

# Das Gleichgewicht des o- und p-Aminobenzoesäure- äthylesters mit dem Wasserstoffion in Wasser

Von

Hermann Schmid und H. Sofer

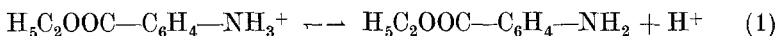
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 12. September 1966)

Das Gleichgewicht des o- und p-Aminobenzoesäureäthylesters mit dem Wasserstoffion wurde auf spektralphotometrischem Wege bei 10 und 25° C bestimmt.

The equilibrium of ethyl o- and p-aminobenzoate with hydrogen ion was determined by spectrophotometric measurements at 10 and 25° C.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



$$K_E = \frac{a_{\text{ArNH}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{ArNH}_3^+}} = \frac{[\text{ArNH}_2]}{[\text{ArNH}_3^+]} \cdot \frac{f_{\text{ArNH}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{f_{\text{ArNH}_3^+}}, \quad (2)$$

die wir für die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Diazotierung der Aminobenzoesäuren benötigen, wurde der Quotient  $[\text{ArNH}_2]/[\text{ArNH}_3^+]$  UV-spektrophotometrisch und  $a_{\text{H}^+}$  aus dem gemessenen pH-Wert bestimmt. Da die Messungen an sehr verdünnten Lösungen ( $< 10^{-2} m$ ) vorgenommen wurden, kann der Aktivitätskoeffizient des nicht ionisierten Amins Eins gesetzt werden und der Aktivitätskoeffizient des Aminiumions nach dem Debye—Hückelschen Grenzgesetz berechnet werden.

Die Lösungen enthalten außer dem Ester i. a. noch zugesetzte Chlorwasserstoffsäure; im sauren Bereich ist die Ionenstärke daher gleich der Konzentration der Chloridionen (und gleich der analytischen HCl-Konzentration  $c_{\text{HCl}}$ ). Daher gilt

$$-\log f_{\text{ArNH}_3^+} = 0,505 \sqrt{c_{\text{HCl}}} \text{ für } 25^\circ \text{C} \quad \text{und}$$

$$-\log f_{\text{ArNH}_3^+} = 0,495 \sqrt{c_{\text{HCl}}} \text{ für } 10^\circ \text{C}.$$

Definiert man den Dissoziationsgrad  $\alpha$  als

$$\alpha = \frac{[\text{ArNH}_2]}{(\text{ArNH}_2)} = \frac{[\text{ArNH}_2]}{[\text{ArNH}_2] + [\text{ArNH}_3^+]}, \quad (3)$$

so folgt daraus [die Aminkonzentration geht also in (4) nicht ein]:

$$K_E = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{ArNH}_3^+}}. \quad (4)$$

Kennt man die molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_S$  und  $\varepsilon_B$  der „sauen“ (=  $\text{ArNH}_3^+$ ) und der „basischen“ (=  $\text{ArNH}_2$ ) Grenzform des Amins und bezeichnet man den molaren Extinktionskoeffizienten einer Lösung, in der beide Formen vorliegen, als  $\varepsilon$  [ $\varepsilon = E/(c_{\text{Amin}} \cdot s)$ ,  $E$  . . . Extinktion,  $s$  . . . Schichtdicke], so ergibt sich  $\alpha$  als  $(\varepsilon - \varepsilon_S)/(\varepsilon_B - \varepsilon_S)$ .

Die folgenden Tab. 1 und 2 enthalten die Zusammensetzung der einzelnen Lösungen und jene  $\log \varepsilon$ -Werte, die sich bei den Wellenlängen (angegeben in nm) maximaler Extinktion einer der beiden Grenzformen ergeben. Die  $\varepsilon_{\text{max}}$ -Werte sind durch „ $M$ “ gekennzeichnet. Die  $\alpha$ -Werte sind über eine große Zahl

Tabelle 1. o-Aminobenzoesäureäthylester („o-Ester“)  
( $\text{ArNH}_2$ ) =  $2 \cdot 10^{-4} m$

°C	Grenzform	Mol/l	pH	log $\varepsilon$ für $\lambda =$			$\alpha$	
				327	272,5	245		
25	sauer	1,05	(HCl)	0,18	1,84	3,11 <i>M</i>	3,44	0
		0,03	(HCl)	1,53	2,88	3,06	3,67	0,142
		0,0025	(HCl)	2,19	3,35	2,91	3,76	0,466
		0,0020	(HCl)	2,72	3,55	2,73	3,90	0,775
	bas.	0,01	(NaOH)	—	3,67 <i>M</i>	2,45	3,94 <i>M</i>	1
Isosbestische Punkte bei $\lambda = 282$				(log $\varepsilon = 2,83$ )				
				261,5 (log $\varepsilon = 2,97$ )				
				238 (log $\varepsilon = 3,91$ ).				
10	sauer	1,05	(HCl)	0,16	1,83	3,12 <i>M</i>	3,46	0
		0,03	(HCl)	1,51	2,67	3,09	3,58	0,076
		0,0023	(HCl)	2,04	3,15	3,02	3,75	0,256
		0,0020	(HCl)	2,57	3,45	2,86	3,84	0,559
	bas.	0,01	(NaOH)	—	3,69 <i>M</i>	2,23	3,96 <i>M</i>	1
Isosbestische Punkte bei $\lambda = 282$				(log $\varepsilon = 2,86$ )				
				261,5 (log $\varepsilon = 2,97$ )				
				238 (log $\varepsilon = 3,93$ ).				

Tabelle 2. p-Aminobenzoesäure-äthylester („p-Ester“) ( $\text{ArNH}_2$ ) =  $1 \cdot 10^{-4}m$ 

°C	Grenzform	Mol/l HCl	pH	log $\epsilon$ für $\lambda$ =		$\alpha$
				285	227	
25	sauer	2,0	—	2,36	4,11 M	0
		0,01	1,981	3,59	4,06	0,210
		0,005	2,303	3,80	4,01	0,356
		0,001	2,988	4,10	3,90	0,725
	bas. Lösung ohne Zusatz			4,23 M	3,80	1
Isosbestische Punkte bei $\lambda = 244$ (log $\epsilon = 3,37$ ) = 216 (log $\epsilon = 3,95$ ).						
10	sauer	2,0	—	2,15	4,12 M	0
		0,01	2,044	3,49	4,09	0,169
		0,002	2,744	3,95	3,99	0,503
		0,001	3,025	4,07	3,94	0,668
	bas. Lösung ohne Zusatz			4,23 M	3,80	1
Isosbestische Punkte bei $\lambda = 244$ (log $\epsilon = 3,37$ ) 216 (log $\epsilon = 3,95$ ).						

verschiedener Wellenlängen gemittelt. Verwendet wurde das Spektralphotometer Zeiß PMQ II. Zur Konstanthaltung der Temperatur wurde Wasser bestimmter Temperatur durch einen eigens angefertigten Küvettenmantel durchgeleitet.

Es hat sich gezeigt, daß weitere Säurezugabe zur „sauen“ Grenzform das Spektrum nicht verändert und daß die Spektren zwischen pH 3,9 und 0,01n-NaOH praktisch keinen Unterschied aufweisen.

Im sauren Bereich wurde durch zeitliche Verfolgung der Extinktion keine Verseifung innerhalb einiger Stunden festgestellt, im alkalischen Bereich hingegen bleiben bei Raumtemp. die Extinktionen mit Sicherheit während 30 Min. praktisch konstant; dieser Zeitraum genügt aber für das Bereiten der Lösungen und für die spektrophotometrischen Messungen. Dies steht im Einklang mit der Verseifungskonstante des p-Esters nach *Ingold*<sup>1</sup> ( $k_{25} = 1,27 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} = 0,762 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Danach sind bei 0,01n-Lauge und einer Esterkonzentration von  $10^{-4}m$  in 30 Min. nur 0,023% des Esters verseift, die Geschwindigkeitskonstante des (in dieser Arbeit nicht untersuchten) m-Esters ist etwa 18mal so groß (*Kindler*<sup>2</sup>), die des o-Esters liegt wahrscheinlich in der Größenordnung des p-Esters.

Es ist bemerkenswert, daß die Spektralbanden von o-Ester bei längeren Wellenlängen als diejenigen von p-Ester liegen; andererseits sind an den Maxima die Absorptionsintensitäten von p-Ester größer. Der Grund ist in der räumlichen Nähe der  $-\text{NH}_2$ - und der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe beim

<sup>1</sup> C. K. *Ingold* und W. S. *Nathan*, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 222.

<sup>2</sup> K. *Kindler*, Ann. Chem. **450**, 1 (1926). *Kindler* arbeitete allerdings mit wäßrig-alkohol. Lösungen (87,83 Gew.% Alkohol).

o-Ester zu suchen. Ein analoger Effekt ist bei den Aminobenzoesäuren<sup>3</sup>, den Nitranilinen<sup>3</sup> und den Aminobenzolsulfosäuren<sup>4</sup> zu finden.

Aus  $\alpha$ ,  $a_{\text{H}^+}$  ( $= 10^{-\text{pH}}$ ) und  $f_{\Delta\text{rNH}_3^+}$  ergibt sich  $K_{\text{E}}$  nach (4).

Tabelle 3.  $K_{\text{E}} \cdot 10^3$ 

	25° C	10° C
o-Aminobenzoesäureäthylester	$5,96 \pm 0,07$	$3,35 \pm 0,09^*$
( <i>Ebert</i> <sup>5</sup> )	6,6	—
( <i>Cristol</i> <sup>6</sup> )	8,1	—
p-Aminobenzoesäureäthylester	$2,95 \pm 0,04$	$1,98 \pm 0,02$
( <i>Ebert</i> )	2,9	—
( <i>Cristol</i> )	4,2	—

\* mittlerer Fehler des Mittelwertes.

Die gefundenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den auf  $K_{\text{E}}$  umgerechneten Ergebnissen von *Ebert*<sup>5</sup> (Bestimmungsmethode nicht angegeben).

Den Herren *J. Gatterer* und *F. Prem* danken wir für die Durchführung der Messungen.

<sup>3</sup> *L. Dede* und *A. Rosenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 147 (1934); *Landolt-Börnstein*, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., I. Band, 3. Teil: Molekeln II, Abb. 154 (S. 277), Abb. 148 (S. 275).

<sup>4</sup> *M. Pestemer* und *H. Flaschka*, Mh. Chem. **71**, 325 (1938); *Landolt-Börnstein* (l. c.), Abb. 156 (S. 277).

<sup>5</sup> *L. Ebert*, Z. physikal. Chem. **121**, 385 (1926).

<sup>6</sup> *P. Cristol*, *C. Benezech* und *A. C. du Paulet*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **235**, 1133 (1952). ( $K_{\text{E}}$  aus *EMK-Messungen*).