02	-1.52	0.38
3	0.00525	0.00508	380.5	2.25	imag.	0.30
4	0.00525	0.00508	382.5	2.28	„	0.30
5	0.00263	0.00254	400	2.58	„	0.24
6	0.00263	0.00254	399.5	2.57	„	0.24
7	0.00131	0.00127	416	2.86	„	0.19
8	0.00131	0.00127	415	2.84	„	0.19

Tabelle IV.

2. Dissoziationskonstante des *o*-Phenylendiamins in 50-proz. Methylalkohol.
 $p_2 = -\log K_2 = 1.3$.

Nr.	[Ph.HCl]	[Ph.2HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$-\log \frac{b+H^+}{c-H^+}$	$1.28 \sqrt[3]{c_{10n}}$	p_2
1	0.00525	0.00508	387	2.36	-1.15	0.40	1.61
2	0.00525	0.00508	385	2.32	-1.48	0.40	1.24
3	0.00263	0.00254	402	2.62	-1.80	0.32	1.14
4	0.00263	0.00254	403	2.64	-1.39	0.32	1.55
5	0.00131	0.00127	417	2.88	—	0.25	—
6	0.00131	0.00127	418	2.90	—	0.25	—

Tabelle V.

1. Dissoziationskonstante des *m*-Phenylendiamins in Wasser.
 $p_1 = -\log K_1 = 5.02.$

Nr.	[Ph]	[Ph.HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$0.32 \sqrt[3]{c_{10n}}$	p_1
1	0.020	0.020	536	4.92	0.11	5.03
2	0.020	0.020	535.5	4.91	0.11	5.02
3	0.010	0.010	536	4.92	0.09	5.01
4	0.010	0.010	538.5	4.96	0.09	5.05
5	0.0050	0.0050	537.5	4.95	0.07	5.02
6	0.0050	0.0050	537	4.94	0.07	5.01
7	0.0025	0.0025	538.5	4.96	0.05	5.01
8	0.0025	0.0025	538.5	4.96	0.05	5.01
9	0.00125	0.00125	539	4.97	0.04	5.01
10	0.00125	0.00125	538.5	4.96	0.04	5.00

Tabelle VI.

2. Dissoziationskonstante des *m*-Phenylendiamins in Wasser.
 $p_2 = -\log K_2 = 2.65.$

Nr.	[Ph.HCl]	[Ph. ₂ HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$-\log \frac{b+H^+}{c-H^+}$	$0.96 \sqrt[3]{c_{10n}}$	p_2
1	0.0202	0.0202	388	2.38	-0.17	0.47	2.68
2	0.0202	0.0202	391.5	2.44	-0.17	0.47	2.74
3	0.0101	0.0101	397.5	2.54	-0.26	0.38	2.66
4	0.0101	0.0101	397	2.53	-0.26	0.38	2.65
5	0.00505	0.00505	405	2.67	-0.39	0.30	2.58
6	0.00505	0.00505	404.5	2.66	-0.39	0.30	2.57

Tabelle VII.

1. Dissoziationskonstante des *p*-Phenylendiamins in Wasser.
 $p_1 = -\log K_1 = 6.23.$

Nr.	[Ph]	[Ph.HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$-\log \frac{[Ph]}{[Ph.HCl]}$	$0.32 \sqrt[3]{c_{10n}}$	p_1
1	0.020	0.020	609	6.18	0.00	0.11	6.29
2	0.020	0.020	607	6.14	0.00	0.11	6.25
3	0.010	0.010	608.5	6.17	0.00	0.09	6.26
4	0.010	0.010	606.5	6.13	0.00	0.09	6.22
5	0.0050	0.0050	607	6.14	0.00	0.07	6.21
6	0.0050	0.0050	605	6.11	0.00	0.07	6.18
7	0.0025	0.0025	609	6.18	0.00	0.05	6.23
8	0.0108	0.00971	612	6.23	-0.05	0.09	6.27
9	0.0108	0.00971	611	6.21	-0.05	0.09	6.25
10	0.0054	0.00486	614	6.26	-0.05	0.07	6.28
11	0.0054	0.00486	610.5	6.20	-0.05	0.07	6.22
12	0.0027	0.00243	610	6.20	-0.05	0.05	6.20
13	0.0027	0.00243	610	6.20	-0.05	0.05	6.20
14	0.00135	0.00122	610.5	6.20	-0.05	0.04	6.19

Hasselbalch mit strömendem Wasserstoff zu arbeiten. Wir befürchteten aber dabei in den methylalkoholischen Lösungen einen Verlust an Methylalkohol, der Ungenauigkeiten hätte verursachen können. Wir haben daher mit stehender Wasserstoff-Atmosphäre unter Schütteln der Elektroden gearbeitet. Ohne Schütteln wurden mitunter um mehrere Millivolt zu hohe EMK-Werte gefunden. Für das Normal-Potential der H_2 -Elektrode gegen

Tabelle VIII.

2. Dissoziationskonstante des *p*-Phenylendiamins in Wasser.

$$p_2 = -\log K_2 = 3.29.$$

Nr.	[Ph. HCl]	[Ph. 2 HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$-\log \frac{b+H^+}{c-H^+}$	$0.96 \sqrt[3]{c_{Ion}}$	p_2
1	0.0196	0.0200	421.5	2.95	-0.05	0.47	3.37
2	0.0196	0.0200	420	2.93	-0.05	0.47	3.35
3	0.0098	0.0100	425	3.01	-0.09	0.38	3.30
4	0.0098	0.0100	425	3.01	-0.09	0.38	3.30
5	0.0049	0.0050	428	3.06	-0.16	0.30	3.20
6	0.0049	0.0050	428	3.06	-0.16	0.30	3.20
7	0.00245	0.0025	429	3.08	-0.29	0.24	—
8	0.00245	0.0025	429	3.08	-0.29	0.24	—

Tabelle IX.

1. Dissoziationskonstante des Benzidins in 50-proz. Methylalkohol.

$$p_1 = -\log K_1 = 4.89.$$

Nr.	[Bz]	[Bz. HCl]	EMK	$-\log a_{H^+}$	$-\log \frac{[Bz]}{[Bz. HCl]}$	$0.43 \sqrt[3]{c_{Ion}}$	p_1
1	0.0143	0.0143	523.5	4.71	0.00	0.13	4.84
2	0.0143	0.0143	524	4.72	0.00	0.13	4.85
3	0.00806	0.0113	516	4.58	+0.15	0.12	4.85
4	0.00806	0.0113	516	4.58	+0.15	0.12	4.85
5	0.01679	0.00908	542	5.03	-0.27	0.12	4.88
6	0.00716	0.00716	526	4.75	0.00	0.10	4.85
7	0.00716	0.00716	528	4.78	0.00	0.10	4.88
8	0.002016	0.00283	524	4.72	+0.15	0.08	4.95
9	0.002016	0.00283	524	4.72	+0.15	0.08	4.95
10	0.00420	0.00227	546	5.10	-0.27	0.07	4.90
11	0.000672	0.000943	532	4.85	+0.15	0.05	4.95
12	0.001398	0.000756	550	5.16	-0.27	0.05	4.94

Tabelle X.

2. Dissoziationskonstante des Benzidins in 50-proz. Methylalkohol.

$$p_2 = -\log K_2 = 3.74.$$

Nr.	[Bz. HCl]	[Bz. 2 HCl]	EMK	$\log a_{H^+}$	$-\log \frac{b+H^+}{c-H^+}$	$1.28 \sqrt[3]{c_{Ion}}$	p_2
1	0.01426	0.01426	441	3.29	-0.03	0.56	3.82
2	0.01426	0.01426	443	3.32	-0.03	0.56	3.85
3	0.00713	0.00713	446	3.37	-0.03	0.45	3.79
4	0.00357	0.00357	449.5	3.43	-0.09	0.35	3.69
5	0.00357	0.00357	449.5	3.43	-0.09	0.35	3.69
6	0.00178	0.00178	453	3.49	-0.16	0.28	3.61

die gesättigte Kalomel-Elektrode haben wir den Wert 250.0 Millivolt (20⁰) benützt. Für die Methylalkohol enthaltenden Lösungen ist dies zweifellos nicht streng richtig. Doch werden durch eine Verschiedenheit des Normal-Potentials $\log K_1$ und $\log K_2$ um gleiche absolute Beträge geändert. Auf die Auswertung der Messungen ist dies ohne Einfluß, da es dabei nur auf die Differenz $\log K_1 - \log K_2$ ankommt. Überdies haben wir die 1. Dissoziationskonstante des *o*-Phenylendiamins sowohl in Wasser wie in 50-proz. Methylalkohol bestimmt und dabei keinen die Versuchsfehler überschreitenden Unterschied gefunden (vergl. die Tabellen I und II).

Erörterung der Ergebnisse.

Die gefundenen Dissoziationskonstanten der Phenylendiamine stehen mit den Leitfähigkeitsmessungen von G. Bredig qualitativ in Einklang. In quantitativer Hinsicht ergibt sich, daß die Basizität der ersten Aminogruppe beim Übergang von der *o*- zur *m*-Verbindung etwa auf das 2,5-fache, beim Übergang von der *m*- zur *p*-Verbindung annähernd auf das 16-fache steigt. Es ist dies die umgekehrte Reihenfolge, die hinsichtlich der Acidität der ersten Carboxylgruppe bei den Benzol-dicarbonensäuren gefunden wurde. Ein weiterer Unterschied ergibt sich in bezug auf die Stellung der Benzoesäure unter den Dicarbonensäuren einerseits, des Anilins unter den Diaminen andererseits. Während die Benzoesäure erheblich schwächer ist als die Terephthalsäure in erster Stufe, fügt sich das Anilin zwischen die K_1 -Werte von *o*- und *m*-Phenylendiamin ein.

Tabelle XI.

Erste Dissoziationskonstanten der Benzol-dicarbonensäuren und der Diamino-benzole¹⁹⁾.

<i>o</i> -Phthalsäure	12.6×10^{-4} (25 ⁰)	<i>o</i> -Phenylendiamin	3.2×10^{-10} (20 ⁰)
Isophthalsäure	2.9×10^{-4} (25 ⁰)	<i>m</i> -Phenylendiamin	7.6×10^{-10} (20 ⁰)
Terephthalsäure	1.5×10^{-4} (25 ⁰)	<i>p</i> -Phenylendiamin	123×10^{-10} (20 ⁰)
Benzoessäure	0.65×10^{-4} (25 ⁰)	Anilin	3.5×10^{-10} (18 ⁰)

Die Erscheinung, daß die Basizität der ersten Aminogruppe mit der Entfernung der beiden NH_2 -Gruppen zunimmt, hat G. Bredig auch bei aliphatischen Diaminen beobachtet. Den Grund hierfür erblickt er darin²⁰⁾, daß die zweite Aminogruppe nicht als $-\text{NH}_2$ positivierend, sondern als $-\text{NH}_3(\text{OH})$ negativierend wirkt. Die Übertragung dieser Vorstellung auf die Phenylendiamine führt zu einer gewissen Schwierigkeit. Da das *o*-Phenylendiamin in erster Stufe schwächer basisch ist als Anilin, sollte dem primären Ion des *o*-Phenylendiamins die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3^+)(\text{NH}_3.\text{OH})$ zukommen, den entsprechenden Ionen der *m*- und *p*-Verbindung jedoch die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_3^+)(\text{NH}_2)$. Obwohl die zweite Aminogruppe des *o*-Phenylendiamins besonders schwach ist, hätte man ihr die Ammoniumformel $-\text{NH}_3\text{OH}$ zuzuteilen, während die weit stärkeren zweiten Aminogruppen im *m*- und *p*-Phenylendiamin als $-\text{NH}_2$ vorliegen würden. Vergleichen wir aber nur die Phenylendiamine untereinander, unter Außerachtlassung des Anilins, so stimmen unsere Zahlen mit der Anschauungsweise G. Bredigs überein.

Tabelle XII.

Zweite Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren und der Phenylendiamine.

<i>o</i> -Phthalsäure	3.1×10^{-6}	<i>o</i> -Phenylendiamin ^{20a)} etwa	1.6×10^{-13}
Isophthalsäure	24×10^{-6}	<i>m</i> -Phenylendiamin ^{20b)} . . .	32×10^{-13}
Terephthalsäure		<i>p</i> -Phenylendiamin ^{20b)} . . .	141×10^{-13}

Die zweiten Dissoziationskonstanten der Phenylendiamine nehmen in derselben Reihenfolge wie die ersten Dissoziationskonstanten zu.

¹⁹⁾ Bei den Diaminen ist $10^{-14.1} \cdot K_1$ angegeben. Die K_1 -Werte in dieser Abhandlung entsprechen der $[\text{H}^+]$, bei der gleiche Mengen von freiem Amin und Mono-salz koexistieren. Die Zahlen der Tabellen XI und XII geben dagegen die entsprechende $[\text{OH}^-]$ an. Die Dissoziationskonstanten der Phthalsäuren, der Benzoesäure und des Anilins sind den Tabellen von Landolt, Börnstein, Roth, 4. Aufl., Berlin 1912, entnommen.

²⁰⁾ a. a. O. S. 311f. ^{20a)} in 50-proz. Methylalkohol. ^{20b)} in Wasser.

Auch dies steht im Gegensatz zu den Dicarbonsäuren, bei denen dem größeren K_1 -Wert der kleinere K_2 -Wert entspricht.

Aus statistischen Betrachtungen, die R. Wegscheider²¹⁾ angestellt hat, folgt, daß K_1 einer Dicarbonsäure 4-mal größer sein muß als K_2 . Diese Betrachtung können wir in unveränderter Form auf Diamine übertragen. Die dann noch verbleibende Differenz n zwischen $p_2 = -\log K_2$ und $p_1 = -\log K_1$

$$16. \quad n = p_2 - p_1 - 0.60.$$

beruht nach N. Bjerrum²²⁾ einerseits auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Ladungen, andererseits auf konstitutiven Einflüssen, die auf Elektronenverschiebungen innerhalb des Moleküls zurückgeführt und als Wirkung durch die Atomkette bezeichnet werden. Berücksichtigt man nur den elektrostatischen Effekt, so ergibt sich für n in wäßriger Lösung bei 20°

$$17. \quad n = \frac{3.1 \cdot 10^{-8}}{r},$$

worin r den Abstand der Ladungen in cm bedeutet. Aus den Dissoziationskonstanten der Tabellen XI und XII ergeben sich auf Grund der Gleichungen 16 und 17 folgende r -Werte:

Tabelle XIII.

Berechneter und gefundener²³⁾ Abstand der ionogenen Gruppen bei den Benzol-dicarbonsäuren und den Diamino-benzolen in Å.-E.

	$r_{\text{ber.}}$	$r_{\text{gef.}}$		$r_{\text{ber.}}$	$r_{\text{gef.}}$
<i>o</i> -Phthalsäure	(2.95) ²⁴⁾	4.0 ²⁵⁾	1.5	<i>o</i> -Phenylendiamin . . .	2.95 (1.0)
Isophthalsäure . . .	(5.14)	6.9	6.5	<i>m</i> -Phenylendiamin . .	5.14 1.75
Terephthalsäure . .	(5.90)	7.95	—	<i>p</i> -Phenylendiamin . .	5.9 1.32

Wie nach den Beobachtungen an aliphatischen Dicarbonsäuren zu erwarten war, findet man bei der *o*-Phthalsäure einen zu kleinen r -Wert. Bei der Isophthalsäure stimmen dagegen die berechneten und gefundenen Zahlen befriedigend überein. Bei den Diaminen sind die aus den Dissoziationskonstanten folgenden Abstände der NH_2 -Gruppen durchweg viel kleiner, als nach röntgenometrischen Zahlen zu erwarten war. Wenn man die Abweichung zwischen Theorie und Experiment ($r_{\text{ber.}} - r_{\text{gef.}}$) mit Bjerrum auf Elektronenverschiebungen in der Atomkette zurückführt, so folgt aus dem Vergleich der Dicarbonsäuren mit den Diaminen, daß die Wirkung durch die Atomkette des Benzols wesentlich von der Natur der Substituenten abhängt. Ferner folgt, daß bei den Diaminen die Wirkung nach der *p*-Stellung stärker ist als nach der *m*-Stellung. Voraussetzung dieser Betrachtungen ist, daß man die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungen nach Coulombs Gesetz unter Benützung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels berechnen darf. Von vornherein ist das nicht selbstverständlich. Doch ergibt sich eine Stütze für die Zulässigkeit dieser Berechnungsweise aus der guten Übereinstimmung, die

²¹⁾ M. 16, 153 [1895]. ²²⁾ Ph. Ch. 106, 220 [1923], und zwar S. 237.

²³⁾ Zur Berechnung dienten folgende Zahlen: C—C im Benzol = 1.45 Å.-E., C—O 1.06 Å.-E., C—N = 1.5 Å.-E. Die r -Werte für Phthalsäure und Isophthalsäure sind der Arbeit von E. Larsson, l. c., S. 20, entnommen.

²⁴⁾ Abstand der C-Atome beider Carboxylgruppen.

²⁵⁾ Abstand der O-Atome beider Carboxylgruppen.

Bjerrum nach seinem Verfahren bei höheren Dicarbonsäuren mit dem Ergebnis anderer Methoden findet und vor allem aus dem Befunde L. Eberts²⁶⁾, daß in verschiedenen Lösungsmitteln, nämlich in Wasser und in Methylalkohol, das Produkt $n \times D$ konstant ist. Immerhin möchten wir diesen Tatsachen keine allzu große Bedeutung beimessen. Es ist nämlich zu erwarten, daß infolge der abschirmenden Wirkung benachbarter Atome in der Umgebung, z. B. einer NH_3^+ -Gruppe, Raumbezirke vorkommen, in denen man die elektrostatische Wirkung nicht einfach nach Coulomb mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels berechnen kann. Leider ist es noch nicht möglich, die Größe dieses Einflusses zahlenmäßig anzugeben.

Aus den Dissoziationskonstanten des Benzidins in 50-proz. Methylalkohol

$$-\log K_1 = 4.89, \quad -\log K_2 = 3.74$$

erhält man nach Bjerrum unter Benützung der Beziehung



für den Abstand der beiden Aminogruppen $r = 7.5 \text{ \AA.}$ -E. Diese Zahl möchten wir mit Rücksicht auf alle bei Dicarbonsäuren und Diaminen vorliegenden Erfahrungen als Minimalwert betrachten. Unsere Messungen lassen sich also mit der Benzidin-Formel von Kaufler nicht in Einklang bringen. Mit der klassischen Formel des Benzidins stehen sie dagegen in keinerlei Widerspruch. Trotzdem glauben wir, daß die gefundenen Dissoziationskonstanten mit den von Kaufler beschriebenen Ringschließungs-Reaktionen vereinbart werden können, wenn man die Vorstellung eines starren Benzidin-Moleküls aufgibt. Es könnte sein, daß das Benzidin als solches, etwa im Krystallgitter, der Kauflerschen Formel entspricht, daß aber in Lösung und noch mehr bei der Salzbildung, infolge der Abstoßung der geladenen Aminogruppen, die Benzolkerne auseinander weichen. In diesem Falle sollten sich in Lösungsmitteln von verschiedener Dielektrizitätskonstante verschiedene Werte für den Abstand der Aminogruppen ergeben. Es besteht die Aussicht, durch Untersuchung von Racemisierungs-Erscheinungen an optisch aktiven Diphenyl-Derivaten²⁷⁾ einen näheren Einblick in die Beweglichkeit des Diphenyl-Systems zu gewinnen.

Unabhängig von diesen Erwägungen erblicken wir im Ergebnis unserer Messungen eine Bestätigung der Ansicht, die vor kurzem D. Vorländer²⁸⁾ über die Natur der Zwischenbindung im Diphenyl entwickelt hat. Würde die gegenseitige Beeinflussung der Aminogruppen durch die Atomkette im *p*-Phenylendiamin und im Benzidin gleichartig sein, so sollte der nach Bjerrum berechnete Abstand der NH_2 -Gruppen im Benzidin etwa doppelt so groß sein wie im *p*-Phenylendiamin. Tatsächlich verhalten sich aber die scheinbaren Entfernungen wie 7.5:1.3. Die Wirkung durch die Atomkette im Benzidin ist, wenn überhaupt vorhanden, bedeutend schwächer. „Die Zwischenbindung verhält sich“, auch in Hinsicht auf die Dissoziationskonstanten, „wie ein Isolator und ist von ganz anderer Art als die Bindungen innerhalb der beiden Benzolkerne.“

²⁶⁾ B. 58, 175 [1925].

²⁷⁾ G. H. Christie und J. Kenner, Soc. 121, 614 [1922].

²⁸⁾ B. 58, 1893 [1925], und zwar S. 1898.