

lylsäure kristallisiert von selbst und wird so in fast quantitativer Ausbeute aus dem α -Cyano- β -methyl-glutaconsäure-diäthylester erhalten. *Hope* verestert das rohe Verseifungsprodukt (ohne Angabe ob kristallin) mit äthanolischer Schwefelsäure, destilliert den Ester und verseift ihn wieder. Er erhält so eine Ausbeute von ca. 40% der Theorie. Der Schmelzpunkt unseres Präparates liegt nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther konstant bei 156–158°. *Hope* kristallisiert dagegen aus Salzsäure und gibt einen Schmelzpunkt von 165–166° an.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

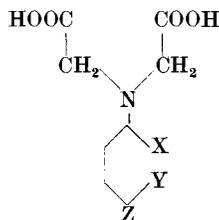
Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

165. Komplexe IV. Die Acidität und die Erdalkalikomplexe der Anilin-diessigsäure und ihrer Substitutionsprodukte

von *G. Schwarzenbach, A. Willi* und *R. O. Bach*.

(28. VI. 47.)

1. In Fortsetzung unserer Arbeiten über Acidität und Komplexbildungsvermögen von Derivaten der Imino-diessigsäure¹⁾ berichten wir heute über die Verbindungen I—VII der folgenden Zusammenstellung:



I: X = H	Y = H	Z = H	Anilin-diessigsäure
II: X = SO ₃ H	Y = H	Z = H	Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure
III: X = H	Y = SO ₃ H	Z = H	Anilin-diessigsäure-m-sulfosäure
IV: X = H	Y = H	Z = SO ₃ H	Anilin-diessigsäure-p-sulfosäure
V: X = COOH	Y = H	Z = H	Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure
VI: X = H	Y = COOH	Z = H	Anilin-diessigsäure-m-carbonsäure
VII: X = H	Y = H	Z = COOH	Anilin-diessigsäure-p-carbonsäure

Der Grund für die Wahl von Phenylimino-diessigsäure und ihren Substitutionsprodukten war die Hoffnung, bei deren Anionen einfache Beziehungen zwischen Basizität und Komplexbildungsvermögen anzutreffen. Aromatische Verbindungen haben für theoretische Betrachtungen den Vorteil der räumlichen Starrheit ihrer Molekeln. Diesem Umstand hat man das Bestehen von linearen Beziehungen zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten

¹⁾ *Schwarzenbach, Kampitsch* und *Steiner*, *Helv.* **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364 (1946).

bei einer sehr grossen Anzahl¹⁾ verschiedenster Reaktionen zu verdanken¹⁾. Der konstantbleibende Abstand zwischen dem Substituenten und dem Stickstoffatom bei den Phenylimino-diessigsäuren könnte nun auch bedingen, dass der Substituent sowohl bei der Bindung des Protons als auch bei der Bindung von Metallionen in derselben Art und Weise wirkt, woraus einfache Gesetzmässigkeiten resultieren würden. Als Substituent am Kern der Phenylimino-diessigsäure wurden die beiden ionogenen Gruppen $-\text{SO}_3^-$ und $-\text{CO}_2^-$ gewählt, weil wir uns von diesen eine besonders grosse Wirkung versprachen.

Seitdem *G. N. Lewis* mit dem Begriff der nucleophilen Partikel²⁾ sowohl Protonenacceptoren als auch Molekeln und Ionen, welche mit Metallatomen Komplexe bilden können, zusammenfasste, hat man immer wieder nach quantitativen Beziehungen zwischen Basizität und Komplexbildung gesucht. Vielfach hat man eine Parallelität der beiden Erscheinungen erwartet³⁾, obschon bereits die ersten quantitativen Messungen⁴⁾ eher Anhaltspunkte für die gegenteilige Auffassung ergaben. Heute weiss man, dass von einer strengen Parallelität der Nucleophilie verschiedener Basen gegenüber Protonen und andern elektrophilen Partikeln nicht die Rede sein kann. Das ist jüngst von *Flood*⁵⁾ wieder gezeigt worden, der Ammoniak⁶⁾ und Glykolat als Komplexbildner miteinander vergleicht. Er findet dabei, dass die Einführung des Essigsäurerestes in die NH_3 -Molekel bei Cu(II) , Ni(II) , Zn , Co(II) und Cd als Zentralatome die Komplexbildung bedeutend verstärkt, bei Ag und Hg(II) aber den gegenteiligen Einfluss hat. Wenn man weitere Acetatreste einführt und zu den Anionen der Imino-diessigsäure und Nitrilo-triessigsäure übergeht, so verändern sich die Verhältnisse bei der Komplexbildung offenbar nochmals in derselben Richtung. Während mit Nitrilo-triacetat selbst die Erdalkalitionen stabile Komplexe bilden⁴⁾, ist die Komplexbildung gegenüber Silberion so schwach geworden, dass sich $\{\text{AgCl}\}$ nicht mehr in Nitrilo-triacetat auflöst.

Aber nicht einmal innerhalb der eng zusammengehörigen Gruppe der Erdalkalitionen verändert sich die Stabilität der Komplexe stets in demselben Sinne, indem in vielen Fällen Mg stärker gebunden wird als Ca und in andern das Komplexon Ca dem Mg bevorzugt⁷⁾. In

¹⁾ *Hammett*, *Am. Soc.* **59**, 97 (1937); *Schwarzenbach* und *Egli*, *Helv.* **17**, 1176, 1183 (1934); *Schwarzenbach* und *Rudin*, *Helv.* **22**, 360 (1939).

²⁾ *G. N. Lewis*, *J. Franklin Inst.* **226**, 293 (1938).

³⁾ *Luder*, *Chem. Reviews* **27**, 547 (1940).

⁴⁾ *Rieley* und *Gallafent*, *Soc.* **1931**, II, 2029.

⁵⁾ *Flood* und *Loras*, *Tidskr. for Kjemi, Bergvesen og Metallurgi* **5**, 35 (1944); **6**, 83 (1945).

⁶⁾ *J. Bjerrum*, „Metal ammine Formation in aqueous Solution“, Kopenhagen 1941.

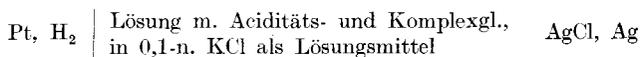
⁷⁾ *Schwarzenbach*, *Kampitsch* und *Steiner*, *Helv.* **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364 (1946).

dieser Abhandlung werden wir zeigen, dass die Phenylimino-diessigsäure-o-sulfosäure sogar Ba dem Mg vorzieht.

Das Resultat dieser Untersuchung vorwegnehmend, sei gleich hier gesagt, dass die Vermutung, bei den substituierten Phenylimino-diessigsäuren besonders einfache Verhältnisse anzutreffen, irrig war. Die Zahlen der folgenden Tabellen mit den Aciditätskonstanten und Komplexbildungskonstanten lassen wenig Regelmässigkeit erkennen. Beim Vergleich von Basizität und Komplexbildungstendenz machte sich allerdings bei den Verbindungen I—VII der Umstand erschwerend geltend, dass die verschiedenen Aciditätskonstanten nicht immer bestimmten Protonen der Molekel zugeordnet werden können.

Als interessanten Befund können wir erwähnen, dass die Orthanilsäure-diessigsäure (II) und die Anthranilsäure-diessigsäure (V) kräftige Komplexbildner gegenüber den Erdalkalitionen sind. Bei (II) haben wir auch eine Bindefähigkeit für Na^+ und Li^+ festgestellt. Die Phenylimino-diessigsäure selbst und ihre m- und p-Substitutionsprodukte binden hingegen die Erdalkalitionen nur schwach und sind deshalb ohne analytisches Interesse. Die ausgesprochene Ausnahmestellung der beiden ortho-Substitutionsprodukte kann man damit erklären, dass man annimmt, dass die Sauerstoffatome des Substituenten bei der Komplexbildung dem Metallatom ebenfalls als Koordinationspartner dienen.

2. Die Berechnung der Aciditäts- und Komplexbildungskonstanten geschah wiederum aus potentiometrisch, zuerst bei Abwesenheit und dann bei Gegenwart von Erdalkalisalz aufgenommenen Neutralisationskurven der Säuren. Wir sind aber diesmal insofern anders vorgegangen als früher¹⁾, als wir uns der folgenden Kette ohne Flüssigkeitspotentiale bedienten:



Sämtliche Lösungen enthielten soviel $\{\text{KCl}\}$, dass die Konzentration von $[\text{Cl}^-]$ stets 0,100 betrug. Neben diesem Salz war die Konzentration der Teilnehmer am Aciditäts- und Komplexeleichgewicht, also der Phenylimino-diessigsäuren und der Erdalkalisalze stets so klein, dass die ionale Stärke der Lösung konstant gesetzt werden konnte. Der dadurch erreichte Vorteil des Wegfallens der stets unsichern Flüssigkeitspotentiale und der Konstanz der Aktivitätskoeffizienten sind hinlänglich bekannt²⁾. Ohne diesen Vorteil wäre hier die exakte Aufklärung der recht komplizierten Gleichgewichte, an denen 2- und 3-fach geladene Ionen teilnehmen, nicht möglich gewesen, und die sehr geringe Komplexbildungstendenz der Substanzen I, III, IV, VI und VII hätte nicht erfasst werden können. Die Elektrode $[\text{Ag}, \text{AgCl}]$ eignet

¹⁾ vgl. Fussnote ⁷⁾ auf S. 1304.

²⁾ *Harned und Owen*, „The physical chemistry of electrolytic Solutions“, New York 1943, p. 497.

sich auch in alkalischer Lösung vorzüglich als Vergleichselektrode, da, wie schon erwähnt, die Komplexe Ag^+ nur schwach komplex zu binden vermögen.

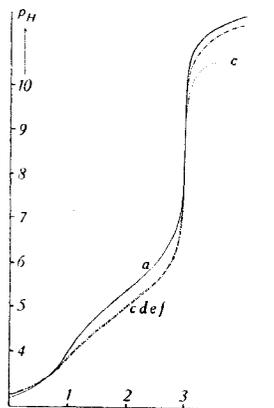


Fig. 1.

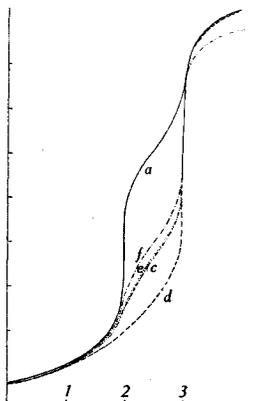


Fig. 2.

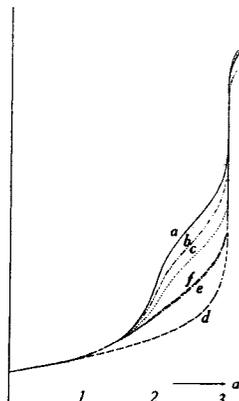


Fig. 3.

Neutralisationskurven von Anilin-diessigsäure-p-carbonsäure (Fig. 1), Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure (Fig. 2) und Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure (Fig. 3). Die Kurven a wurden ohne Zusatz, b mit einem Zusatz von Li^+ , c mit Mg^{++} , d mit Ca^{++} , e mit Sr^{++} und f mit Ba^{++} aufgenommen.

Die Fig. 1—3 zeigen einige der aufgenommenen Titrationskurven, deren mathematische Auswertung im experimentellen Teil beschrieben ist. Die Tabellen I und IV enthalten die Resultate. Die Zahlen bedeuten diesmal nicht die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, sondern Konzentrationskonstanten, wie es durch den Index c (K^c) angedeutet ist. Diese Konstanten, die nur für das betreffende Medium einer 0,1-n. KCl-Lösung gelten, lassen sich natürlich zum Studium der Konstitutionseinflüsse ebenso gut verwenden wie die für unendlich verdünnte Lösungen geltenden thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten.

Die Tabelle I gibt die Logarithmen der Aciditätskonstanten K^c wieder. Die tiefstehenden Indices 0, 1, 2, 3 bezeichnen die Nummer des austretenden Protons und zugleich die Ladung der zurückbleibenden basischen Partikel. K_0^c ist also die Konstante eines Ammoniumions, K_1^c diejenige einer ungeladenen Säuremolekel und K_2^c und K_3^c diejenigen von Anionsäuren.

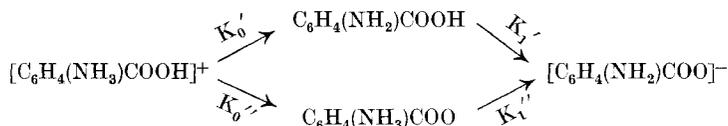
Zur Interpretation der Substitutionseinflüsse bei den Substanzen II bis VII sind auch die Ionisationskonstanten von Aniliniumion (VIII), den drei Anilinsulfosäuren (IX, X, XI) und den drei Aminobenzoensäuren (XII, XIII, XIV) gemessen und in die Tabelle I aufgenommen worden. Die keinerlei messbare basische Eigenschaften aufweisenden Anilinsulfosäuren ($-\lg K_0^c < 1$) liegen sicherlich ausschliesslich als Betaine vor. Es handelt sich also um die Acidität einer

Tabelle I.
 Negative Logarithmen der Konzentrations-Aciditätskonstanten
 (apparent ionization constants) in wässriger 0,1-n. KCl-Lösung bei 20°.

Substanz	$-\lg K_0^c$	$-\lg K_1^c$	$-\lg K_2^c$	$-\lg K_3^c$
I Anilin-diessigsäure		2,398 ($\pm 0,04$)	4,982 ($\pm 0,02$)	6,293 ($\pm 0,02$)
II Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure		< 1	3,398 ($\pm 0,04$)	4,785 ($\pm 0,02$)
III Anilin-diessigsäure-m-sulfosäure		< 1	2,357 ($\pm 0,04$)	4,542 ($\pm 0,03$)
IV Anilin-diessigsäure-p-sulfosäure		< 1	2,310 ($\pm 0,06$)	7,753 ($\pm 0,01$)
V Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure		2,339 ($\pm 0,04$)	2,980 ($\pm 0,01$)	5,097 ($\pm 0,03$)
VI Anilin-diessigsäure-m-carbonsäure		2,397 ($\pm 0,03$)	4,061 ($\pm 0,01$)	5,200 ($\pm 0,04$)
VII Anilin-diessigsäure-p-carbonsäure		2,310 ($\pm 0,03$)	4,276 ($\pm 0,02$)	
VIII Anilin	4,765 ($\pm 0,01$)			
IX Anilin-o-sulfosäure	< 1	2,319 ($\pm 0,02$)		
X Anilin-m-sulfosäure	< 1	3,612 ($\pm 0,01$)		
XI Anilin-p-sulfosäure	< 1	3,092 ($\pm 0,01$)		
XII Anilin-o-carbonsäure	2,087 ($\pm 0,04$)	4,804 ($\pm 0,01$)		
XIII Anilin-m-carbonsäure	3,168 ($\pm 0,05$)	4,631 ($\pm 0,01$)		
XIV Anilin-p-carbonsäure	2,537 ($\pm 0,02$)	4,699 ($\pm 0,01$)		

Ammoniumgruppe wie beim Anilin, und der Vergleich von K_1^c bei IX, X und XI mit K_0^c bei VIII zeigt den Einfluss des Substituenten $-\text{SO}_3^-$. Wie die Zahlen zeigen, übt dieser trotz seiner negativen Ladung eine stark acidifizierende Wirkung aus, die in o-Stellung 2,446, in m 1,153 und in p 1,673 Einheiten beträgt.

Bei den Aminobenzoesäuren XII, XIII und XIV ist die Interpretation nicht so einfach, weil dem austretenden Proton kein bestimmter Platz in der Molekel zugewiesen werden kann. Da das Proton an einem aromatisch gebundenen Stickstoff ungefähr ebenso fest haftet wie an einer Carboxylatgruppe, sind die Betainform und die Aminobenzoesäureform energetisch etwa gleichwertig, so dass beide Formen nebeneinander im Gleichgewicht in ähnlichen Konzentrationen vorkommen. Die gemessenen Werte von K_0 und K_1 sind deshalb Kombinationen der einfacheren Konstanten K_0' , K_0'' und K_1' , K_1'' , deren Bedeutung aus folgendem Dissoziationschema erkenntlich ist:

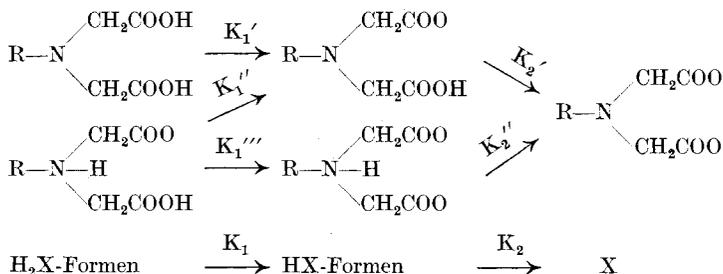


Den Zusammenhang zwischen den gemessenen und den einfachen Konstanten vermitteln die folgenden Gleichungen:

$$K_0 = K_0' + K_0'', \quad K_1 = K_1' \cdot K_1'' / (K_1' + K_1'')$$

Da keinerlei Mittel zur Verfügung stehen, die Aufteilung der gemessenen Werte in die einfachen vorzunehmen, ist es nicht möglich, den Einfluss von ionogenem COO^- auf die Acidität der Ammoniumgruppe, der mit Hilfe der Konstanten K_1'' zu messen wäre, anzugeben. Man kann aber die Aussage machen, dass K_1'' nicht wesentlich kleiner sein kann als K_0 von Anilin, dass also die ionogene Carboxylatgruppe auch in der o-Stellung keinen basifizierenden, sondern eher einen acidifizierenden Einfluss ausübt. Das steht, wie wir noch sehen werden, ganz im Gegensatz zu ihrem Einfluss bei der Verbindung V.

Noch etwas komplizierter ist es bei der Anilin-diessigsäure (I) und ihren Sulfosäuren (II—IV), wo drei einfache K_1 -Werte und zwei K_2 -Werte zu unterscheiden sind:



R bedeutet in den Formeln C_6H_5 oder $C_6H_4(SO_3^-)$. (Im letzteren Falle muss K_1 durch K_2 und K_2 durch K_3 ersetzt werden.) Der Zusammenhang zwischen den gemessenen und den einfachen Konstanten wird diesmal durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$K_1 = \frac{K_1'(K_1'' + K_1''')}{K_1'' + K_1'''}; \quad K_2 = \frac{K_2' \cdot K_2''}{K_2' + K_2''}$$

Sicher sind bei I, III und IV die beiden tautomeren Formen sowohl bei der Partikel H_2X als auch bei HX energetisch ungefähr gleichwertig, so dass die Einzelkonstanten K_1' , K_1'' , K_1''' und K_2' , K_2'' untereinander von derselben Grössenordnung sind. Es existiert hier kein Mittel, die Einzelkonstanten zu erfahren. Anders ist es hingegen bei II, deren dritte Aciditätskonstante K_3^c so klein ist, dass sie nicht einer Carboxylgruppe zugeschrieben werden kann. In der Partikel HX^{-2} von II liegt also überwiegend das betainartige Tautomere $C_6H_4(SO_3)NH=(CH_2COO)_2$ vor, in welchem das letzte der drei aciden Protonen am N sitzt. Dieser Schluss kann auch aus den später zu besprechenden Dissoziationskonstanten in 10-proz. Alkohol gezogen werden. Die ionogene SO_3 -Gruppe muss also die Basizität des N der Anilin-diessigsäure wesentlich gesteigert haben und wirkt somit gerade umgekehrt wie in IX (siehe oben). Die o-ständige SO_3 -Gruppe steigert auch die Bindefähigkeit für Metallionen bei der Komplexbildung gewaltig, und es ist naheliegend, beide Tatsachen ähnlich zu erklären und anzunehmen, dass auch das Proton „komplex“ gebunden ist, indem es eine chelatisierende Wasserstoffbrücke eingegangen hat.

Noch verwickelter sind die Verhältnisse bei den Anilin-diessigsäure-carbonsäuren V—VII. Es müssen hier je drei tautomere Formen der Säure H_3X und des Ions HX^{-2} berücksichtigt werden und beim Ion H_2X^- gibt es sogar vier Möglichkeiten der Verteilung der beiden Protonen. Deshalb sind die gemessenen Werte von sowohl K_1 als auch von K_2 Kombinationen von je 7 einfachen Konstanten, während K_3 in deren drei zerlegt werden sollte. Eine Aussage über die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Tautomeren kann einzig beim Ion HX^{-2} der Anthranilsäure-diessigsäure (V) gemacht werden, dessen Aciditätskonstante K_3 von etwa 10^{-8} sicher nicht einer Carboxylgruppe zuzuschreiben ist. Auch bei V liegt also das Ion HX^{-2} in der Betainform vor. Die o-ständige ionogene Carboxylatgruppe steigert also die Basizität des N noch wesentlich mehr als die SO_3 -Gruppe und wirkt somit wiederum auch auf das Proton ähnlich wie auf die Metallionen (siehe unten) bei der Komplexbildung. Auch hier ist an eine chelatartige Bindung des Protons zu denken, da ja die Carboxylatgruppe in XII keinen derartigen Einfluss ausübt (siehe oben).

3. Wir haben noch versucht, durch Betrachtung des Einflusses einer Änderung des Lösungsmittels auf die Dissoziationskonstanten

etwas über den Standort der austretenden Protonen zu erfahren. Als Änderung des Lösungsmittels diene ein Zusatz von 10 Vol-% Alkohol. Die Messweise unterschied sich ausser diesem Alkoholzusatz in nichts vom Vorgehen in rein wässrigen Lösungen. Auch die alkoholischen Lösungen enthielten $\{KCl\}$ von der konstanten Konzentration 0,1-n. Die Tabelle II gibt die Resultate wieder.

Tabelle II.

Negative Logarithmen der scheinbaren Ionisationskonstanten in 10 Vol.-proz. alkoholischer 0,1-n. KCl-Lösung bei 20°.

Substanz	$-\lg K_1^c$	$-\lg K_2^c$	$-\lg K_3^c$
I	2,398 (0,03)	5,180 (0,01)	
II	< 1	3,569 (0,02)	6,378 (0,02)
III	< 1	2,377 (0,06)	5,066 (0,03)
IV	< 1	2,230 (0,05)	4,782 (0,04)
V	2,553 (0,05)	3,108 (0,03)	7,893 (0,02)
VI	2,523 (0,04)	4,276 (0,02)	5,356 (0,03)
VII	2,495 (0,03)	4,553 (0,02)	5,444 (0,03)

Beim Übergang zu einem Lösungsmittel mit kleinerer Dielektrizitätskonstante nimmt der p_K -Wert einer Kationsäure im allgemeinen ab und derjenige einer ungeladenen Säure zu. Noch stärker als bei ungeladenen Säuremolekeln ist die Aciditätsabnahme bei Anionsäuren, besonders bei mehrfach negativ geladenen. Es war deshalb zu erwarten, dass bei unsern Substanzen diejenigen Dissoziationskonstanten, die durch einen Verlust des am N sitzenden Protons bedingt sind, sich bei Alkoholzusatz anders verhalten würden als diejenigen, bei welchen das Proton von einer Carboxylgruppe abdissoziiert. Allerdings werden sich Ammoniumgruppen und Carboxylgruppen, die in der Säuremolekel räumlich nahe sind, gegenseitig beeinflussen, so dass die Änderungen des p_K -Wertes nicht dieselben sein werden, die man bei einem einfachen Ammoniumion oder einfachen Carbonsäuren üblicherweise findet. Wir dürfen jedoch erwarten, dass sich der p_K -Wert bei Alkoholzusatz stärker erhöhen wird, wenn das Proton von einer Carboxylgruppe weggeht als dann, wenn es seinen Standort am N-Atom verlässt. Dass dem tatsächlich so ist, geht aus der Tabelle III hervor. Die Veränderung der Acidität ist dabei mit $\Delta \lg K$ bezeichnet:

$$\Delta \lg K = (\lg K)_{\text{Wasser}} - (\lg K)_{\text{Alkohol}}$$

Diese Differenzen wollen wir vergleichen mit der Änderung, welche ein 10-proz. Alkoholzusatz durchschnittlich beim p_K -Wert von einfachen Carbonsäuren, von einfach negativen Anionensäuren (p_{K_2} von Dicarbonsäuren) und doppelt negativen Anionsäuren (p_{K_3} von Citronen-

säure) hervorruft. Diese Durchschnittswerte betragen etwa 0,2, 0,3 und 0,35 p_K -Einheiten¹⁾.

Tabelle III.

Substanz	$\Delta \lg K_1^c$	$\Delta \lg K_2^c$	$\Delta \lg K_3^c$
Vergleichs- werte	0,2	0,3	0,35
I	0,000	0,189	
II		0,171	0,085
III		0,020	0,281
IV		-0,080	0,240
V	0,214	0,128	0,140
VI	0,126	0,215	0,259
VII	0,185	0,277	0,244

Die Tabelle III zeigt, dass der Vergleichswert der betreffenden Kolonne bei den Anilin-diessigsäurederivaten nur in einem einzigen Fall erreicht wird. Im allgemeinen verhalten sich die Substanzen I—VII wie Säuren, welche weder Oniumsäuren noch Carboxylsäuren sind. Diese Tatsache ist nicht überraschend, da ja das Proton sowohl von der positiven NH-Gruppe als auch von einer Carboxylgruppe abdissoziieren kann, und die meisten der gemessenen Dissoziationskonstanten, wie besprochen, als Kombinationen mehrerer einfacher Konstanten aufzufassen sind. Einen auffallend grossen Unterschied gegenüber dem Vergleichswert finden wir bei $\Delta \lg K_3$ von II und V, was mit der früher gemachten Aussage übereinstimmt, dass es sich hier sicher um die Ablösung des H vom N-Atom handelt. Sehr klein sind auch die beiden $\Delta \lg K_2$ -Werte von III und IV und der $\lg K_1$ -Wert von I. Das lässt darauf schliessen, dass die Anilin-diessigsäure und ihre in m und p eine SO_3 -Gruppe tragenden Substitutionsprodukte in der Betainform vorliegen und das zuerst austretende Proton von dieser Oniumgruppe her stammt, während die Carboxylgruppe erst in zweiter Linie dissoziiert.

4. Wenn man die Neutralisationskurven der Substanzen I—VII in Gegenwart von Erdalkalisalzen aufnimmt, so werden gewisse Puffergebiete nach unten verschoben, wie es die Fig. 1—3 zeigen. Für II und V ist diese Verschiebung sehr stark und für jedes Erdalkalium deutlich individuell verschieden. Zudem wird von der Verschiebung lediglich das dritte Puffergebiet betroffen. Es handelt sich also hier sicherlich wieder um den Ersatz des am N sitzenden Protons des Ions HX^{-2} durch das Metallatom, wie es bei allen Komplexonen der Fall ist:



¹⁾ Entnommen aus den Zusammenstellungen von *Michaelis* und *Mizutani*, Z. physikal. Ch. **116**, 135, 350 (1925) und *Mizutani*, Z. physikal. Ch. **118**, 318, 327 (1925).

Es ist gewiss, dass sich bei Gegenwart überschüssigen Erdalkalions nur solche Komplexe bilden, die pro Metallatom ein einziges X-Ion enthalten. Das geht eindeutig aus Kurven hervor, die bei Gegenwart von nur $\frac{1}{2}$ Atom Metall pro Komplexon erhalten wurden, weil hier ebenfalls pro Metallion nur ein einziges Proton frei wird. Erst bei höheren p_H -Werten werden höhere Komplexe möglich, die aber im Vergleich zu den einfachen Ionen sehr unbeständig sind. Bei Anthranil-diessigsäure V ist z. B. die Bildungskonstante des höheren Ca-Komplexes $[\text{CaX}_2]^{-4}$:

$$K_{k_2} = \frac{[\text{CaX}_2''']}{[\text{X}'''] \cdot [\text{CaX}]}$$

sicher kleiner als 10, gegenüber einem Wert von 10^{+5} für K_{k_1} . Es ist deshalb völlig gerechtfertigt, nur diese erste Komplexbildung zu berücksichtigen.

Bei den Substanzen I, III, IV, VI und VII ändern sich die Neutralisationskurven nur wenig, wenn man Erdalkalisalze zufügt, wie es die Fig. 1 zeigt. Zudem sind die Effekte, welche Mg, Ca und Ba ausüben kaum voneinander zu unterscheiden. Auch hier ist die höhere Komplexbildung sicher völlig zu vernachlässigen. Hingegen tritt eine andere Komplikation auf, nämlich die Bildung von Hydrogenkomplexen $[\text{MeHX}]$. Man kann deren Bildung schon bei oberflächlicher Betrachtung der Kurven daran erkennen, dass nicht nur das dritte Puffergebiet der Säuren, sondern in geringerem Masse auch das zweite durch den Erdalkalizusatz erniedrigt wird. Dieses gegenüber andern Komplexonen sowie gegenüber II und V unterschiedliche Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass im Aciditätsgleichgewicht solche HX'' - und $\text{H}_2\text{X}'$ -Ionen auftreten, die am Zentralstickstoff bereits kein Proton mehr tragen, und die deshalb zur Komplexbildung prinzipiell ebenso befähigt sind wie die Ionen X''' . Die Erniedrigung nicht nur des letzten, sondern auch des vorletzten Puffergebietes durch Erdalkalizusatz ist also ein dritter Hinweis darauf, dass mehrere tautomere Formen der Partikeln H_3X , $\text{H}_2\text{X}'$ und HX'' nebeneinander vorkommen. Die Bildung der Hydrogenkomplexe (MeHX) wurde bei der Berechnung des Gleichgewichtes nicht berücksichtigt, da die Genauigkeit der Messdaten dazu nicht ausreicht. Andererseits wird durch diese Bildung der sauren Komplexe die Genauigkeit der Zahlen für die Bildungskonstante des normalen Komplexions beeinträchtigt; besonders wenn für die Berechnung Punkte aus dem ersten oder zweiten Puffergebiet herangezogen werden. Die derart berechneten K_k -Werte weisen einen deutlichen Gang auf.

Wie aus Tabelle IV, welche die Versuchsergebnisse wiedergibt, hervorgeht, vermögen einzig Anthranilsäure-diessigsäure und in etwas abgeschwächter Weise auch Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure die Erdalkalitionen so kräftig zu binden, dass sie mit den aliphatischen Komplexonen vergleichbar werden. Auf die Tatsache, dass II Sr und Ba

wesentlich stärker zu binden vermag als Mg, ist oben schon hingewiesen worden. Vielleicht existiert ein Zusammenhang mit der Schwerlöslichkeit der Sulfate, die ja bei Sr und Ba auch viel grösser ist als bei Mg, so dass die o-ständige SO₃-Gruppe dem Komplexon sozusagen „Sulfateigenschaften“ gegeben hat.

Tabelle IV.

lg K_k^c-Werte. K_k^c bedeutet die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:
 $X^{-n} + Me^{+m} \rightarrow [MeX]^{m-n}$, gültig für 20° und die konstante ionale Stärke einer 0,1-n. KCl-Lösung.

Komplexbildner H _n X	Mg ^{..}	Ca ^{..}	Sr ^{..}	Ba ^{..}	Li [·]	Na [·]
I Anilin-diessigsäure	1,15	0,6	unter 1	unter 1		
II Anilin-diessigsäure-o-sulfo- säure	2,68	4,57	3,50	3,48	2,26	0,98
III Anilin-diessigsäure-m-sulfo- säure	1,26	1,26	—	—		
IV Anilin-diessigsäure-p-sulfo- säure	1,15	0,95	—	—		
V Anilin-diessigsäure-o-carbon- säure	3,91	5,06	3,91	3,57		
VI Anilin-diessigsäure-m-carbon- säure	1,38	1,46	ca. 1,0	ca. 1,0		
VII Anilin-diessigsäure-p-carbon- säure	1,30	1,3	unter 1	unter 1		

Anilin-diessigsäure selbst bildet nur lose zusammengehaltene Komplexe und die Substituenten SO₃' und CO₂' in m- und p-Stellung vermögen die Komplexbildungskonstante nur unbedeutend zu erhöhen.

Von der Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure wurde auch die Bildung der schwachen Komplexe mit Li⁺ und Na⁺ untersucht und die Bildungskonstanten in die Tabelle IV aufgenommen.

Experimenteller und rechnerischer Teil.

Herstellung der Substanzen.

Anilin wurde im Vakuum destilliert und dann zur Messung eingewogen. Die drei Anilinsulfosäuren IX—XI und die drei Aminobenzoesäuren XII—XIV wurden vor der Messung mehrmals umkrystallisiert und dann im Hochvakuum getrocknet.

Anilin-diessigsäure stellten wir nach den Angaben von *Vorländer* und *Mumme*¹⁾ her, und krystallisierten dann das Produkt mehrmals aus Wasser-Alkohol um. Anthranilsäure-diessigsäure erhielten wir nach den Angaben von *Vorländer* und *Mumme*²⁾. Sie ist ebenfalls leicht durch Krystallisation zu reinigen.

Anilin-diessigsäure-m-carbonsäure und -p-carbonsäure sind bisher noch nicht beschrieben worden. Ihre Herstellung gelingt auf folgende Weise ohne Schwierigkeiten: 13,7 g der reinen Aminobenzoesäure wurden mit 5-n. NaOH neutralisiert, die Lösung des Na-Salzes aus 20 g Chloressigsäure zugesetzt und in das Gemisch bei der Kochtempe-

¹⁾ *Vorländer* und *Mumme*, B. **34**, 1647 (1901).

²⁾ *Vorländer* und *Mumme*, B. **33**, 3182 (1900).

ratur langsam 40 cm³ 5-n. NaOH eingetragen. Der p_H-Wert wurde dabei anfänglich zwischen dem Umschlag des Phenolphthaleins und demjenigen des Thymolphthaleins gehalten. Die ersten $\frac{2}{3}$ der NaOH werden rasch aufgenommen. Später sinkt das p_H nicht mehr unter 10. Zum Schluss wurde eine Stunde gekocht, gekühlt und mit $\frac{3}{10}$ Mol. HCl angesäuert. Die dabei ausfallende Diessigsäure wurde mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert, und im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Reinheit des Produktes wurde durch potentiometrische Bestimmung des Äquivalentgewichtes mit NaOH geprüft.

Etwas mehr Schwierigkeiten bereiteten die bisher noch unbekanntenen drei Sulfosäuren der Anilin-diessigsäure.

Für die Gewinnung von II wurden 8,7 g Orthanilsäure mit 10 cm³ 5-n. NaOH ins Salz verwandelt, eine Lösung vom Na-Salz von 19 g Chloressigsäure in 50 cm³ Wasser zugegeben, die Mischung auf den Kochpunkt gebracht und langsam 40 cm³ 5-n. NaOH zugetropt. Der p_H-Wert wurde möglichst lange zwischen den Umschlägen von Phenol- und Thymolphthalein gehalten. Erst der letzte Viertel der Lauge wird so langsam aufgenommen, dass dieses nicht mehr gelingt und man mit dem p_H über 10 gehen muss. Nun wurde das Gemisch auf 37 cm³ eingedampft, das dabei ausgefallene NaCl entfernt, 10 cm³ Eisessig zugegeben und mit Alkohol gefällt. Es entsteht ein leicht gelbliches Öl, das nochmals in Eisessig aufgenommen und wieder mit absolutem Äthanol gefällt wurde, wobei eine zähe Paste entsteht. Diese wurde in 10 cm³ Wasser gelöst, starke CO₂-freie NaOH bis zum Phenolphthaleinumschlag zugetropt und mit absolutem Alkohol gefällt. Es entsteht dabei ein dicker Krystallbrei des Trinatriumsalzes $\{ \text{Na}_3[(\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3)\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)] \}$. Dieses sehr hygroskopische Salz konnte nur durch mehrmaliges Umfällen aus konz. wässriger Lösung mit Alkohol gereinigt werden. Wegen der Hygroskopizität konnten keine guten Werte bei der Verbrennungsanalyse erhalten werden. Auch die Analysenwerte für S und Na fielen zu niedrig aus, standen jedoch genau im atomaren Verhältnis von 1:3, da für die beiden Bestimmungen dieselbe Einwaage benutzt wurde. Im Produkt konnten weiter kein Cl⁻, Acetat, Chloracetat oder Glykolat nachgewiesen werden. Die Reinheit unseres Produktes, abgesehen von seinem Wassergehalt, geht am eindeutigsten aus der mathematischen Analyse der potentiometrisch mit HCl aufgenommenen Neutralisationskurve hervor, besonders aus dem Puffergebiet bei p_H 6,3, welches genau demjenigen einer reinen Säure bzw. Base entspricht.

Bei der Herstellung von III wurden 1 Mol reine Metanilsäure mit 2,5 Molen Chloressigsäure und einem Überschuss von bas. Mg-carbonat in ca. 500 cm³ Lösung für 3 h gekocht. Wenn man nun mit HCl bis zum Methylorangeumschlag ansäuert und viel NaCl zugibt, so erhält man das Dinatriumsalz $\{ \text{Na}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3)\text{NH}(\text{CH}_2\text{COO})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \}$ in derben Krystallen, die leicht aus NaCl-haltiger Lösung umzukrystallisieren sind. Man kann das Salz als Säure titrieren, wobei ein Äquivalentgewicht von 419 (ber. 422) gefunden wurde. Bei 100° im Vakuum bei 16 mm Hg gehen 19,1% Wasser weg (ber. 21,2). Analysenwerte der H₂O-freien Substanz: N = 4,20% (ber. 4,21), S = 9,76% (ber. 9,62).

Zur Herstellung von IV wurden die Na-Salze von 17,4 g Sulfanilsäure und 38 g Chloressigsäure zusammen gegeben und zu der Mischung (100 cm³) bei Siedehitze im Verlaufe von 2 h 80 cm³ 5-n. NaOH eingetragen. Aus der angesäuerten Lösung konnten keine Krystalle erhalten werden. Deshalb wurde gleich das alkalische Reaktionsgemisch bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die dabei erhaltenen Krystalle sind von ausserordentlicher Wasserlöslichkeit und wurden mehrmals aus Wasser mit Alkohol umgefällt. Man erhält dabei das hygroskopische Trinatriumsalz $\{ \text{Na}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{NS}) \}$. Die Hygroskopizität bedingt auch hier, dass die Verbrennungsanalyse zu kleine Werte für C und N und einen zu hohen Wert für H liefert: C = 32,8% (ber. 33,7), H = 2,7% (ber. 2,3), N = 3,6 (ber. 3,95%). Trotz diesen Analysenwerten ist an der Reinheit der Substanz nicht zu zweifeln, da keine fremden Anionen nachzuweisen waren.

Messtechnik

Sämtliche Lösungen wurden mit 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bereitet. Das dazu verwendete Kaliumchlorid war von höchster Reinheit und alles verwendete Wasser

wurde kurz vor Gebrauch bei etwa 30° in einer Schliffapparatur aus mit etwas NaOH versetztem einfach dest. Wasser im Vakuum redestilliert. Als Masslösung diente stets 0,1-n. KOH, die aus KCl durch Umsatz mit Ag₂O bereitet worden und völlig CO₂-frei war. Auch die Masslösung enthielt KCl in solcher Menge, dass die Cl-Konzentration 0,1-n. betrug.

Als Indikatorelektrode diente eine Wasserstoffelektrode vom Typus *Hildebrand*. Die Vergleichselektrode war ein dicker Silberdraht, auf dem anodisch AgCl niedergeschlagen worden war. Sie befand sich in einem in die Titrationsflüssigkeit tauchenden Glasrohr und stand nur durch eine enge Öffnung mit dieser in Verbindung. Das Betätigen eines kleinen Gummiballons erlaubte den flüssigen Inhalt dieses Elektrodenröhrchens herauszudrücken und durch eine neue Menge der Titrierflüssigkeit zu ersetzen, so dass der Inhalt mit der Hauptmenge stets gut durchmischt wurde und trotzdem kein Wasserstoff mit der Silberelektrode in Berührung kam.

Indikatorelektrode, Vergleichselektrode, Bürette, Thermometer, Gasauslass und mech. Rührer traten durch einen gut dichtenden Stopfen in das Titriergefäss, welches die Form eines grossen Reagensglases hatte und etwa 150 cm³ fasste. Es war nach Art eines *Devar*-Gefässes doppelwandig ausgebildet, so dass durch den Zwischenraum das Wasser eines Durchflussthermostaten gepumpt werden konnte. Es wurde derart eine ausgezeichnete Temperaturkonstanz erreicht. Das zum Betriebe der Wasserstoffelektrode verwendete Gas stammte aus einer Stahlflasche, passierte KMnO₄, ein Rohr mit rotglühendem Kupfer, KOH, eine doppelwandige Waschflasche mit Titrierflüssigkeit, die mit dem Thermostatenwasser auf der Messtemperatur gehalten wurde, und erreichte schliesslich das Messgefäss.

Das Volum der Lösung bei Beginn betrug stets 100 cm³ und für die Titration wurden 1–2 cm³ Masslösung benötigt, die mit Hilfe einer 3 cm³-Mikrobürette, deren fein ausgezogene Spitze in die Titrierflüssigkeit tauchte, zugegeben wurden. Die Totalkonzentration der zu messenden Säure betrug etwa 10⁻³ und änderte sich während des Versuches nur um 1–3%. Die Konzentration des Erdalkalions, welches zum Studium der Komplexbildung zugegeben wurde, betrug etwa 10⁻². Es wurde Erdalkalichlorid verwendet, und die Titrationsflüssigkeit dann natürlich mit weniger KCl versetzt, so dass die Chlorionenkonzentration stets 0,1-n. betrug.

Die Potentiale der galvanischen Kette wurden auf 0,1 mV. genau abgelesen, und darauf mit Hilfe von Gleichung (1) die Wasserstoffionenkonzentration berechnet.

$$E = E_0 + 0,05818 \cdot \lg H^+ \quad (1)$$

Der Einfluss einer Variation des Druckes des Wasserstoffs, der zum Betrieb der Elektrode diente, musste nicht berücksichtigt werden, da E₀ stets an demselben Tag empirisch ermittelt wurde, an welchem man die Titration ausführte.

E₀ wurde durch Aufnahme der Neutralisationskurve von Perchlorsäure ermittelt. In jedem Punkt einer solchen Kurve ist natürlich [H⁺] bekannt und E₀ kann daraus berechnet werden. Einer einzelnen Kurve wurden derart 5–10 Einzelwerte von E₀ entnommen und daraus ein Mittelwert gebildet. Eine derartige Bestimmung von E₀ wurde fast täglich wiederholt, weil sich zeigte, dass der Wert Schwankungen innerhalb von 1–2 Millivolt unterworfen war. Für wässrige Lösungen betrug E₀ etwa 295 und für Lösungen in 10-proz. Alkohol 289 Millivolt.

Berechnung der Aciditätskonstanten.

Mit Hilfe von Gleichung (1) wurde [H⁺] als Funktion des Neutralisationsgrades α (= Mole KOH pro Mol Säure) erhalten und zusammen mit c_s in Tabellen zusammengestellt, von denen die Tabellen V und VI Beispiele sind. Die Genauigkeit von lg [H⁺] beträgt dabei mindestens 0,01. Der Fehler, welcher α anhaftet, ist von Substanz zu Substanz verschieden und beträgt etwa 0,02–0,04. Eventuelle Fehler in c_s wirken sich weniger aus im Endergebnis.

Tabelle V.

Titrationskurve 13 der Anthranilsäure-diessigsäure											
a = 0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,27	2,46	2,66	2,86
c _s × 10 ³ = 1,031	1,029	1,026	1,023	1,021	1,018	1,016	1,013	1,008	1,006	1,004	1,002
[H ⁺] = 1,301	1,110	0,929	0,753	0,592	0,428	0,275	0,130	4,92	2,11	0,955	0,350
	× 10 ⁻³						× 10 ⁻⁸				

Bei den einprotonigen Säuren VIII, IX, X, XI sowie bei K₃ von II und V geschah die Berechnung der Ionisationskonstanten aus diesen Messdaten in der üblichen Weise. Bei allen andern Substanzen überlappen sich aber zwei oder drei Puffergebiete so stark, dass man anders vorgehen muss. Das rein rechnerische Näherungsverfahren, welches wir in den letzten Publikationen erwähnten, haben wir nun nach dem Vorschlage von A. Willi mit Vorteil durch eine graphische Methode ersetzt, die am Beispiel der Anthranilsäure-diessigsäure (V) erläutert sei, deren erste beide Konstanten nur 0,64 p_K-Einheiten auseinander liegen.

Man hat die Aufgabe, aus den folgenden 4 Gleichungen (2)–(5) K₁ und K₂ zu finden, wozu man mindestens zwei Wertegruppen c_s, a, [H⁺] (s. Tabelle V) benötigt.

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HX}']}{[\text{H}_2\text{X}]} = K_1 \quad (2) \qquad \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}']}{[\text{HX}']} = K_2 \quad (3)$$

$$[\text{H}_2\text{X}] + [\text{HX}'] + [\text{X}'] = c_s \quad (4) \qquad [\text{HX}'] + 2[\text{X}'] = a \cdot c_s + [\text{H}^+] \quad (5)$$

Wenn man aus diesen Gleichungen die Grössen [H₂X], [HX'], [X'] eliminiert, so kommt man zu der folgenden Gleichung (6):

$$K_2 \left[(2-a) \cdot \frac{c_s}{[\text{H}^+]} - 1 \right] - \frac{1}{K_1} \cdot \left[[\text{H}^+] \cdot (a \cdot c_s + [\text{H}^+]) \right] = (a-1) \cdot c_s + [\text{H}^+] \quad (6)$$

Diese Gleichung stellt in der Ebene mit den Koordinaten x = K₂ und y = 1/K₁ eine Gerade dar, welche die Achsen x und y bei folgenden Werten schneidet:

$$\text{die x-Achse bei: } A = \frac{[\text{H}^+] + (a-1) \cdot c_s}{(2-a) \cdot \left(\frac{c_s}{[\text{H}^+]} - 1 \right)}$$

$$\text{die y-Achse bei: } B = \frac{(a-1) \cdot c_s + [\text{H}^+]}{\text{H}^+ \cdot (a \cdot c_s + [\text{H}^+])}$$

Um nun K₁ und K₂ zu finden, berechnet man für mehrere Punkte der Titrationskurve mit Hilfe der Zahlen der Tabelle V die Werte von A und B, trägt diese in ein Koordinatensystem ein und verbindet die Punkte. Man erhält so für jede Wertegruppe c_s, a, [H⁺] eine Gerade, wie es die Fig. 4 für die Titrationskurve 13 zeigt. Die Geraden sollten theoretisch alle durch denselben Punkt gehen, was natürlich wegen der Messfehler nur angenähert der Fall ist. Die Koordinaten dieses Punktes x₀ und y₀ sind nichts anderes als die gesuchten Grössen x₀ = K₂ und y₀ = 1/K₁. Die Methode ist rasch und erlaubt eine graphische Mittelbildung der verschiedenen Schnittpunkte. Es hat sich gezeigt, dass die Genauigkeit des Verfahrens völlig genügend ist und es keinen Sinn hat, aus ein und derselben Kurve mehr herauszuholen. Man könnte dieses durch eine Ausgleichrechnung tun, die uns Herr Prof. Finsler¹⁾ zeigte, und über die wir später berichten werden. Diese Ausgleichrechnung erlaubt, allerdings mit erheblichem Arbeitsaufwand, die bestmöglichen Werte von K₁ und K₂ zu finden und den mittleren Fehler anzugeben. Wenn man aber die

¹⁾ Für seine freundliche Mithilfe sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Finsler herzlich gedankt.

Resultate von getrennt aufgenommenen Kurven miteinander vergleicht, so erkennt man, dass der absolute Fehler grösser ist als der mittlere Fehler der Werte, die alle aus derselben Kurve stammen. Das kann nur in Unsicherheiten von c_s bei Titrationsbeginn, und vor allem in E_0 die Ursache haben. Diese beiden Grössen bleiben im Verlauf ein und derselben Titration absolut konstant, können aber bei Wiederholung des Versuches etwas anders sein. Eine weitere Erhöhung der Genauigkeit kann man also nur dadurch erreichen, dass man die Zusammensetzung der Titrationsflüssigkeit mit noch grösserer Präzision angibt und das Potential der Vergleichselektrode noch konstanter macht. Die folgenden Zahlen mögen das Gesagte belegen:

Kurve 13, Anthranilsäure-diessigsäure:

graphisch ermittelte Werte: $K_1 = 5,00 \times 10^{-3}$; $K_2 = 1,02 \times 10^{-3}$

mit Ausgleichrechnung: $K_1 = 5,06 (\pm 0,05) \times 10^{-3}$, $K_2 = 1,04 (\pm 0,01) \times 10^{-3}$

Kurve 19, Anthranilsäure-diessigsäure:

graphisch ermittelt: $K_1 = 4,80 \times 10^{-3}$, $K_2 = 1,01 \times 10^{-3}$

mit Ausgleichrechnung: $K_1 = 4,25 (\pm 0,25) \times 10^{-3}$, $K_2 = 1,05 (\pm 0,02) \times 10^{-3}$

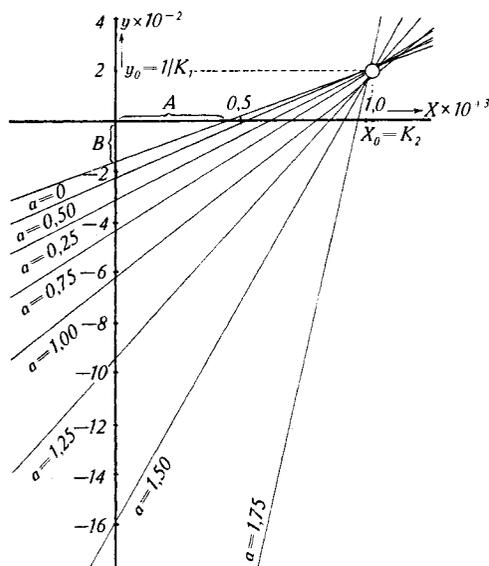


Fig. 4.

Titration 13. Anthranilsäure-diessigsäure.

Oben links in der Figur sind $a = 0,50$ und $a = 0,25$ zu vertauschen.

Man erkennt deutlich, dass bei K_1 die Abweichungen von einer Kurve zur andern grösser sind als der mittlere durchschnittliche Fehler bei Berücksichtigung von nur einer einzigen Kurve. Der absolute Fehler ist also grösser als der von der Ausgleichrechnung gelieferte mittlere Fehler. Es ist somit besser, sich auf mehrere Kurven zu stützen, als eine einzige Kurve sehr intensiv auszuwerten. Die Zahlen zeigen auch, dass K_2 viel genauer angegeben werden kann als K_1 . Es kommt dies davon her, dass die Säure schon derart stark ist, dass sie in 10^{-3} -molarer Lösung fast völlig dissoziiert ist, was ohne weiteres durch Vergleich von $[H^+]$ und c_s bei $a = 0$ aus Tabelle V hervorgeht. $[H^+]$ ist bei Beginn der Titration bereits grösser als c_s , d. h. es liegen schon wesentliche Mengen X'' vor, während die Konzentration von H_2X sehr klein ist. Die Konzentration $[H_2X]$ wird deshalb mit einem grossen prozentualen Fehler behaftet, der sich mit Gleichung (2) auch auf K_1 überträgt.

Dieses eben erläuterte graphische Verfahren, bei zwei sich stark überlappenden Puffergebieten, wurde bei den Substanzen I, XII, XIII, XIV, bei K_2 – K_3 von III und IV und bei K_1 und K_2 von V angewandt. Wir stützten uns dabei stets auf mehrere unabhängig voneinander aufgenommene Kurven, verzichteten aber auf eine Anwendung der Ausgleichrechnung. Die in Tabelle I angegebenen Fehler sind die grössten auf diese Art und Weise gefundenen Abweichungen. Sie sind bei starken Säuren besonders gross und sind auch grösser, wenn die Puffergebiete nah aufeinander liegen.

Bei den Substanzen VI und VII überlappen sich nicht nur zwei, sondern drei Puffergebiete. Auch hier haben wir die Kurven graphisch ausgewertet, was am Beispiel der Substanz VII, Titrationskurve 30, erläutert sei. Die Messdaten sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

Titrationskurve 30 der Anilin-diessigsäure-p-carbonsäure											
a = 0	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50	
$c_s \times 10^3 = 1,140$	1,136	1,133	1,131	1,127	1,124	1,121	1,117	1,113	1,111	1,109	
$[H^+] \times 10^4 = 10,02$	7,78	5,56	3,58	2,00	1,057	0,575	0,316	0,175	0,0957	0,0470	

Zur Auswertung stehen die folgenden 5 Gleichungen zur Verfügung:

$$\frac{[H^+] \cdot [H_2X']}{[H_3X]} = K_1 \quad (7) \quad \frac{[H^+] \cdot [HX'']}{[H_2X']} = K_2 \quad (8) \quad \frac{[H^+] \cdot [X''']}{[HX'']} = K_3 \quad (9)$$

$$[H_3X] + [H_2X'] + [HX''] + [X'''] = c_s \quad (10)$$

$$[H_2X'] + 2[HX''] + 3[X'''] = a \cdot c_s + [H^+] \quad (11)$$

Durch Elimination der Konzentrationen $[H_3X]$, $[H_2X']$, $[HX'']$, $[X''']$ erhält man

$$K_2 \cdot K_3 \left[(3-a) \frac{c_s}{[H^+]^2} - \frac{1}{[H^+]} \right] + K_2 \left[(2-a) \cdot \frac{c_s}{[H^+]} - 1 \right] - \frac{1}{K_1} \left[[H^+] \cdot (a \cdot c_s + [H^+]) \right] + (1-a) \cdot c_s - [H^+] = 0 \quad (12)$$

In einem Raum mit den Koordinaten $x = K_2 \cdot K_3$, $y = K_2$ und $z = 1/K_1$ repräsentiert diese Gleichung (12) eine Ebene, welche die Achsen bei folgenden Werten schneidet:

$$\text{die x-Achse bei: } A = \frac{[H^+] - (1-a) \cdot c_s}{(3-a) \cdot \frac{c_s}{[H^+]^2} - \frac{1}{[H^+]}}$$

$$\text{die y-Achse bei: } B = \frac{[H^+] - (1-a) \cdot c_s}{(2-a) \cdot \frac{c_s}{[H^+]} - 1}$$

$$\text{die z-Achse bei: } C = \frac{(1-a) \cdot c_s - [H^+]}{[H^+] \cdot (a \cdot c_s + [H^+]})}$$

Man könnte nun für jede Wertegruppe a , c_s , H^+ eine derartige Ebene konstruieren, und alle diese Ebenen müssten sich in ein und denselben Punkte mit den Koordinaten $x_0 = K_2 \cdot K_3$, $y_0 = K_2$ und $z_0 = 1/K_1$ schneiden. Für unsere beiden Beispiele ist das aber nicht notwendig, was aus der Fig. 5 hervorgeht, wo die Schnittpunkte dieser Ebenen in der x-y-Fläche durch Verbinden der Achsenabschnitte A und B eingezeichnet worden sind. Man erkennt, dass alle diese Geraden für a-Werte über 1,5 durch ein und denselben Punkt gehen, was bedeutet, dass die dazu gehörenden Ebenen praktisch senkrecht auf der x-y-Fläche stehen. Dieser Schnittpunkt in der x-y-Fläche hat also die Koordinaten x_0 und y_0 , so dass man derart K_2 und K_3 findet. Die Verhältnisse sind deshalb so einfach,

weil der Unterschied von K_1 und K_2 doch verhältnismässig gross ist, während K_2 und K_3 näher beisammen liegen. Sie sind nicht nur bei der Substanz VII derart, sondern auch bei VI. K_1 findet man nun, nachdem K_2 und K_3 bekannt sind, entweder rechnerisch aus (12), indem man dazu Messdaten mit a -Werten zwischen 0 und 1 verwendet. Noch schneller kommt man zum Ziel, wenn man auf dem die x - y -Fläche darstellenden Zeichnungsblatt die Abstände Δx und Δy des Schnittpunktes x_0, y_0 in der x -Richtung und der y -Richtung von den nicht durch diesen Punkt gehenden Geraden ($a = 0$ bis 1) abmisst. Es gilt dann:

$$\frac{Z_0}{\Delta x} = \frac{C}{A} \quad \text{und} \quad \frac{Z_0}{\Delta y} = \frac{C}{B},$$

woraus man unmittelbar Z_0 und damit $1/K_1$ erhält.

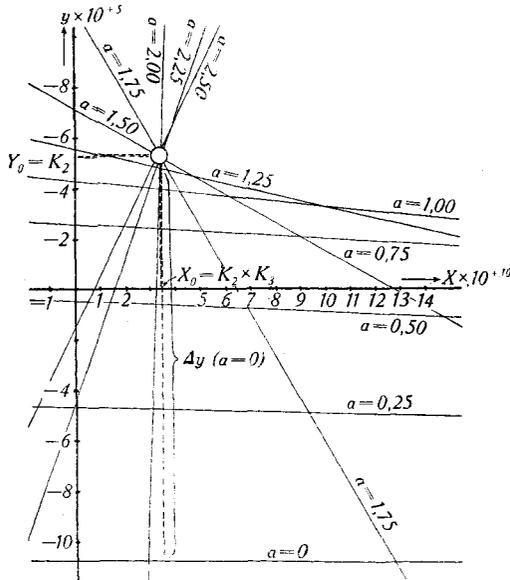


Fig. 5.

Titration 30. p-Aminobenzoessäure-diessigsäure.

Die Berechnung der Bildungskonstanten der Erdalkalikomplexe geschah auch diesmal genau so, wie es früher angegeben worden ist. Das Wegfallen der Aktivitätskoeffizienten bedeutet dabei eine starke Erleichterung.

Zusammenfassung.

1. Im Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke einer 0,1-n. KCl-Lösung wurden die Konzentrationsaciditätskonstanten (apparent ionization const.) von Aniliniumion, den drei Anilinsulfosäuren, den drei Anilincarbonsäuren, von Anilin-diessigsäure, den drei Anilin-diessigsäure-sulfosäuren und den drei Anilin-diessigsäure-carbonsäuren bestimmt. Bei den letzten 7 der erwähnten Substanzen wurde auch der Einfluss eines Zusatzes von 10% Äthanol auf die Aciditätskonstanten untersucht. Der Zusammenhang mit der Konstitution der verschiedenen Säuren und ihrer Ionen wurde besprochen. Es wurde

dabei gefunden, dass das letzte der drei aciden Protonen der Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure und der Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure am Stickstoff sitzt und die ionogenen Substituenten $-\text{SO}_3^-$ und $-\text{CO}_2^-$ seine Haftfestigkeit an dieser Stelle bedeutend erhöhen.

2. Es wurden die Bildungskonstanten der Komplexe von Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} und Ba^{++} gemessen, welche die Anionen von Anilin-diessigsäure, den drei Anilin-diessigsäure-sulfosäuren und den drei Anilin-diessigsäure-carbonsäuren zu Liganden haben. Bei Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure wurden auch die Bildungskonstanten des Li- und des Na-Komplexes ermittelt. Einzig die Anilin-diessigsäure-o-sulfosäure und die Anilin-diessigsäure-o-carbonsäure vermögen die Erdalkalien kräftig zu binden, eine Erscheinung, die der besondern Haftfestigkeit des am N sitzenden Protons dieser beiden Substanzen entspricht.

3. Es wird eine graphische Methode beschrieben, die mit Vorteil zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten solcher Säuren dienen kann, bei denen sich zwei oder drei Puffergebiete stark überlappen.

Bei der Herstellung der hier besprochenen neuen Verbindungen wurden wir von der *Chem. Fabrik Utikon* kräftig unterstützt, wofür auch hier herzlich gedankt sei. Das Potentiometer und der Durchlauffthermostat, welche für die Messungen Verwendung fanden, wurden mit Mitteln der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* angeschafft.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

166. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(79. Mitteilung¹).

Im Fünfring mehrfach substituierte Azulene

von Pl. A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek.

(28. VI. 47.)

Von im Fünfring mehrfach substituierten Azulenen ist bisher nur das 1,2-Dimethyl-azulen beschrieben²) und spektroskopisch untersucht worden³). Als weitere Verbindungen dieser Art haben wir nun das 1,3-Dimethyl-azulen (V) und das 1,2,3-Trimethyl-azulen (IX) hergestellt und deren Absorption im Sichtbaren bestimmt. Bei der Synthese des Trimethyl-azolens konnte als Nebenprodukt auch die 1,2,3-Trimethyl-azulen-6-carbonsäure (X) isoliert werden.

Die Absorptionsbanden des 1,3-Dimethyl-azolens sind in Tabelle A mit denjenigen des 1-Methyl-azolens und des Azulens selbst verglichen. Es ist daraus sofort ersichtlich, dass in bezug auf die Reihen-

¹) 78. Mitt. Helv. **30**, 1100 (1947).

²) Pl. A. Plattner und J. Wyss, Helv. **24**, 483 (1941).