

VI. [*Bis-2-(5-methyl-1,3-benzdithylium)*]-*trimethincyanin-perchlorat*. – a) Analog V aus 320 mg Toluoldithiol und 130 mg Glutaconsäure. Umkristallisieren durch Lösen in 15 ml Nitromethan in der Wärme und zugeben von 45 ml Eisessig. Metallgrün glänzende Nadelchen. Von ca. 265° ab Zers. Lösung in Eisessig grünstichig blau,  $\lambda_{\max}$  666  $\mu$ .

b) 280 mg II und 0,2 ml Orthoameisenester werden in 10 ml Eisessig 2 Min. zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird erst mit Eisessig, dann mit Äther ausgewaschen und wie unter a) umkristallisiert.

$C_{19}H_{15}O_4ClS_4$  (471,0) Ber. C 48,45 H 3,21 S 27,23% Gef. C 48,37 H 3,33 S 27,16%

### Zusammenfassung

Ausgehend von Toluoldithiol werden einige einfache 1,3-Benzdithyliumsalze (1,3-Dithiahydrindeniumsalze) sowie das Bis-5-methyl-1,3-benzdithylium-mono- und -trimethincyanin synthetisiert.

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

## 189. Zur Bestimmung der HAMMETT'schen Aciditäts-Funktion: Das System Methylisobutylketon/Schwefelsäure

von A. MÖRIKOFER, W. SIMON und E. HEILBRONNER

(10. VI. 59)

### Einleitung

Methylisobutylketon wird als Lösungsmittel beschrieben, das für die Ausführung von potentiometrischen Säure-Basen-Titrationsen in einem grossen Aciditätsbereiche<sup>1)</sup> günstige Eigenschaften aufweist. Deshalb sollte versucht werden, es für die Bestimmung von scheinbaren Dissoziationskonstanten einer Reihe kürzlich beschriebener Arylazoazulene<sup>2)</sup> heranzuziehen<sup>3)</sup>. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die HAMMETT'sche  $H_0$ -Säurefunktion<sup>4)5)</sup> für das System Methylisobutylketon (0,5 Gew.-Proz. Wasser)/Schwefelsäure ermittelt. Dabei soll vorderhand nicht auf die Frage eingegangen werden, inwieweit der Vergleich einer solchen in einem relativ aprotischen System bestimmten  $H_0$ -Skala mit anderen in wässrigen (bzw. amphiprotischen) Medien ermittelten Skalen sinnvoll ist<sup>6)7)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde an Hand dieses speziellen Beispiels ein Regressionsverfahren erprobt, das es ermöglicht, in einem Gange eine für den ganzen

1) D. B. BRUSS & G. E. A. WYLD, *Anal. Chemistry* **29**, 232 (1957).

2) F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444 (1958).

3) A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, im Druck.

4) a) L. P. HAMMETT & J. A. DEYRUP, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 2721 (1932); b) L. P. HAMMETT & J. A. DEYRUP, *ibid.* **55**, 1900 (1933); c) L. P. HAMMETT & J. A. DEYRUP, *ibid.* **54**, 4239 (1932); d) L. P. HAMMETT, A. DINGWALL & L. A. FLEXSER, *ibid.* **56**, 2010 (1934); e) L. P. HAMMETT & R. P. CHAPMAN, *ibid.* **56**, 1282 (1934); f) L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, Kap. IX, p. 251, New York (1940).

5) M. A. PAUL & F. A. LONG, *Chem. Reviews* **57**, 1 (1957), a) p. 9, b) p. 15.

6) R. G. BATES & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **38**, 699 (1955).

7) a) E. GRUNWALD & B. J. BERKOWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4939 (1951); b) B. GUTBEZAHL & E. GRUNWALD, *ibid.* **75**, 559, 565 (1953).

Aciditätsbereich gültige  $H_0$ -Funktion aufzustellen. Dieses Verfahren berücksichtigt gleichzeitig alle Messwerte aller verwendeten Indikatoren und weist somit gegenüber dem bisher üblichen schrittweisen Vorgehen, bei dem  $pK'$ - und  $H_0$ -Werte für die verschiedenen Indikatoren beginnend mit dem basischsten nacheinander berechnet werden, wesentliche Vorteile auf.

### Experimentelle Resultate

Die Bestimmung einer  $H_0$ -Skala stützt sich auf die Beziehung (1)

$$H_0 = pK'_{BH^{\oplus}} + \log (c_B/c_{BH^{\oplus}}), \quad (1)$$

in der  $c_B/c_{BH^{\oplus}}$  das spektroskopisch direkt messbare Verhältnis (2) der Konzentrationen der neutralen Indikatorbase B und der korrespondierenden Säure  $BH^{\oplus}$  darstellt.

$$c_B/c_{BH^{\oplus}} = (D - D_s)/(D_0 - D) \quad (2)$$

$D_0$  = Optische Dichte einer neutralen Indikatorlösung, in der nur die Form B vorliegt (bei der Wellenlänge  $\lambda$ ).

$D_s$  = Optische Dichte einer stark sauren Indikatorlösung, in der praktisch nur die korrespondierende Säure  $BH^{\oplus}$  vorliegt (bei der Wellenlänge  $\lambda$ ).

$D$  = Optische Dichte bei einer intermediären Säurekonzentration der Indikatorlösung, in der B und  $BH^{\oplus}$  in messbarer Konzentration nebeneinander vorliegen (Wellenlänge  $\lambda$ ).

In der Tab. 1 sind jene fünf Indikatorbasen angegeben, mit denen in der vorliegenden Arbeit die  $H_0$ -Skala für den Bereich der Konzentration  $c_A$  an Schwefelsäure in Methylisobutylketon von  $c_A = 5 \cdot 10^{-4}$ -m. bis  $c_A = 1$ -m. gemessen wurde.

Tabelle 1. *Indikatoren*

Indikator	$pK'_{BH^{\oplus}}$ in Wasser, «best values» <sup>8a)</sup>
o-Nitranilin <sup>8)</sup> ) . . . . .	-0,29
p-Nitranilin <sup>8)</sup> ) <sup>10)</sup> . . . . .	0,99
Phenylazodiphenylamin <sup>8)</sup> . . .	1,42
m-Nitroanilin <sup>11)</sup> . . . . .	2,50
p-Aminoazobenzol <sup>8)</sup> . . . . .	2,76

Bei der spektroskopischen Messung des Verhältnisses (2) ist die starke Abhängigkeit der optischen Dichte der Indikatorlösungen vom Wassergehalt des Methylisobutylketon/Schwefelsäure-Systems zu berücksichtigen. Wie die Fig. 1 zeigt, ist diese Abhängigkeit bei kleinem absolutem Wassergehalt besonders gross (vor allem für die Indikatorsäure  $BH^{\oplus}$ ), so dass bereits Spuren von Luftfeuchtigkeit genügen, um beträchtliche Fehler in den optischen Dichten hervorzurufen. Der Wassergehalt der Lösung ist deshalb bei solchen Messungen ein Parameter, der genau bekannt sein und auf einen bestimmten Wert eingestellt werden muss. Weil in Methylisobutylketon nur maximal 1,9 Proz. Wasser gelöst werden können<sup>12)</sup>, muss der Wassergehalt kleiner

<sup>8)</sup> L. P. HAMMETT & M. A. PAUL, J. Amer. chem. Soc. **56**, 827 (1934).

<sup>9)</sup> W. SIMON, G. NAVILLE, H. SULZER & E. HEILBRONNER, Helv. **39**, 1107 (1956).

<sup>10)</sup> E. HEILBRONNER & S. WEBER, Helv. **32**, 1513 (1949); M. A. PAUL, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3236 (1954).

<sup>11)</sup> E. A. BRAUDE & E. S. STERN, J. chem. Soc. **1948**, 1976; R. G. BATES & G. SCHWARZENBACH, Helv. **37**, 1069 (1954).

<sup>12)</sup> P. M. GINNINGS, D. PLOUK & E. CARTER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1923 (1940).

Tabelle 2. *Durchschnitte aus zwei Messwerten von  $\log \frac{c_B}{c_{BH^{\oplus}}}$  der fünf Indikatoren*

Indikator	Säurekonzentration $-\log c_A = x_1$	$\log \frac{c_B}{c_{BH^{\oplus}}}$ $= y_1$	$\lambda_{\max}$
o-Nitranilin ( $r = 1$ )	0,205	-1,063	405
	0,284	-0,732	405
	0,381	-0,416	405
	0,440	-0,218	404
	0,506	-0,012	404
	0,585	+0,198	404
	0,683	0,502	403
	0,803	0,873	403
	0,979	1,332	403
p-Nitranilin ( $r = 2$ )	0,682	-1,255	371
	0,779	-1,100	371
	1,205	-0,028	370
	1,333	0,294	368
	1,441	0,574	367
Phenylazo- diphenylamin ( $r = 3$ )	0,980	-1,046	415
	1,080	-0,744	414
	1,284	-0,301	414
	1,382	-0,095	413
	1,438	0,043	413
	1,500	0,176	412
	1,583	0,354	412
	1,806	0,768	412
m-Nitranilin ( $r = 4$ )	1,380	-1,137	376
	1,588	-0,699	376
	1,745	-0,411	377
	1,820	-0,294	378
	1,890	-0,176	378
	1,920	-0,108	379
	1,987	0,016	380
	2,112	0,229	380
	2,288	0,486	380
	2,588	0,927	380
p-Amino- azobenzol ( $r = 5$ )	1,682	-1,350	395
	1,983	-0,840	395
	2,284	-0,383	395
	2,439	-0,141	394
	2,585	0,054	392
	2,682	0,160	390
	2,983	0,510	390
	3,284	0,824	390

als etwa 1 Proz. gehalten werden, da ja durch die zuzufügende Schwefelsäure zusätzliche Mengen Wasser in das System gebracht werden. Für die vorliegende Arbeit wurden 0,5 Gew.-Proz. destilliertes Wasser zum mittels Molekelsieben<sup>13)</sup> gut getrockneten Methylisobutylketon zugefügt.

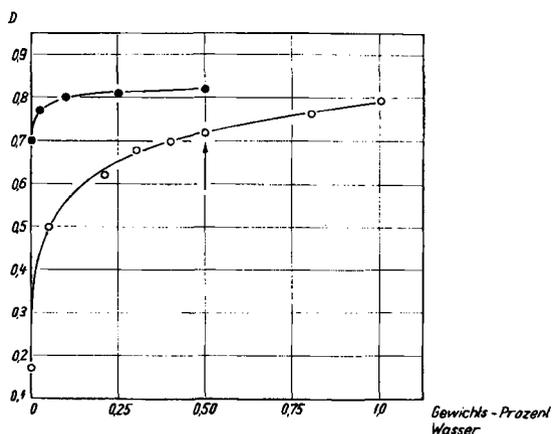


Fig. 1. Abhängigkeit der optischen Dichte der Indikatorlösungen vom Wassergehalt des Mediums Methylisobutylketon bzw. Methylisobutylketon/Schwefelsäure

Beispiel: m-Nitranilin

- = freie Base
- = korrespondierende Säure

(Der eingezeichnete Pfeil bezeichnet die in der Folge gewählte Wasserkonzentration von 0,50 Gew.-Proz.)

Von jedem der fünf in Tab. 1 angegebenen Indikatoren wurden Absorptionsspektren in neutraler Lösung und in einer Reihe von Lösungen abgestuften Schwefelsäuregehaltes aufgenommen, aus denen dann die Werte  $\log (c_B/c_{BH^+})$  berechnet wurden. Aus je zwei voneinander unabhängigen Messungen bei der gleichen Säurkonzentration (Standardabweichung = 0,02  $\log (c_B/c_{BH^+})$ -Einheiten) wurden für die weitere Auswertung die Durchschnitte ermittelt. Diese Durchschnittswerte finden sich zusammen mit dem negativen Logarithmus der molaren Schwefelsäure-Konzentration ( $x = -\log c_A$ ) und der Wellenlänge  $\lambda_{max}$ , bei denen die entsprechenden Messungen ausgeführt worden sind, in der Tab. 2 vereinigt. Die für jeden Indikator nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten quadratischen Regressions-Gleichungen sind in der Tab. 3 angegeben. In dieser Tab. bedeutet  $DQ_{um}$  die beste Schätzung für die Streuung um die Regression und  $\Phi$  den dazugehörigen Freiheitsgrad. Wie ersichtlich, ist nur für p-Nitroanilin der quadratische Anteil nicht gesichert (in Anbetracht der geringen Zahl der Freiheitsgrade).

Tabelle 3. Regressionsgleichungen der Indikatoren

Indikator	Regressionsgleichung	$DQ_{um}$	$\Phi$
o-Nitranilin	$Y = -1,7972 + 3,8589 x - 0,6870 x^2$	0,000696	6
p-Nitranilin	$Y = -2,5705 + 1,6283 x$	0,001035	2
Phenylazo-diphenylamin	$Y = -3,9163 + 3,3661 x - 0,4267 x^2$	0,000310	5
m-Nitranilin	$Y = -4,5476 + 2,8911 x - 0,3001 x^2$	0,000452	7
p-Aminoazobenzol	$Y = -5,1521 + 2,7207 x - 0,2749 x^2$	0,000188	5

<sup>13)</sup> R. M. BARRER, Quart. Reviews 3, 293 (1949); Amer. Reports chem. Soc. 41, 31 (1944); J. Chim. phys. 47, 82 (1950); Disc. Farad. Soc. 7, 135 (1949).

### Auswertung der Resultate

Dem üblichen schrittweisen Verfahren zur Berechnung von  $H_0$ -Funktionen haften verschiedene Mängel an, deren wesentlichste hier kurz angeführt seien:

1. Da sich die  $pK'$ -Werte derjenigen Indikatoren, mit denen die  $H_0$ -Funktionen sukzessive zu immer negativeren Werten von  $H_0$  extrapoliert wird, auf die  $pK'$ -Werte der bereits verwendeten basischeren Indikatoren stützen, gehen sämtliche Fehler dieser bereits vorliegenden  $pK'$ -Werte direkt in den nächsten zu bestimmenden Wert ein. Der Fehler, mit dem die so errechneten  $pK'$ -Werte behaftet sind, wächst demnach mit jedem einzelnen Schritt an, und dies bedingt, dass auch der Fehler im  $H_0$ -Wert, der jeder Säurekonzentration  $c_A$  zugeordnet ist, mit steigendem  $c_A$  zunimmt.

2. Die Streuung der gemessenen Grössen  $\log (c_B/c_{BH}^{\oplus})$  um die im wesentlichen eine Gerade darstellende Regression auf  $\log c_A$  ist deutlich heteroskedastisch, da sie vom Punkt  $\log (c_B/c_{BH}^{\oplus}) = 0$  aus mit wachsendem Absolutbetrag von  $\log (c_B/c_{BH}^{\oplus})$  stark zunimmt. Die Eichung eines der Indikatoren durch den ihm unmittelbar vorangehenden Indikator macht es nun notwendig, die beiden den betreffenden Indikatoren zugeordneten Regressionskurven in jenem Gebiet zur Überlappung zu bringen, in dem die Fehler besonders gross sind. Dies bringt mit sich, dass das Auflaufen des Fehlers in  $H_0$  mit wachsendem  $c_A$  noch weiter verstärkt wird.

3. Schliesslich können Unterschiede in den Steigungen der Regressionsfunktionen für  $\log (c_B/c_{BH}^{\oplus})$  auf  $\log c_A$  zu Knicken in der  $H_0$ -Skala führen, die als Artefakte zu gelten haben, da sie durch die im speziellen getroffene Wahl der Indikatoren und der Überlappungsintervalle bedingt sind und eigentlich ausgemittelt werden sollten.

Die Auswirkung all dieser Fehlerquellen auf die gesuchte Funktion  $H_0 = H_0 (-\log c_A)$  soll nun durch den Ansatz (3) ausgeglichen werden ( $x = -\log c_A$ ).

$$\begin{aligned} H_0 &= A - B \cdot \log c_A + C \cdot Z(-\log c_A), \\ &= A + B \cdot x + C \cdot Z(x). \end{aligned} \tag{3}$$

In diesem bedeutet  $Z(x)$  eine noch zu bestimmende Funktion, die die Abweichung der  $H_0$ -Werte von jener Geraden  $A + Bx$  für kleine Werte von  $x$  berücksichtigt, in die die  $H_0$ -Skala aus theoretischen Gründen bei sehr kleinen Säurekonzentrationen  $c_A$ , d. h. für grosse Werte  $x = -\log c_A$ , übergehen muss.

Setzt man die Relation (1) in (3) ein, so sieht man, dass die Messgrösse  $\log (c_B/c_{BH}^{\oplus})$  für jeden Indikator  $r$ , d. h. für jedes korrespondierende Säure-Basen-Paar  $B_r$  und  $BH_r^{\oplus}$ , wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned} \log (c_{B_r}/c_{BH_r^{\oplus}}) &= -pK'_{BH_r^{\oplus}} + A + B \cdot x + C \cdot Z(x), \\ &= h'_r + A + B \cdot x + C \cdot Z(x), \end{aligned} \tag{4}$$

worin die Abkürzung  $h'_r$  für  $-pK'_{BH_r^{\oplus}}$  steht.

Demzufolge müssen sich alle in der Tab. 2 für die Werte  $x = x_i$  der unabhängigen Variablen  $x$  enthaltenen Werte  $\log (c_{B_r}/c_{BH_r^{\oplus}})$  der Indikatoren  $r$  ( $r = 1, 2, 3, 4, 5$ ) durch die Regressionsfunktion (5) ausgleichen lassen, wenn man willkürlich den  $pK'$  des am wenigsten basischen Indikators o-Nitroanilin ( $r = 1$ ) gleich Null setzt und alle anderen  $pK'$ -Werte auf diesen bezieht.

$$\log (c_{B_r}/c_{BH_r^{\oplus}}) = y_1 = A + B \cdot x_i + C \cdot Z(x_i) + \delta_{r2}h_2 + \delta_{r3}h_3 + \delta_{r4}h_4 + \delta_{r5}h_5 + \epsilon_i. \tag{5}$$

In (5) bedeuten die  $h_s = h'_r - h'_1 = pK'_{BH_1^{\oplus}} - pK'_{BH_r^{\oplus}}$ , und die KRONECKER'schen Deltas  $\delta_{rs}$  ( $s = 2, 3, 4, 5$ ) sind so definiert, dass sie nur dann von Null verschieden sind und den Wert 1 annehmen, wenn sich die ausgleichende Grösse  $y_1 = \log (c_{B_r}/c_{BH_r^{\oplus}})$  auf den Indikator  $s$  bezieht ( $s = r$ ).  $\epsilon_i$  ist der zu minimisierende Fehler:

$S\epsilon_i^2 = \text{Min.}$  Zur besseren Veranschaulichung der durch (5) definierten Ausgleichsrechnung ist das Verfahren in der Fig. 2 schematisch dargestellt worden.

Der Ansatz (5) und die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich in dieser Arbeit ausschliesslich auf das vorliegende spezielle Beispiel, welches nur 5 Indikatoren umfasst, doch ist die Verallgemeinerung auf beliebig viele Indikatoren trivial.

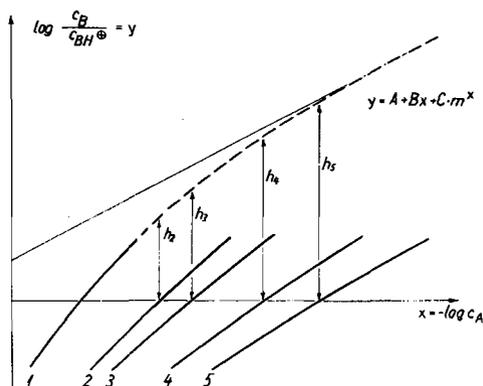


Fig. 2. Aufbau der Regressions-Funktion (5)

Kurven 1, 2, 3, 4, 5: Messwerte der einzelnen Indikatoren  $r = 1$  bis 5, bzw. deren Regression auf  $x$ . Gestrichelte Kurve: Ansatz  $Y = A + Bx + Cm^x$  für die gesuchte HAMMETT-Funktion  $Y = H_0$ .  $h_2, h_3, h_4, h_5$ : Vertikale Verschiebungen, die die Kurven  $r = 2, 3, 4, 5$  mit der gestrichelten Kurve zur Deckung bringen. Diese Grössen stellen die optimalen Schätzungen für die gesuchten  $pK'$ -Werte, bezogen auf den Indikator  $r = 1$  dar.

(Die Differenzen der gestrichelten Kurve zu ihrer Asymptote bei hohen Werten von  $x$  stellen die  $R(x)$ -Werte dar, die bei der Bestimmung von  $Z(x)$  Verwendung finden)

Der Hauptvorteil des Regressions-Ansatzes (5) ist, dass er die Berechnung der statistisch wahrscheinlichsten Ausgleichswerte  $Y_i$  für sämtliche gemessenen  $y_i$  in einem Arbeitsgang erlaubt, gleichzeitig die optimalen Schätzungen für die Grössen  $h_r$  und damit für die  $pK'_{BH_r}$  liefert und schliesslich die Fehlerschätzung wesentlich erleichtert. Zudem werden alle jene Fehlerquellen, die dem schrittweisen Verfahren anhaften, vermieden.

Nach den klassischen Regeln der mehrfachen Regressions-Rechnung<sup>14a)</sup><sup>15a)</sup> führt der Ansatz (5) zu einem Gleichungs-System (6) von 6 linearen Gleichungen mit den 6 Unbekannten  $B, C, h_2, h_3, h_4$  und  $h_5$ .

$$\begin{pmatrix} S_{11} & \dots & S_{16} \\ \vdots & & \vdots \\ S_{61} & \dots & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \\ h_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{1y} \\ \vdots \\ S_{6y} \end{pmatrix} \quad (6)$$

<sup>14)</sup> O. L. DAVIES, Statistical Methods in Research and Production, London 1957, a) p. 230, b) p. 161, c) p. 218.

<sup>15)</sup> A. LINDER, Statistische Methoden, Basel 1957, a) p. 48, b) p. 112, c) p. 189.

Wir führen nun die folgenden Definitionen und Bezeichnungen ein: Die Zahl der für den Indikator r gemessenen Werte  $y_i$  sei  $n_r$  und die Gesamtzahl aller gemessenen Werte  $N = n_1 + \dots + n_5$ . Der Wert der Funktion  $Z(x)$  an der Stelle  $x = x_i$  sei  $Z(x_i) = z_i$ .  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  und  $\bar{z}$  bedeuten die Gesamtdurchschnitte aller  $N$ ,  $x_i$ ,  $y_i$  bzw.  $z_i$ -Werte, während  $\mathbf{S}^{(r)}x_i$ ,  $\mathbf{S}^{(r)}y_i$  und  $\mathbf{S}^{(r)}z_i$  die Summe all jener  $x_i$ ,  $y_i$  bzw.  $z_i$  darstellen, die zum Indikator r gehören. Schliesslich gelten die in der Statistik üblichen Abkürzungen (7).

$$\begin{aligned} S_{xx} &= \mathbf{S}(x_i - \bar{x})^2 & S_{zz} &= \mathbf{S}(z_i - \bar{z})^2 \\ S_{xz} &= \mathbf{S}(x_i - \bar{x})(z_i - \bar{z}) \\ S_{xy} &= \mathbf{S}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ S_{zy} &= \mathbf{S}(z_i - \bar{z})(y_i - \bar{y}) \end{aligned} \tag{7}$$

Unter diesen Voraussetzungen erhält man für die Elemente der symmetrischen Matrix  $(S_{ij})$  und des Kolonnenvektors  $(S_{iy})$  des Gleichungssystems (6) die folgenden Werte:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & \dots & S_{16} \\ \vdots & & \vdots \\ S_{61} & \dots & S_{66} \end{pmatrix} = \tag{8}$$

$$\begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xz} & \mathbf{S}^{(2)}x_i - n_2\bar{x} & \mathbf{S}^{(3)}x_i - n_3\bar{x} & \mathbf{S}^{(4)}x_i - n_4\bar{x} & \mathbf{S}^{(5)}x_i - n_5\bar{x} \\ S_{xz} & S_{zz} & \mathbf{S}^{(2)}z_i - n_2\bar{z} & \mathbf{S}^{(3)}z_i - n_3\bar{z} & \mathbf{S}^{(4)}z_i - n_4\bar{z} & \mathbf{S}^{(5)}z_i - n_5\bar{z} \\ \mathbf{S}^{(2)}x_i - n_2\bar{x} & \mathbf{S}^{(2)}z_i - n_2\bar{z} & n_2(1 - \frac{n_2}{N}) & -\frac{n_2n_3}{N} & -\frac{n_2n_4}{N} & -\frac{n_2n_5}{N} \\ \mathbf{S}^{(3)}x_i - n_3\bar{x} & \mathbf{S}^{(3)}z_i - n_3\bar{z} & -\frac{n_2n_3}{N} & n_3(1 - \frac{n_3}{N}) & -\frac{n_3n_4}{N} & -\frac{n_3n_5}{N} \\ \mathbf{S}^{(4)}x_i - n_4\bar{x} & \mathbf{S}^{(4)}z_i - n_4\bar{z} & -\frac{n_2n_4}{N} & -\frac{n_3n_4}{N} & n_4(1 - \frac{n_4}{N}) & -\frac{n_4n_5}{N} \\ \mathbf{S}^{(5)}x_i - n_5\bar{x} & \mathbf{S}^{(5)}z_i - n_5\bar{z} & -\frac{n_2n_5}{N} & -\frac{n_3n_5}{N} & -\frac{n_4n_5}{N} & n_5(1 - \frac{n_5}{N}) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} S_{1y} \\ \vdots \\ S_{6y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{xy} \\ S_{zy} \\ \mathbf{S}^{(2)}y_i - n_2\bar{y} \\ \mathbf{S}^{(3)}y_i - n_3\bar{y} \\ \mathbf{S}^{(4)}y_i - n_4\bar{y} \\ \mathbf{S}^{(5)}y_i - n_5\bar{y} \end{pmatrix} \tag{9}$$

Setzt man (8) und (9) in (6) ein, so lassen sich die Unbekannten B, C,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  und  $h_5$  berechnen. Diese definieren dann die noch ausstehende Grösse A entsprechend (10).

$$A = \bar{y} - B \cdot \bar{x} - C \cdot \bar{z} - h_2n_2/N - h_3n_3/N - h_4n_4/N - h_5n_5/N. \tag{10}$$

Vor Beginn der numerischen Berechnung der Parameter des Ansatzes (5) ist zunächst die Funktion  $Z(x)$  empirisch zu ermitteln, was z. B. wie folgt geschehen kann. Wie bereits erwähnt, geht  $H_0 = H_0(x)$  (siehe Gleichung (3)) für grosse x in eine Gerade über. Aus einer provisorischen graphischen Darstellung dieser Funktion,

die man sich leicht aus den Werten der Tab. 2 beschaffen kann, ergibt sich, dass dies in unserem Beispiel ungefähr für  $x = -\log c_A > 3$  der Fall sein dürfte. Andererseits muss die Funktion  $H_0 = H_0(x)$  für  $x = -1,3$ , d. h. für reine Schwefelsäure ( $c_A = 18 m$ ), den bekannten  $H_0$ -Wert  $-11,1$  erreichen. Extrapoliert man nun diejenige Gerade, in welche die provisorische Darstellung der Funktion  $H_0(x)$  für  $x > 3$  übergeht, rückwärts bis  $x = -1,3$ , so lassen sich leicht für eine Reihe von  $x$  Werten, die kleiner als 3 sind, die auf die Funktion  $C Z(x)$  entfallenden Anteile ( $R(x) \cong C \cdot Z(x)$ ) grob abschätzen. Diese Anteile  $R(x)$  sind in der letzten Kolonne der Tab. 4, welche die Werte für unser Beispiel zusammenfasst, angegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Es zeigt sich nun, dass  $\log -R(x)$  linear von  $x$  abhängt (Fig. 4), so dass sich, entsprechend dem Ansatz (11), die Regressionsgerade der  $\log -R(x)$  auf  $x$  berechnen lässt.

$$\log -R(x) = \log C + (\log m) \cdot x. \quad (11)$$

Das Resultat dieser Rechnung ist  $\log -R(x) = 0,354 - 0,518 x$ , so dass man für die gesuchte Funktion  $Z(x)$  schliesslich die folgende Form erhält:

$$Z(x) = m^x = (0,303)^x. \quad (12)$$

Der aus (11) berechenbare Wert für  $C$  stellt eine erste Näherung für diesen aus (6) mit grösserer Genauigkeit erhaltbaren Parameter dar.

Tabelle 4. *Anteile  $R(x)$*

$-\log c_A$ = $x$	$H_0$ aus graphischer Darstellung	$H_0$ -Werte der extrapol. Gerade	Differenz $R(x)$
-1,3	-11,10	-1,4	-9,6
-1,0	-8,0	-1,0	-7,0
0,0	-2,1	+0,4	-2,5
1,0	1,1	1,8	-0,7
2,0	3,0	3,2	-0,2
3,0	4,6	4,6	—
4,0	6,0	6,0	—
5,0	7,4	7,4	—

} defini-  
} tions-  
} gemäss = 0

Das Resultat der durch (6) gegebenen Ausgleichsrechnung ist unter Verwendung des Ansatzes (12) für die Funktion  $Z(x)$  und angewandt auf die experimentellen Werte der Tab. 2 das folgende:

$$Y_r = 1,1201 + 1,2322 x - 3,1853 (0,303)^x - 1,8354 \delta_{r3} - 2,2884 \delta_{r3} - 3,2761 \delta_{r4} - 4,1423 \delta_{r5} \quad (13)$$

Die Koeffizienten der  $\delta_{rs}$  sind die ursprünglich als  $h_r$  bezeichneten Differenzen  $pK'_{BH_1} - pK'_{BH_r}$  der einzelnen Indikatoren  $r$  (vgl. Tab. 6, Kolonne 2).

Die ersten drei Terme der rechten Seite von (13) sind die gesuchte Näherung (3) für die HAMMETT'sche Säurefunktion  $H_0$  des Systems Methylisobutylketon (0,5 Proz. Wasser)/Schwefelsäure:

$$H_0(-\log c_A) = 1,12 - 1,232 \log c_A - 3,185 \cdot 0,303^{-\log c_A} \quad (14)$$

Eine Reihe von  $H_0$ -Werten wurde für logarithmisch äquidistante Säurekonzentrationen  $-\log c_A$  aus (14) berechnet und in der Tab. 5 angegeben.

Die Fig. 4 enthält eine Darstellung der Grössen  $\log(c_{B_r}/c_{BH_r^{\oplus}}) - h_r$  in Funktion von  $x$ . Abgesehen von der versuchsbedingten Streuung dieser Grössen um die für die gleichen  $x$  aus (14) berechenbaren Werte von  $H_0(-\log c_A)$  gibt Fig. 4 ein Bild der Güte der erzielten Ausgleichung der in Tab. 2 gegebenen experimentellen Daten durch das hier gewählte Verfahren.

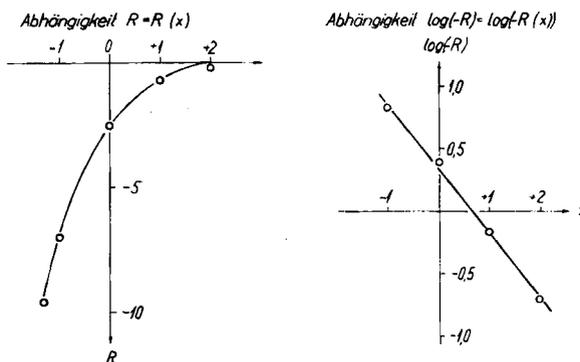


Fig. 3. Zur Bestimmung der Funktion  $Z(x)$

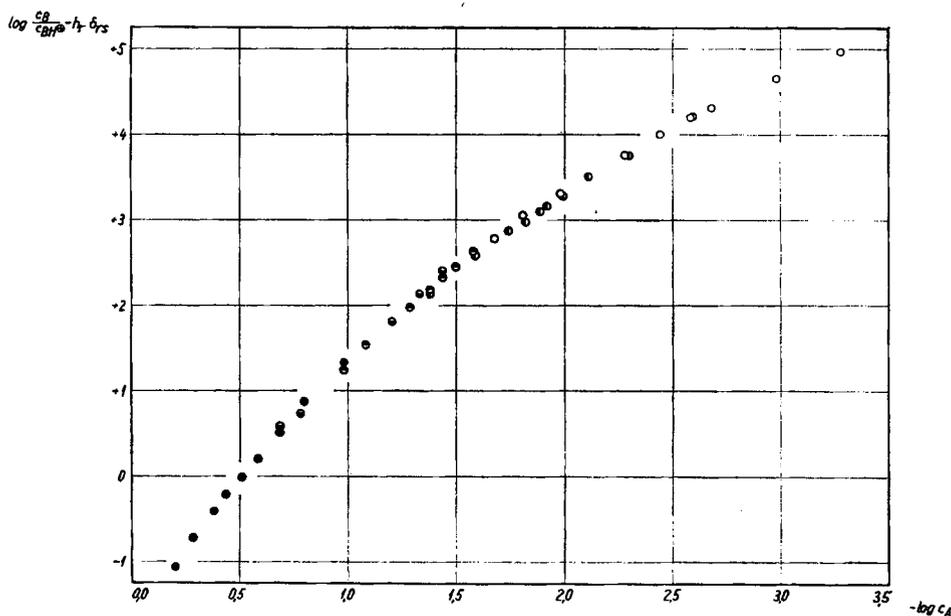


Fig. 4. HAMMETT-Funktion des Systems Methylisobutylketon|Schwefelsäure, bezogen auf  $pK'(o\text{-Nitranilin}) = 0$

- = o-Nitranilin
- = p-Nitranilin
- ◌ = Phenylazodiphenylamin
- ◌ = m-Nitranilin
- ◌ = p-Aminoazobenzol

Die für (13) und entsprechend für (14) gültige Streuungszersetzung<sup>14b)</sup>15b) ergibt eine Streuung  $s^2 = 0,00286$  der gemessenen  $y_1$ -Werte um die Regressionskurve (13). Die Standardabweichung beträgt  $s = 0,053$  pK'-Einheiten, so dass innerhalb der Grenzen  $\pm t_{0,05} \cdot s = \pm 2,04 \cdot 0,053 = \pm 0,109$  bezogen auf die durch (13) beschriebene Funktion im Durchschnitt 19 von 20 Messungen liegen ( $t_{0,05} = \text{STUDENT'S } t$  für 33 Freiheitsgrade).

Die Streuungen mit der die Schätzungen der Parameter B und C des Ansatzes (3) sowie die Verschiebungen  $h_r$  der einzelnen Indikatoren, d. h. deren relative pK'-Werte behaftet sind, werden so berechnet, dass man zunächst die zur Matrix  $(S_{ij})$  (definiert durch (8)) inverse Matrix  $(S_{ij})^{-1} = (C^{ij})$  bestimmt<sup>14c)</sup>15c). Für unser spezielles Beispiel erhält man:

$$(S_{ij}) = \begin{bmatrix} 23,340\ 14 & -5,536\ 36 & -2,134\ 88 & -1,066\ 80 & -4,168\ 25 & 7,802\ 20 \\ -5,536\ 36 & 1,596\ 02 & 0,267\ 39 & -0,296\ 87 & -1,308\ 82 & -1,421\ 48 \\ -2,134\ 88 & 0,267\ 39 & 4,375\ 00 & -1,000\ 00 & -1,250\ 00 & -1,000\ 00 \\ -1,066\ 80 & -0,296\ 87 & -1,000\ 00 & 6,400\ 00 & -2,000\ 00 & -1,600\ 00 \\ 4,168\ 25 & -1,308\ 82 & -1,250\ 00 & -2,000\ 00 & 7,500\ 00 & -2,000\ 00 \\ 7,802\ 20 & -1,421\ 48 & -1,000\ 00 & -1,600\ 00 & -2,000\ 00 & 6,400\ 00 \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$(S_{ij})^{-1} = (C^{ij}) = \begin{bmatrix} 0,489\ 52 & 1,369\ 74 & 0,078\ 84 & 0,059\ 19 & -0,081\ 69 & -0,290\ 95 \\ 1,369\ 74 & 7,159\ 75 & 1,062\ 89 & 1,309\ 28 & 1,227\ 08 & 0,797\ 25 \\ 0,078\ 84 & 1,062\ 89 & 0,537\ 05 & 0,410\ 18 & 0,466\ 48 & 0,472\ 20 \\ 0,059\ 19 & 1,309\ 28 & 0,410\ 18 & 0,636\ 41 & 0,601\ 62 & 0,629\ 85 \\ -0,081\ 69 & 1,227\ 08 & 0,466\ 48 & 0,601\ 62 & 0,861\ 63 & 0,864\ 69 \\ -0,290\ 95 & 0,797\ 25 & 0,472\ 20 & 0,629\ 85 & 0,864\ 69 & 1,189\ 48 \end{bmatrix} \quad (16)$$

Die Matrix  $(C^{ij})$  enthält als Diagonalelemente die Multiplikatoren  $C^{ii}$ , die die Streuung der Grössen B, C,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  und  $h_5$  bezüglich  $s^2$  bestimmen. Es gilt, wobei  $V(B) \dots V(h_5)$  die Streuungen (Varianzen) und S.A. die Standardabweichungen der interessierenden Parameter bedeuten<sup>14c)</sup>15b):

$$\begin{aligned} V(B) &= C^{11}s^2 = 0,00140; & \text{S.A. (B)} &= 0,037 \\ V(C) &= C^{22}s^2 = 0,02048; & \text{S.A. (C)} &= 0,143 \\ V(h_2) &= C^{33}s^2 = 0,00154; & \text{S.A. (}h_2\text{)} &= 0,039 \\ V(h_3) &= C^{44}s^2 = 0,00182; & \text{S.A. (}h_3\text{)} &= 0,043 \\ V(h_4) &= C^{55}s^2 = 0,00246; & \text{S.A. (}h_4\text{)} &= 0,050 \\ V(h_5) &= C^{66}s^2 = 0,00340; & \text{S.A. (}h_5\text{)} &= 0,058 \end{aligned} \quad (18)$$

Die Matrixelemente  $C^{ij}$  ( $i \neq j$ ) bestimmen entsprechend dem Ausdruck  $\text{cov}(b_i b_j) = s^2 \cdot C^{ij}$  die Kovarianzen der zu den Kolonnen  $i$  und  $j$  der Matrix  $(S_{ij})$  zugeordneten Unbekannten  $b_i$  und  $b_j$  des Gleichungssystems (6); ( $b_i$ ;  $b_j \equiv B, C, \dots, h_5$ ).

In Tab. 6 sind pK'-Werte verschiedener Herkunft zusammengestellt. Kolonne 1 umfasst zum Vergleich nochmals (s. Tab. 1) die von PAUL & LONG für wässrige Medien<sup>5a)</sup> ermittelten «besten Werte» der fünf Indikatoren. In der Kolonne 2 stehen die aus der Gleichung (13) als vertikale Verschiebungstrecken  $h_r$  ermittelten pK'-Differenzen, während in Kolonne 3 jene pK'-Werte bezogen auf den pK' von

o-Nitranilin zusammengestellt sind, die sich nach dem schrittweisen Berechnungsverfahren unter Zugrundelegung der fünf einzelnen Regressionskurven der Tab. 3 ergeben. Die Werte in Kolonne 4 sind Differenzen zwischen den  $pK'$ -Werten in den Kolonnen 2 und 3. Sie betragen zwischen 0,03 und 0,11  $pK'$ -Einheiten und sind naturgemäss um so grösser, je weiter die  $pK'$ -Werte vom Bezugspunkt o-Nitranilin entfernt sind.

Tabelle 5. Aus der Gesamtregressionsgleichung  $Y = 1,1201 + 1,2322 x - 3,1853 (0,303)^x$  für äquidistante Säurekonzentrationen ( $x = -\log c_A$ ) berechnete  $H_0$ -Werte

$-\log c_A$	$H_0$						
0,0	-2,07	1,0	1,39	2,0	3,29	3,0	4,73
0,1	-1,58	1,1	1,62	2,1	3,45	3,1	4,86
0,2	-1,14	1,2	1,84	2,2	3,60	3,2	4,99
0,3	-0,74	1,3	2,05	2,3	3,75	3,3	5,12
0,4	-0,36	1,4	2,25	2,4	3,90	3,4	5,25
0,5	-0,02	1,5	2,44	2,5	4,04	3,5	5,38
0,6	0,30	1,6	2,62	2,6	4,18	3,6	5,51
0,7	0,60	1,7	2,80	2,7	4,32	3,7	5,64
0,8	0,88	1,8	2,97	2,8	4,46	3,8	5,77
0,9	1,14	1,9	3,13	2,9	4,59	3,9	5,90

Da die in Tab. 2 zusammengestellten Werte  $\log(c_B/c_{BH}^{\oplus})$  Durchschnitte aus je zwei unabhängigen Messungen darstellen, kann man noch die Streuung  $s_0^2$  und die Standardabweichung  $s_0$  einer Einzelmessung dieses Verhältnisses für jeden Indikator angeben (siehe Kolonne 5 und 6 der Tab. 6). Vergleicht man  $s_0^2$  mit der Streuung  $s^2$  um die Regression (13), so sieht man, dass letztere signifikant grösser ist, da sie neben  $s_0^2/2$  auch noch das von Indikator zu Indikator verschiedenartige Verhalten bei gleicher Eigenschaft des Lösungsmittelsystems berücksichtigt (vgl. Tab. 3). Demzufolge sind auch die  $pK'$ -Werte der Kolonne 2, Tab. 6 mit grösseren Standardabweichungen behaftet als man in Anbetracht des Versuchsfehlers  $s_0$  zunächst erwarten würde.

Tabelle 6. Scheinbare  $pK'$ -Werte verschiedener Herkunft

Indikator	1 $pK'$ -Werte in $H_2O$ «Best values» 5a)	2 Werte aus Gesamtregr.- Gleichung: $pK' = -h_r$ (in MIBK)	3 $pK'$ -Werte in MIBK nach schritt- weisem Vorgehen	4 $pK'$ -Diff. zwischen Kolonne 2 und 3	5 $s_0^2$	6 $s_0$
o-Nitranilin . . .	-0,29	0	0		0,00045	0,021
p-Nitranilin . . .	0,99	<b>1,84 ± 0,04</b>	1,87	0,03	0,00029	0,017
Phenylazo- diphenylamin. . .	1,42	<b>2,29 ± 0,04</b>	2,33	0,04	0,00014	0,012
m-Nitranilin . . .	2,50	<b>3,27 ± 0,05</b>	3,38	0,11	0,00051	0,023
p-Aminoazobenzol.	2,76	<b>4,14 ± 0,06</b>	4,23	0,09	0,00018	0,014

Abschliessend seien noch die folgenden Bemerkungen angebracht:

1. Der Arbeitsaufwand zur Aufstellung des Gleichungssystems (6), d. h. die Berechnung der Elemente der Matrix (8) und des Spaltenvektors (9), ist wesentlich geringer als es zunächst den Anschein hat, da der grösste Teil der Elemente einfache Funktionen ganzer Zahlen sind.

Die Lösung des Gleichungssystems bietet bis ca. 7 Indikatoren auch von Hand keine Schwierigkeiten, doch wird man für die Ausgleichung von Daten einer noch höheren Zahl von Indikatoren mit Vorteil einen Rechenautomaten einsetzen. Im Rahmen einer an anderer Stelle zu beschreibenden Arbeit wurde so eine sich auf 16 Indikatoren stützende  $H_0$ -Skala für das System Feinsprit/Salzsäure bestimmt.

2. Die Funktion  $Z(x)$  des Ansatzes (3) ist vor der Berechnung der Matrixelemente  $S_{ij}$  für jedes Problem neu zu bestimmen, wobei die Form von  $Z(x)$  natürlich willkürlich gewählt werden kann, abgesehen von der Bedingung, dass  $Z(x)$  für grosse Werte von  $x$  gegen Null streben muss. Der Ansatz (12)  $Z(x) = m^x$  dürfte sich in vielen Fällen als günstig erweisen.

3. Die in der Einleitung aufgeworfene Frage, ob sich eine  $H_0$ -Funktion im System Methylisobutylketon/Schwefelsäure mit einer anderen, in einem amphiprotischen System höherer Dielektrizitätskonstante gemessenen  $H_0$ -Skala vergleichen lasse, soll in der erwähnten Arbeit über das System Feinsprit/Salzsäure eingehender beantwortet werden. Es ergibt sich, dass innerhalb etwas weiter gesteckter Fehlergrenzen, als sie durch  $s^2$  der beiden zu vergleichenden Funktionen zu erwarten wären, die beiden Funktionen im hier untersuchten Bereich linear voneinander abhängen.

### Experimenteller Teil

Methylisobutylketon *purum* (FLUKA AG., Buchs) wurde 1 Std. über ca. 20 Gew.-Proz.  $K_2CO_3$  gekocht und anschliessend abdestilliert [Sdp. (720 Torr) 114,3–114,5°]. Die mittlere Fraktion (ca. 80 Gew.-Proz.) wurde 2mal durch eine Kolonne filtriert, die pro Liter Methylisobutylketon mit ca. 200 g «Molecular Sieves» (LINDE Co., Div. of UNION CARBIDE) gefüllt war und abschliessend sorgfältig durch eine 1 m lange VIGREUX-Kolonne destilliert. Das Destillationsprodukt wurde spektroskopisch und durch Mikrotitrationen mit HCl und Tetramethylammoniumhydroxyd auf seine Reinheit geprüft und schliesslich auf 0,50 Gew.-Proz. Wassergehalt eingestellt.

Schwefelsäure bewirkt in grosser Konzentration (> 1-m.) schon bei Zimmertemperatur eine fortschreitende dunkelbraune Verfärbung des Methylisobutylketons. Da diese Verfärbung ungefähr linear mit der Zeit zunimmt, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur und je grösser die Säurekonzentration ist, konnte durch gute Kühlung, möglichst kleine Säurekonzentration der Säurestammlösungen und periodisch frische Herstellung der Lösungen die Verfärbung so klein gehalten werden, dass sie sich bei den spektroskopischen Messungen nicht störend auswirkte.

Zur Herstellung der Stammlösungen wurde  $H_2SO_4$  konz. z. A. (MERCK, Darmstadt) abgewogen und nach Kühlung mit Aceton-Trockeneismischung in einem Messkolben mit ebenfalls vorgekühltem Methylisobutylketon gemischt. Die Konzentration der Lösungen wurde durch elektrometrische Titration mit 0,1-n. NaOH überprüft, wobei die Abweichungen vom Sollwert maximal  $\pm 1\%$  betragen.

*Reinigung und Verhalten der Indikatoren:* Die verwendeten fünf Indikatoren wurden alle nach den in der Literatur angegebenen Methoden (vgl. Literaturstellen in Tab. 1) gereinigt und im Hochvakuum getrocknet oder sublimiert. Die Smp. sind in Kolonne 1 von Tab. 7 zusammengestellt. In Kolonne 2 sind die Konzentrationsbereiche aufgeführt, innerhalb deren die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes geprüft wurde. Die weiteren Kolonnen enthalten eine Zusammenstellung der spektroskopischen Daten, die anhand von Lösungen in Methylisobutylketon gemessen wurden. Die Indikatorlösungen wurden jeweils kurz vor den Spektrenaufnahmen hergestellt. Dabei muss die neutrale Lösung von p-Aminoazobenzol gut vor Licht geschützt werden, da die normalerweise vorliegende *trans*-Form dieser Substanz am Tageslicht zum Teil leicht in die *cis*-Form übergeht<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> a) A. H. COOK, J. chem. Soc. **1938**, 876; b) E. FISCHER, J. chem. Phys. **23**, 1367 (1955); c) M. FRANKEL, R. WOLOVSKY & E. FISCHER, J. chem. Soc. **1955**, 3441; d) W. R. BRODE, J. H. GOULD & G. M. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4641 (1952).

Tabelle 7. Angaben betr. die Indikatoren

Indikator	1	2	3	4	5	6	7
	Smp. korr.	Konzentrations- bereich für BEER'- sches Gesetz	Konz. für Spektren	$\epsilon_B$ ohne Säure	$\epsilon_{BH^{\oplus}}$	$\lambda_B$ m $\mu$	$\lambda_{BH^{\oplus}}$ m $\mu$
o-Nitranilin . .	71,5°	$1,8 \cdot 10^{-3} - 3,6 \cdot 10^{-6}$ -m.	$1,8 \cdot 10^{-4}$ -m.	5300	–	403	–
p-Nitranilin . .	147,0°	$6,0 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-6}$ -m.	$6,0 \cdot 10^{-5}$ -m.	15800	–	367	–
Phenylazo- diphenylamin	85,0°	$3,0 \cdot 10^{-4} - 6,0 \cdot 10^{-6}$ -m.	$3,0 \cdot 10^{-5}$ -m.	28600	–	412	547
m-Nitranilin .	112,0°	$6,0 \cdot 10^{-3} - 1,2 \cdot 10^{-5}$ -m.	$6,0 \cdot 10^{-5}$ -m.	1500	–	380	–
p-Aminoazo- benzol . . .	126,0°	$3,5 \cdot 10^{-4} - 7,0 \cdot 10^{-7}$ -m.	$3,5 \cdot 10^{-5}$ -m.	26000	14900	390	508

*Messmethodik.* Die Spektren wurden mit einem registrierenden BECKMAN-Spektrophotometer (Modell DK 1) in 1,00-cm-Quarzküvetten bei  $21^{\circ} \pm 1^{\circ}$  aufgenommen. Die Messlösungen wurden durch Verdünnen von 1 ml IndikatorstammLösung mit der gewünschten Menge SäurestammLösung und reinem Keton in einem 10-ml-Messkolben bereitet, energisch geschüttelt und sofort spektroskopiert.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

## SUMMARY

From the spectroscopically determined concentration ratios of the basic and acid forms of five indicator bases in methylisopropyl ketone (0.5% water) containing from  $5 \cdot 10^{-4}$  to  $6 \cdot 10^{-1}$  M sulfuric acid, an  $H_0$  acidity function has been calculated for this system by a multiple regression technique.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich