

5. Bestimmung von Titrationskurven und Ionenaustauschgleichgewichten. Die Titrationsen wurden nach der „batch“-Methode¹³⁾ (Einwaagen je 50 mg Harz) ausgeführt und die Gleichgewichte bei 20° nach der früher beschriebenen Methode¹²⁾ bestimmt. Zur kolorimetrischen Fe³⁺-Bestimmung¹⁷⁾ in der Aussenlösung wurden je 50 ml mit 1 ml konz. HCl kurz aufgekocht, um hindernde Hydrolyse- und Polymerisationsprodukte zu zerstören, abgekühlt, mit NH₃ (1:5) auf pH 2,60 gebracht und auf 100 ml aufgefüllt. Darauf wurden 20 ml der Lösung mit 20 ml gesättigter wässriger Ferronlösung versetzt. Frühestens nach 4 Std. wurde die Absorption mit dem *Beckman*-Spektrophotometer DU bei 6250 Å gemessen.

Wir danken Herrn *Th. Fehr* für Mitarbeit bei den Versuchen und Herrn Dr. *C. Calmon*, *Permutit Comp.*, New York, N. Y., für das Spezialharz *Permutit H-70*. — Diese Arbeit wurde durch Mittel aus dem *Weinbaufonds des Eidg. Volkswirtschaftsdepartements* ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

SUMMARY.

Cross-linked polymethacrylic acid resins are treated with thionyl chloride. Acid chloride and acid anhydride groups are thereby introduced into the resins. The carboxyl groups of resins of lower exchange capacity (with larger distances between neighbouring carboxyl groups) are transformed to a higher extent into acid chloride groups.

Resins pretreated with thionyl chloride are reacted with hydroxylamine. Bifunctional cation exchangers with carboxylic and hydroxamic acid groups are obtained. As shown by measurements of ion exchange equilibria between heavy metal and H⁺ ions, these resins are highly selective for Fe³⁺, but little selective for Cu²⁺ and Zn²⁺ ions.

Agrikulturehemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁷⁾ Mit Ferron nach *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, Weinheim 1952, S. 111.

214. Ionisationskonstanten substituierter N,N-Dimethylaniline in Wasser und in Wasser-Dioxan-Mischungen bei 20°

von **A. V. Willi.**

(13. IX. 57.)

Die Wirkung eines Substituenten auf chemische Gleichgewichte oder Reaktionsgeschwindigkeiten aromatischer Verbindungen lässt sich heute mit Hilfe empirischer Regeln¹⁾²⁾³⁾ von sehr grossem Gültigkeitsbereich oft ziemlich genau abschätzen. Doch ist es immer noch nicht möglich, auch nur halbquantitative Aussagen darüber zu ma-

¹⁾ *L. P. Hammett*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 96 (1937); *H. H. Jaffé*, *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953).

²⁾ *R. W. Taft jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3126 (1952); **75**, 4231, 4538 (1953).

³⁾ *H. C. Brown & Y. Okamoto*, *J. Amer. chem. Soc.* **79** 1913 (1957).

chen, in welchem Ausmasse die Wirkung eines Substituenten durch das elektrische Feld seines Dipols (bzw. seiner Ladung) bedingt ist und wie weit sie durch seinen Einfluss auf die Elektronendichteverteilung im aromatischen System zustandekommt.

Der Einfluss eines Substituenten auf die Acidität einer Säure ist vom Lösungsmittel abhängig. Bei substituierten Benzoessäuren wurde ein linearer Zusammenhang zwischen $\log(K/K_0)$ und dem reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels gefunden⁴⁾. (Der Index 0 bezeichnet die Aciditätskonstante der unsubstituierten Verbindung.) Proportionalität zu $1/D$ ist zu erwarten, wenn der Substituenteneffekt elektrostatisch bedingt ist.

Die pK-Werte von substituierten Anilinen wurden von *James & Knox* in Wasser-Dioxan-Mischungen⁵⁾ und von *Kilpatrick & Arenberg*⁶⁾ in Wasser, Methanol und Äthanol bestimmt. Beide Arbeitsgruppen fanden, dass bei diesen Substanzen keine lineare Abhängigkeit der Logarithmen der relativen Ionisationskonstanten (K/K_0) von $1/D$ besteht. Die entsprechenden Kurven steigen mit zunehmendem $1/D$ immer weniger steil an, um schliesslich praktisch horizontal zu verlaufen. Offenbar sind dann Abweichungen vom linearen Verhalten zu erwarten, wenn der Substituenteneffekt besonders stark ist, unabhängig davon, ob reine Lösungsmittel oder Lösungsmittelmischungen verwendet werden. Die Daten von *Kilpatrick & Arenberg* und diejenigen von *James & Knox* zeigen nämlich im wesentlichen den gleichen Gang mit $1/D$.

Die Basenstärke von N,N-Dimethylanilin wird noch stärker von Substituenten beeinflusst als diejenige von Anilin, obwohl man in beiden Reihen bei gleichen Substituenten den gleichen Feldeffekt erwarten müsste. Die pK-Werte von substituierten N,N-Dimethylanilinen in einigen Lösungsmitteln verschiedener Dielektrizitätskonstanten erschienen uns daher der näheren Untersuchung wert. Als Lösungsmittel wählten wir Wasser, 20-proz. wässer. Dioxan und 45-proz. wässer. Dioxan, weil dann noch keine Störungen durch Ionenpaar-Bildung zu erwarten sind, und vor allem, weil für diese Lösungsmittel die von *Harned* und Mitarbeitern⁷⁾ bestimmten Aciditätskonstanten der Essigsäure als Bezugsgrössen zur Verfügung stehen.

Die Anlagerung eines Protons an eine Anilin-Base bewirkt Verschiebung der UV.-Banden nach kürzeren Wellen und starkes Absinken der Extinktionen. So bestehen grosse Unterschiede in der Lichtabsorption der freien Basen B und ihrer korrespondierenden Säuren BH^+ . Diese ermöglichen die Bestimmung der Neutralisations-

⁴⁾ *W. F. K. Wynne-Jones*, Proc. Royal Soc. **140**, 440 (1933); *L. J. Minnick & M. Kilpatrick*, J. phys. and Coll. Chemistry **43**, 259 (1939).

⁵⁾ *J. C. James & J. G. Knox*, Trans. Faraday Soc. **46**, 254 (1950).

⁶⁾ *M. Kilpatrick & C. A. Arenberg*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3812 (1953).

⁷⁾ *H. S. Harned & B. B. Owen*, The physical chemistry of electrolytic solutions, 2nd ed., New York 1950, S. 581.

verhältnisse $[B]/[BH^+]$ in Gleichgewichtsmischungen mit Hilfe der spektrophotometrischen Methode, die sehr genaue Resultate zu liefern vermag. Zur Festlegung der pH-Werte in den zu messenden Lösungen sind Acetattuffer oder verdünnte HCl-Lösungen anwendbar.

Der „wahre Neutralisationsgrad“ g gibt den Anteil an, zu welchem die Säure BH^+ in der Gleichgewichtsmischung neutralisiert ist. Er bedeutet also das Verhältnis der Konzentration der freien Base B zur eingesetzten stöchiometrischen Gesamtkonzentration c_B des betreffenden Dimethylanilin-Derivates:

$$g = [B]/c_B = [B]/([B] + [BH^+]). \quad (1)$$

Man erhält g aus den optischen Messungen unter Anwendung der Formel:

$$g = (\varepsilon - \varepsilon_{BH})/(\varepsilon_B - \varepsilon_{BH}). \quad (2)$$

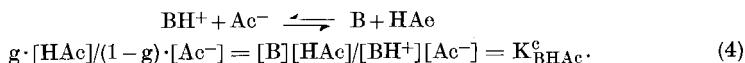
Darin sind ε_{BH} und ε_B die Extinktionskoeffizienten der durch die Indices bezeichneten Partikeln, ε ist der bei der gleichen Wellenlänge in einer Gleichgewichtsmischung gefundene scheinbare Extinktionskoeffizient, bezogen auf c_B .

In den salzsauren Lösungen bekannter H^+ -Konzentration ergibt sich dann die Aciditätskonstante von BH^+ aus:

$$[H^+] \cdot g/(1-g) = [H^+][B]/[BH^+] = K_{BH}^c. \quad (3)$$

Derartige Messungen lassen sich bei fast allen hier untersuchten Substanzen bei Ionenstärken $\mu \leq 2 \cdot 10^{-2}$ durchführen^{7a}). Dann wirkt nach unseren Resultaten auf das Gleichgewicht (3) kein merklicher Salzeffekt mehr ein, da offenbar die Aktivitätskoeffizienten für H^+ und für BH^+ sich unter diesen Bedingungen gegenseitig wegheben. Man darf also $K_{BH}^c = K_{BH}^0$, der Konstante für die Ionenstärke $\mu = 0$, setzen.

In den Acetatpuffern werden die Konstanten für das folgende Gleichgewicht bestimmt:



K_{BHAc}^c wird stark von der Ionenstärke der Lösung abhängig sein, denn in Gleichung (4) stehen im Zähler die Konzentrationen ungeladener Teilchen und im Nenner das Produkt der Konzentrationen zweier Ionen. Für den Aktivitätskoeffizienten eines einfach geladenen Ions kann man ansetzen⁸):

$$\log f_{\pm} = -A \sqrt{\mu} + b\mu. \quad (5)$$

Darin bedeutet A die Konstante der Debye-Hückel-Gleichung:

$$A = \frac{0,434 \text{ e}^3}{DkT} \times \sqrt{\frac{2N\pi}{1000 DkT}}.$$

b ist eine empirische Konstante für die spezifische Ionenwechselwirkung.

^{7a}) Methoden zur Bestimmung von thermodynamischen pK-Werten mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen siehe auch bei *R. G. Bates & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **37**, 1069 (1954). Dort sind das Puffersystem und das im UV. absorbierende Säure-Base-Paar vom gleichen Ladungstyp.

⁸) Ref. 7), S. 305 und 387. – *R. A. Robinson & R. H. Stokes*, *Electrolyte solutions*, London 1955, S. 228f.

Für die „thermodynamische“, bei $\mu = 0$ gültige Konstante K_{BHAc}^0 gilt:

$$\log K_{\text{BHAc}}^0 = \log K_{\text{BHAc}}^c - 2 \log f_{\pm} = \log K_{\text{BHAc}}^c + 2 A\sqrt{\mu} - (b_1 + b_2)\mu.$$

Zur Bestimmung von K_{BHAc}^0 geht man so vor, dass man bei verschiedenen Ionenstärken – z. B. bei $\mu = 5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-2}$ -n. – den Wert für $\log K'_{\text{BHAc}}$ ermittelt, welcher folgendermassen definiert ist:

$$\log K'_{\text{BHAc}} = \log K_{\text{BHAc}}^c + 2 A\sqrt{\mu} = \log K_{\text{BHAc}}^0 + \beta\mu. \quad (6)$$

Durch graphische Extrapolation von $\log K'_{\text{BHAc}}$ als lineare Funktion von μ auf $\mu = 0$ erhält man $\log K_{\text{BHAc}}^0$. Das Prinzip dieser Extrapolationsmethode ist von *Harned* und Mitarbeitern⁹⁾ zur Bestimmung thermodynamischer Ionisationskonstanten aus EMK-Messungen mehrfach angewandt worden. Durch Multiplikation von Gleichung (4) mit dem Ausdruck für die Aciditätskonstante der Essigsäure (und darauffolgenden Übergang auf $\mu = 0$) ergibt sich:

$$K_{\text{BHAc}}^0 \cdot K_{\text{HAc}}^0 = (\text{H}^+)(\text{B})/(\text{BH}^+) = K_{\text{BH}}^0. \quad (7)$$

Auf diese Weise gelangt man zu den gesuchten Ionisationskonstanten der Dimethylaniline, sofern Werte für die thermodynamischen Ionisationskonstanten der Essigsäure in den hier angewandten Lösungsmitteln bekannt sind. Diese sind vor längerer Zeit von *Harned* und Mitarbeitern⁷⁾ durch potentiometrische Präzisionsmessungen an der Wasserstoffelektrode bestimmt worden.

Durchführung der Messungen: Die Extinktionen der frisch bereiteten Lösungen (Verwendung von frisch dest., peroxyd-freiem Dioxan für Lösungsmittel-Mischungen) wurden in einem *Zeiss*-Spektrophotometer PMQ II bei 5 bis 7 geeigneten Wellenlängen gemessen. Die Lösungen waren vorher durch Einstellen in einen Thermostaten auf 20° gebracht worden. Das doppelwandige Küvettengehäuse des Spektrophotometers war mit einer Vorrichtung zum Durchleiten von Wasser aus einem Umlauf-Thermostaten versehen. So konnten die Lösungen während der Messung auf $20^\circ \pm 1^\circ$ gehalten werden.

Die Lösungen zur Bestimmung von ϵ_{B} enthielten $3 \cdot 10^{-3}$ -n. NaOH, diejenigen zur Messung von ϵ_{BH} enthielten 0,02-n. oder 0,05-n. HCl. Meist wurden bei der Bereitung der alkalischen, der sauren und der verschiedenen Pufferlösungen gleiche Volumina von der gleichen Stammlösung der Substanz abpipettiert. So konnten Fehlermöglichkeiten durch nicht genau reproduzierte Konzentrationen sowie durch zufällige optische Verunreinigungen auf ein Minimum reduziert werden. Ausserdem durfte man dann in Gleichung (2) direkt die Extinktionen $E (= \log I_0/I)$ an Stelle der Extinktionskoeffizienten einsetzen.

Die Tab. 1 gibt 2 Beispiele zur Ermittlung von g . Tab. 1, unterer Teil, enthält einen Fall, in dem ein sehr kleiner g -Wert bestimmt werden musste. Das liess sich durch Erhöhung von c_{B} ermöglichen. Nur E_{B} wurde bei kleinerer Konzentration bestimmt und dann umgerechnet. E_{BH} musste für die bei hohem c_{B} in 0,02-n. HCl immer noch vorhandene, durch kleine Mengen B verursachte Extinktion korrigiert werden. Das geschah unter Benutzung der Werte für E_{B} , $[\text{H}^+]$ und der zu erwartenden Konstanten K_{BH} (*Hammett*-Regel). Die Korrekturen sind klein und daher nur von der Grössenordnung von K_{BH} abhängig.

⁹⁾ Ref. 7), S. 480f.

Tabelle 1.

Ermittlung von g für N,N -Dimethylanilin und p -Chlor- N,N -dimethylanilin. $d = 5$ cm.

Substanz (Lösung)	λ	E_{BH}	E_B	E	g	\bar{g} Mittel
$(CH_3)_2N-C_6H_5$ in 20-proz. Dioxan, $c_B = 1,20 \cdot 10^{-4}$ -m. Acetatpuffer $c_{HAc} = 4 \cdot 10^{-2}$ -m. $c_{NaAc} = 1 \cdot 10^{-2}$ -m.	270 $m\mu$	0,004	1,387	0,470	0,337	0,339
	275 $m\mu$	2	0,958	323	336	
	280 $m\mu$	0	831	281	338	
	285 $m\mu$	0	806	273	339	
	290 $m\mu$	0	770	262	340	
	295 $m\mu$	0	706	240	340	
	300 $m\mu$	0	614	210	342	
$(CH_3)_2N-C_6H_4-Cl(p)$ in Wasser, $c_B = 7,32 \cdot 10^{-4}$ -m. $c_{HCl} = 2,98 \cdot 10^{-3}$ -m.	280 $m\mu$	0,028	7,840	0,127	0,0127	0,0127
	285 $m\mu$	12	5,845	087	128	
	290 $m\mu$	12	5,240	77	124	
	295 $m\mu$	10	5,060	74	127	
	300 $m\mu$	8	4,775	70	130	
	305 $m\mu$	9	4,290	64	128	
	310 $m\mu$	9	3,660	59	(137)	

In Tab. 2 wird gezeigt, wie man in verdünnten HCl-Lösungen K_{BH} bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass zur Bildung von BH^+ ein Teil der eingesetzten Salzsäure (stöchiometr. Konzentration c_{HCl}) verbraucht wird. Die H^+ -Konzentration in der Lösung beträgt dann:

$$[H]^+ = c_{HCl} - [BH^+] = c_{HCl} - (1-g) \cdot c_B. \quad (8)$$

Tabelle 2.

m -Chlor- N,N -dimethylanilin in Wasser. $c_B = 2,86 \cdot 10^{-4}$ -m., $d = 5$ cm.

c_{HCl}	g	$1-g$	$[H^+]$	K_{BH}^c
$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,0307	0,969	$4,72 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$
$4,00 \cdot 10^{-3}$	0,0395	0,960	$3,72 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
$3,00 \cdot 10^{-3}$	0,0511	0,949	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$
$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,0778	0,922	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$
$1,49 \cdot 10^{-3}$	0,1047	0,895	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$
$9,92 \cdot 10^{-4}$	0,159	0,841	$7,52 \cdot 10^{-4}$	$(1,42) \cdot 10^{-4}$
$7,89 \cdot 10^{-4}$	0,208	0,792	$5,63 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$
			Mittel	$1,48 \cdot 10^{-4}$

Beim sehr schwach basischen p -Nitro- N,N -dimethylanilin mussten die Messungen im Bereich von $c_{HCl} = 0,03-0,1$ -n. durchgeführt werden. Die experimentellen K_{BH}^c waren dann etwas von der Ionenstärke abhängig. Sie liessen sich aber ohne Schwierigkeiten auf $\mu = 0$ linear extrapolieren (s. Fig. 1).

Tab. 3 und Fig. 2 demonstrieren das Verfahren zur Ermittlung von K_{BHAc}^0 mit Hilfe der Gleichung (6). Hier sind an den Essigsäure- und Acetat-Konzentrationen Korrekturen anzubringen, die dem Verbrauch von Essigsäure und der Bildung von Acetat bei der Protonen-Anlagerung an die Dimethylanilin-Base Rechnung tragen:

$$[HAc] = c_{HAc} - (1-g) \cdot c_B; \quad (9a)$$

$$[Ac^-] = c_{NaAc} + (1-g) \cdot c_B. \quad (9b)$$

Ferner sei darauf hingewiesen, dass auch für μ der Wert eingesetzt werden muss, der sich aus $[\text{Ac}^-]$ und nicht aus c_{NaAc} ergibt.

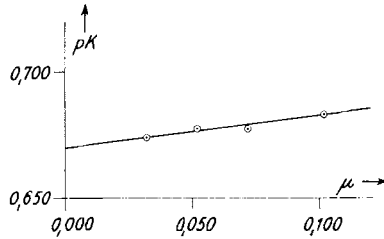


Fig. 1.

$\text{pK}_{\text{BH}}^{\text{c}}$ von p-Nitro-N,N-dimethylanilin als Funktion der Ionenstärke μ .
Extrapolation auf $\mu = 0$.

Zur Berechnung der *Debye-Hückel*-Terme in Gleichung (6) dienten die folgenden A-Werte: 0,502 für Wasser, 0,734 für 20-proz. Dioxan und 1,453 für 45-proz. Dioxan¹⁰).

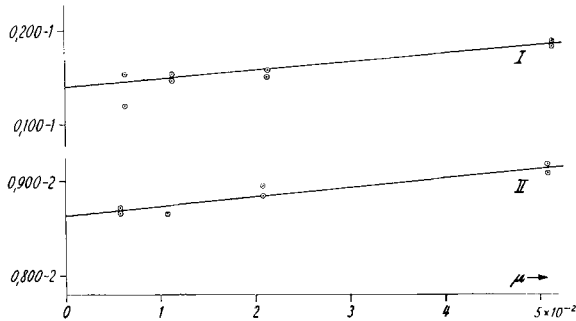


Fig. 2.

$\log K'_{\text{BHAc}}$ für N,N-Dimethyl-p-toluidin (I) und N,N-Dimethyl-p-anisidin (II) in wässrigen Acetatpuffern in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ . Extrapolation auf $\mu = 0$.

Tabelle 3.

N,N-Dimethyl-p-anisidin in 45-proz. Dioxan. $c_{\text{B}} = 5,02 \cdot 10^{-4}$ -m.
0,001-n. NaCl, Acetatpuffer. $d = 1$ cm.

c_{HAc}	c_{NaAc}	g	1 - g	[HAc]	[Ac ⁻]	$\log K'_{\text{BA}}^{\text{c}}$	$2 A \sqrt{\mu}$	$\log K'_{\text{BA}}$
0,1000	0,0500	0,699	0,301	$9,98 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-2}$	0,664	0,657	1,321
0,0400	0,0200	0,762	0,238	$3,99 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	0,803	0,421	1,224
0,0200	0,0100	0,798	0,202	$1,99 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,891	0,305	1,196
0,0100	0,0050	0,824	0,176	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$5,09 \cdot 10^{-3}$	0,960	0,227	1,187
0,200	0,0500	0,539	0,461	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$5,02 \cdot 10^{-2}$	0,668	0,657	1,325
0,0800	0,0200	0,625	0,375	$7,98 \cdot 10^{-2}$	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,818	0,423	1,241
0,0400	0,0100	0,660	0,340	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,881	0,307	1,188
0,0200	0,0050	0,699	0,301	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$5,15 \cdot 10^{-3}$	0,952	0,228	1,180

¹⁰) Ref. 7), S. 119 und 544.

Zur Bestimmung der Ionisationskonstanten von N,N,N'N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin ist die spektroskopische Methode wenig geeignet, da diese Substanz sehr oxydationsempfindlich ist und sich dabei verfärbt. Jedoch lässt sich die früher beschriebene¹¹⁾ potentiometrische Titrationsmethode an der Glaselektrode bei konstanter Ionenstärke mit Erfolg anwenden, wenn man die Lösung unter Stickstoff hält. (Die AgCl-Elektrode darf nicht mit dem Tetramethylphenylendiamin in Berührung kommen. Sie befindet sich in einer Lösung, die nur KCl der gleichen Ionenstärke enthält, die die Titrationslösung besitzt.) Tab. 4 gibt die bei 3 Ionenstärken (KCl-Zugabe) erhaltenen Resultate wieder:

Tabelle 4.

pK-Werte von N,N,N'N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin bei 20°.

μ	Wasser		20-proz. Dioxan	
	pK _{BH₂}	pK _{BH}	pK _{BH₂}	pK _{BH}
0,03-n.	2,35	6,36	(1,74)	6,30
0,05-n.	2,375	6,38	(1,82)	6,31
0,10-n.	2,47	6,40	(1,98)	6,37
Extrapol. $\mu = 0$	(2,29)	6,35	(1,64)	6,26

Beim Auftragen der pK-Werte als Funktionen von μ erhält man in allen 4 Reihen Geraden. Die Resultate der Extrapolationen auf $\mu = 0$ sind in die letzte Zeile der Tab. 4 eingetragen.

Die durch Extrapolation der pK_{BH₂}⁰ erhaltenen Werte entsprechen nicht den thermodynamischen Ionisationskonstanten. Zur Berechnung dieser Grössen ist die 2. Näherung der *Debye-Hückel*-Theorie⁸⁾ anzuwenden:

$$\text{pK}_{\text{BH}_2}^0 = \text{pK}_{\text{BH}_2}^c - \frac{2A\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}$$

In wässriger Lösung werden bei den 3 verschiedenen Ionenstärken die Resultate 2,20, 2,19 und 2,23 erhalten. Unter schwächerer Berücksichtigung des Wertes bei der höchsten Ionenstärke ist also:

$$\text{pK}_{\text{BH}_2}^0 = 2,20 \text{ (in Wasser).}$$

Die Resultate für pK_{BH₂} in 20-proz. Dioxan liegen an der unteren Grenze der mit Hilfe dieser potentiometrischen Methode bestimmbaren pK-Werte und sind daher nicht sicher. Wir haben sie nicht weiter ausgewertet.

Resultate.

Tab. 5 fasst die Ergebnisse aller Messreihen zusammen. Aus den in Acetatpuffern erhaltenen K_{BHAc}⁰ sind die Ionisationskonstanten der

¹¹⁾ G. Schwarzenbach, A. Willi & R. O. Bach, Helv. **30**, 1303 (1947).

Dimethylaniline, K_{BH}^0 , berechnet. Die von *Harned*⁷⁾ angegebenen Aciditätskonstanten der Essigsäure beziehen sich auf die Molalitätskala (Mole/kg), durch Multiplikation mit der Dichte des Lösungsmittels erhält man aus ihnen die auf die Molaritätsskala (Mole/l) bezogenen Werte. Die letzteren haben wir für die Berechnung von K_{BH}^0 benutzt. Sie betragen $1,750 \cdot 10^{-5}$ für Wasser, $5,17 \cdot 10^{-6}$ für 20-proz. Dioxan und $5,135 \cdot 10^{-7}$ für 45-proz. Dioxan.

Tabelle 5^{11a)}.

Ionisationskonstanten von substituierten N,N-Dimethylanilinen bei $\mu = 0$ und 20°.

Substituent	K_{BHAc}^0 (Acetatpuffer)	K_{BH}^0 (Acetatpuffer)	K_{BH}^0 (verd. HCl)	$\log K_{rel}$
a) in Wasser				
H	0,379	$6,63 \cdot 10^{-6}$		0,000
p-Me	0,138	$2,42 \cdot 10^{-6}$		-0,433
	0,141	$2,47 \cdot 10^{-6}$		
p-MeO	0,0729	$1,28 \cdot 10^{-6}$		-0,715
p-Cl	2,30	$4,03 \cdot 10^{-5}$	$4,13 \cdot 10^{-5}$	+0,789
p-Br	2,98	$5,22 \cdot 10^{-5}$		+0,897
m-Cl	8,53	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	+1,349
	8,13	$1,42 \cdot 10^{-4}$		
m-NO ₂			$2,22 \cdot 10^{-3}$	+2,525
p-NO ₂			$2,14 \cdot 10^{-1}$	+4,509
p-NMe ₂		$8,9 \cdot 10^{-7*})$		-0,87
p-NMe ₂ H ⁺		$3,16 \cdot 10^{-3*})$		+2,68
b) in 20-proz. Dioxan				
H	2,77	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$	0,000
p-MeO	0,532	$2,75 \cdot 10^{-6}$		-0,728
	0,517	$2,67 \cdot 10^{-6}$		
p-Cl			$1,204 \cdot 10^{-4}$	+0,927
p-Br			$1,76 \cdot 10^{-4}$	+1,091
m-Cl			$4,71 \cdot 10^{-4}$	+1,519
m-NO ₂			$8,90 \cdot 10^{-3}$	+2,796
p-NMe ₂			$1,10 \cdot 10^{-6*})$	-1,11
c) in 45-proz. Dioxan				
H			$6,62 \cdot 10^{-5}$	0,000
p-Me	40,5	$2,08 \cdot 10^{-5}$		-0,503
p-MeO	13,4	$6,88 \cdot 10^{-6}$	$7,04 \cdot 10^{-6}$	-0,978
p-Cl			$7,50 \cdot 10^{-4}$	+1,054
m-Cl			$3,37 \cdot 10^{-3}$	+1,707
m-NO ₂			$6,24 \cdot 10^{-2}$	+2,974
*) Die Werte sind bereits durch Anwendung der statistischen Faktoren 2 bzw. 1/2 korrigiert.				

^{11a)} Wir danken Herrn Dr. *W. Simon*, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH. in Zürich, für die Messung der folgenden pK-Werte in 80-proz. Methylcellosolve: N,N-Dimethylanilin: 3,41; N,N-Dimethyl-p-toluidin: 3,97; N,N-Dimethyl-p-anisidin: 4,44.

Als zusätzliche Kontrolle ist in jedem Lösungsmittel mindestens eine Konstante sowohl in Acetatpuffern als auch in verdünnten HCl-Lösungen gemessen worden. Die Übereinstimmung der unabhängig voneinander erhaltenen Werte ist jeweils sehr gut, wodurch die Anwendbarkeit der Acetatpuffer-Methode und damit auch die *Harned*-schen Werte für K_{HAc}^0 bestätigt werden. Die schwächer basischen Substanzen sind nur in verdünnten HCl-Lösungen gemessen worden. Was die Genauigkeit der Resultate anbetrifft, so schätzen wir sie auf $\pm 0,010$ pK-Einheiten. Innerhalb dieser Grenzen sind sie reproduzierbar – unabhängig von der Methode. Die Werte für N,N-Dimethyl-p-anisidin und N,N-Dimethyl-p-toluidin sind etwas weniger genau, weil bei diesen Substanzen – insbesondere in Gegenwart von Dioxan – schon eine Neigung zur Oxydation vorhanden ist, die zu hohe Extinktionen verursachen kann. Doch sollte der Fehler keinesfalls 0,05 pK-Einheiten erreichen oder gar überschreiten. Die an der Glaselektrode gemessenen Konstanten haben allgemein einen durch die Methode bedingten grösseren Fehler als die spektroskopisch gemessenen Werte. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Unsicherheit der Extrapolation schätzen wir diesen auf $\pm 0,03$ pK-Einheiten für $\text{p}K_{\text{BH}}^0$ und auf $\pm 0,60$ Einheiten für $\text{p}K_{\text{BH}_2}^0$.

$\log K_{\text{rel}}$ in der letzten Spalte von Tab. 5 ist der Logarithmus der relativen Ionisationskonstante bezogen auf N,N-Dimethylanilin im gleichen Lösungsmittel:

$$\log K_{\text{rel}} = \log (K_{\text{BH}}^0 / K_{\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{H}}^0)$$

Diskussion.

Alle gemessenen Substanzen werden beim Übergang von Wasser zu Wasser-Dioxan schwächer basisch. Das lässt sich dadurch erklären, dass das Ion BH^+ im Vergleich zum Proton dann weniger gut solvatisiert wird. Die *Hammett*-Beziehung ist in allen 3 Lösungsmitteln sehr gut erfüllt (Fig. 3), nur die Punkte für p-Me und p-MeO weichen ab. (In wässriger Lösung betragen diese Abweichungen 0,17 bzw. 0,24 pK-Einheiten; sie überschreiten also den experimentellen Fehler beträchtlich.) Die ρ -Werte (bei Nichtberücksichtigung von p-Me, p-MeO und p-NMe₂) betragen + 3,54 in Wasser, + 3,89 in 20-proz. Dioxan und + 4,17 in 45-proz. Dioxan. Die Beeinflussbarkeit durch Substituenten ist also hier grösser als beim Anilin ($\rho = + 2,77$ in Wasser¹⁾) und doppelt so gross wie beim Benzolsulfonanilid¹²⁾. Der Substituenteneffekt nimmt mit steigendem Dioxan-Gehalt des Lösungsmittels noch zu.

Für die p-NMe₂-Gruppe ergibt sich aus unseren Messungen mit Hilfe der oben erwähnten ρ -Werte $\sigma = - 0,246$ in Wasser und $\sigma = - 0,285$ in 20-proz. Dioxan. Diese Zahlen liegen dem von *Hammett*¹⁾ angegebenen σ -Wert ($- 0,205$) näher als demjenigen aus der Tab. von

¹²⁾ A. V. Willi, Helv. **39**, 46 (1956).

Jaffe¹⁾ ($-0,600$). Offenbar sind für $p\text{-NMe}_2$ ebenso wie für $p\text{-NH}_2$ ¹³⁾ 2 verschiedene σ -Werte anzuwenden, je nachdem ob dieser Substituent auf eine Elektronendonator- oder Elektronenacceptor-Gruppe einwirkt.

Für den Substituenten NMe_2H^+ ist bisher noch kein σ -Wert angegeben worden. Wir erhalten aus unseren Daten $\sigma = +0,76$ in Wasser bei $\mu = 0$.

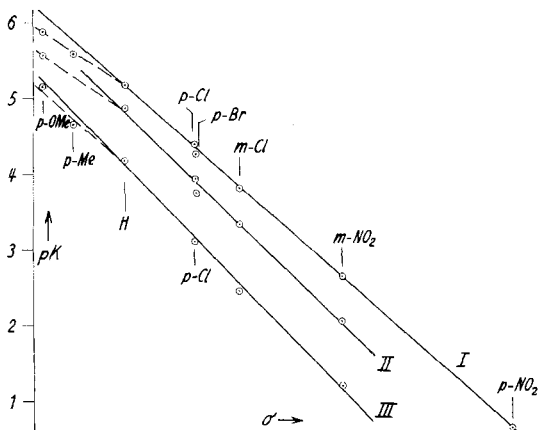


Fig. 3.

pK_{BH}^0 von substituierten N,N-Dimethylanilinen in Abhängigkeit von den Hammett'schen σ -Werten. I in Wasser, II in 20-proz. Dioxan, III in 45-proz. Dioxan.

In Fig. 4 ist für jeden Substituenten $\log K_{\text{rel}}$ gegen den reziproken Wert der Dielektrizitätskonstanten aufgetragen. Es werden auch hier keine geraden Linien erhalten, sondern die Anstiege mit $1/D$ nehmen bei wachsendem $1/D$ ab, in ähnlicher Weise, wie das bei den substituierten Anilinen⁵⁾⁶⁾ beobachtet worden ist. Allerdings verlaufen die Kurven bei den Halogen- und Nitro-substituierten N,N-Dimethylanilinen deutlich steiler als bei den entsprechend substituierten Anilinen. Die Abweichungen vom linearen Verlauf sollten eigentlich deshalb nicht überraschen, weil man ja im Grunde $\log K_{\text{rel}}$ als Funktion des reziproken Wertes der effektiven Dielektrizitätskonstanten D_e auftragen müsste. $1/D_e$ muss nicht notwendigerweise proportional $1/D$ sein.

Unter der Annahme, dass die elektronischen (induktiven und mesomeren) Substituenteneffekte nicht oder nur sehr wenig vom Lösungsmittel abhängig sind, kann man die beobachteten Änderungen von $\log K_{\text{rel}}$ mit $1/D$ als Mass für die elektrostatischen Feldeffekte betrachten. Dann bedeuten die stärkeren Anstiege der Kurven für $\log K_{\text{rel}}$ als Funktion von $1/D$ bei den Dimethylanilinen, dass dort die Feldeffekte grösser sind als bei den Anilinen. Am Anwachsen des

¹³⁾ A. V. Willi & Walter Meier, Helv. **39**, 318 (1956).

Hammett'schen ρ -Wertes beim Übergang vom Anilin zum Dimethylanilin sind also auch verstärkte Feldeffekte beteiligt.

Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden¹⁴⁾, dass bei gleichem Substituenten immer dann der gleiche Feldeffekt zu erwarten ist, wenn Abstand und Orientierung des Dipols zum angelagerten Proton sowie die Form der dazwischenliegenden Molekel gleich bleiben.

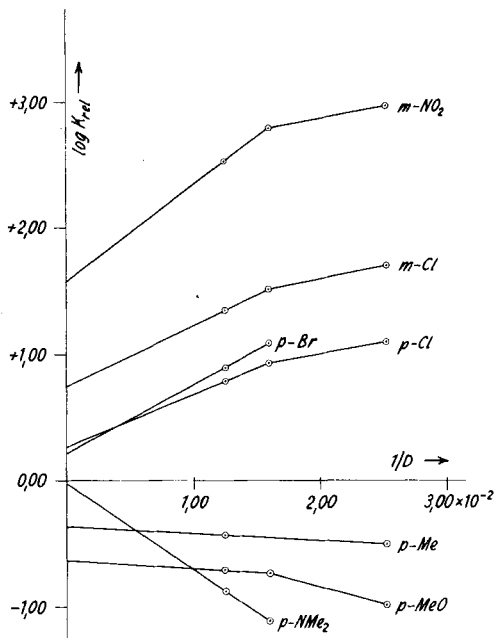


Fig. 4.

Logarithmen der relativen Ionisationskonstanten von subst. N,N-Dimethylanilinen (bezogen auf N,N-Dimethylanilin) in Abhängigkeit vom reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels.

Das geht direkt aus den Gesetzen der Elektrostatik hervor. So erscheint es zunächst schwer verständlich, dass in N,N-Dimethylanilinen stärkere Feldeffekte vorkommen sollen als in Anilinen. Die Erklärung dafür findet man bei Betrachtung der Dipolmomente. Mit Halogen, CN oder NO₂ substituierte Phenole, Aniline und N,N-Dimethylaniline besitzen Dipolmomente, die grösser sind als die Vektorsummen der Gruppenmomente¹⁵⁾. Das Zusammenwirken von Elektrendonor- und Acceptor-Gruppen hat in den aromatischen Ringen zusätzliche Polarisationen erzeugt, die in den experimentell feststellbaren Inkrementen der Dipolmomente (Wechselwirkungsmomente)

¹⁴⁾ G. Schwarzenbach & H. Egli, *Helv.* **17**, 1183 (1934); L. P. Hammett, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 96 (1937); J. D. Roberts & W. T. Moreland jr., *ibid.* **75**, 2167 (1953).

¹⁵⁾ R. J. B. Mardsen & L. E. Sutton, *J. chem. Soc.* **1936**, 599; J. W. Smith, *Electric dipole moments*, London 1955, S. 207 f.

zum Ausdruck kommen. Diese Wechselwirkungsmomente wachsen in der Reihenfolge subst. Phenol, subst. Anilin, subst. Dimethylanilin. Sie sind sowohl bei para- als auch bei meta-substituierten Verbindungen vorhanden¹⁶⁾. So muss man zumindest bei den positiv substituierten Anilinen und Dimethylanilinen damit rechnen, dass die Felder dieser Wechselwirkungsmomente zum gesamten elektrostatischen Effekt merklich beitragen. Folglich wird der Feldeffekt eines Substituenten beim Übergang vom Anilin- zum Dimethylanilin-Derivat ansteigen, da nach den Messungen von *Mardsen & Sutton*¹⁵⁾ das Wechselwirkungsmoment dabei grösser wird.

Zugleich wächst vermutlich auch der elektronische Effekt des Substituenten, denn das Ansteigen des Wechselwirkungsmomentes ist ja ebenfalls ein Anzeichen für die leichtere Beweglichkeit des Elektronensystems.

Bei p-Toluidin und N,N-Dimethyl-p-toluidin treten keine Wechselwirkungsmomente auf, der Feldeffekt des Substituenten sollte hier also konstant bleiben. Die Werte für den gesamten Substituenteneffekt betragen $\log K_{rel} = -0,50^6)$ und $-0,43$, sie sind also wenig voneinander verschieden; im Dimethylanilin-Derivat tritt sogar die etwas schwächere Verschiebung des pK auf. Die Wirkung der p-Me-Gruppe im N,N-Dimethyl-p-toluidin entspricht also nicht dem hohen ρ -Wert für die mit Halogen und NO₂ substituierten N,N-Dimethylaniline. Auf diese Weise kann die Abweichung von der *Hammett'schen* Regel (Fig. 3) bei den mit p-Me und p-MeO substituierten Substanzen gedeutet werden.

Vorbereitung der Substanzen. Die meisten der untersuchten Verbindungen waren im Handel erhältlich. Die Substanzen (*Eastman*, BDH oder *Fluka*, *purum-* oder *puriss.-* Qualität) wurden von uns noch mindestens einmal umkristallisiert bzw. im Vakuum destilliert. p-Chlor-N,N-dimethylanilin, m-Chlor-N,N-dimethylanilin und N,N-Dimethyl-p-anisidin wurden von uns nach bekannten Methoden durch Umsatz der entsprechenden Aniline mit Dimethylsulfat oder der Anilin-hydrochloride mit Methanol im Einschussrohr hergestellt. Die Rohprodukte wurden durch mehrmalige Vakuumdestillation oder Kristallisation im Falle der zuletzt genannten Verbindung gereinigt. Von allen Substanzen wurden zur Kontrolle N-(und Cl-)Gehalte bestimmt. (Ausführung in unserem mikroanalytischen Labor, Leitung Dr. H. Lehner).

Bei allen spektroskopisch gemessenen Substanzen stimmten die in einer Pufferlösung bei verschiedenen Wellenlängen erhaltenen Neutralisationsgrade so gut untereinander überein, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist. Dadurch wurde die Abwesenheit von ebenfalls im UV. absorbierenden, basischen oder sauren Verunreinigungen sichergestellt (Monomethylaniline und Aniline).

Das Dioxan wurde zur Reinigung nach der Vorschrift von *Hess & Frahm*¹⁷⁾ zuerst mit Salzsäure, danach mit festem NaOH und schliesslich mit Natrium unter Stickstoff behandelt. Man destillierte zweimal über Natrium unter Verwendung einer guten Fraktionierkolonne. Es wurden nur solche Fraktionen verwendet, in denen keine im UV. absorbierenden Verunreinigungen mehr nachzuweisen waren.

¹⁶⁾ J. W. Smith & S. M. Walshaw, J. chem. Soc. **1957**, 3217.

¹⁷⁾ K. Hess & H. Frahm, Ber. deutsch. chem. Ges. **71**, 2627 (1938).

Der Autor dankt der Firma *Dr. A. Wander AG.* für die Ermöglichung der Durchführung und die Erlaubnis zur Veröffentlichung dieser Arbeit, sowie Herrn Professor *Dr. G. Schönholzer* und Herrn *Dr. H. Lehner* für ihr förderndes Interesse. Ferner dankt er Herrn *Dr. Rudolf Fischer* für viele kritische und anregende Diskussionen den theoretischen Teil dieser Arbeit betreffend. Vor allem aber sei die sorgfältige und exakte experimentelle Mitarbeit von Herrn *Gustav Andres* anerkannt.

SUMMARY.

Thermodynamic pK values have been determined by a spectrophotometric method for some substituted N,N-dimethylanilines in water, in 20% and in 45% aqueous dioxane at 20°. H⁺-concentrations of the solutions have been adjusted by means of diluted HCl or acetate buffers. In acetate buffers, the following equilibrium constants were determined at different ionic strengths:

$$[B][\text{HAc}]/[\text{BH}^+][\text{Ac}^-] = K.$$

The data were extrapolated to zero ionic strength under application of the *Debye-Hückel* limiting law with the aid of the formula:

$$\log K' = \log K + 2 A \sqrt{\mu} = \log K^0 + \beta \mu.$$

Ionisation constants for the acids BH⁺ at $\mu = 0$ were calculated from the K⁰ values, applying *Harned's* data for the thermodynamic acidity constants of acetic acid in water and in water-dioxane mixtures.

pK values for N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine have been measured by potentiometric titration.

$\rho = 3.54$ is found from the plot of the pK's in aqueous solutions versus *Hammett's* σ values, which is larger than the ρ value for subst. anilines (2.77). Logarithms of relative ionisation constants (referring to N,N-dimethylaniline) are plotted versus 1/D. The slopes of these lines are steeper than those for the corresponding plots of subst. anilines. It is concluded that the field effects of the substituents must be stronger in the case of the substituted dimethylanilines. This is explained by the presence of strong interaction moments in addition to the substituent dipole moments.

Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG.*, Bern
(Leiter: Prof. Dr. G. Schönholzer).