

# Das Gleichgewicht von Orthanil- und Metanilsäure mit dem Wasserstoffion in Wasser

(Kurze Mitteilung)

Von

**Hermann Schmid und H. Sofer**

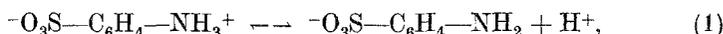
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 20. Jänner 1967)

Das Gleichgewicht von Orthanil- und Metanilsäure mit dem Wasserstoffion wurde auf spektralphotometrischem Wege bei 25° C bestimmt.

The equilibrium of orthanilic and metanilic acid with hydrogen ion was determined by spectrophotometric measurements at 25° C.

Für die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskoeffizienten der Diazotierung benötigten wir die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion



$$K = \frac{[^{-}\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2]}{[^{-}\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+]} \cdot \frac{f_- \cdot a_{\text{H}^+}}{f_{+-}} \quad (2)$$

für Orthanil- und Metanilsäure. Die Bezeichnungswiese und die Überlegungen von<sup>1</sup> können in gleicher Weise angewendet werden, letzten Endes ergibt sich

$$K = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot f_- \quad (3)$$

$\alpha$  = Dissoziationsgrad von  $^{-}\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$  im Sinne von (1), wird aus den spektralphotometrischen Messungen berechnet.

$f_-$  = Aktivitätskoeffizient eines einfach negativ geladenen Ions ( $-\log f_- = 0,505 \sqrt{I}$  für 25° C).

$I$  = Ionenstärke.

<sup>1</sup> Hermann Schmid und H. Sofer, Mh. Chem. **97**, 1554, 1742 (1966).

Tabelle 1. Zusammensetzung der Lösungen (Mol/l)

	Lösung Nr.	Aminobenzol- sulfosäure	HCl	Grenzform
Orthanilsäure	1	$1 \cdot 10^{-3}$	1,0	sauer
	2	$1 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-3}$	
	3	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	
	4	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	
	5	$1 \cdot 10^{-4}$	0,012 <i>n</i> -NaOH	basisch
Metanilsäure	1	$1 \cdot 10^{-3}$	1,0	sauer
	2	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$	
	3	$1 \cdot 10^{-4}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$	
	4	$1 \cdot 10^{-4}$	—	
	5	$1 \cdot 10^{-4}$	0,012 <i>n</i> -NaOH	basisch

Tabelle 2. (25° C)

Lösung Nr.	pH	log $\epsilon$ für $\lambda =$			$\alpha$	
		295 nm	263 nm	238 nm		
Orthanilsäure	1	—	1,32	2,60 <i>M</i> *	2,06	0
	2	2,05	2,90	2,61	3,34	0,283
	3	2,52	3,18	2,63	3,62	0,540
	4	3,04	3,34	2,65	3,77	0,780
	5	—	3,44 <i>M</i>	2,67	3,88 <i>M</i>	1

Isosbestischer Punkt bei 220 nm (log  $\epsilon = 3,63$ )

	Lösung Nr.	pH	log $\epsilon$ für $\lambda =$			$\alpha$
			292,5 nm	265 nm	236,5 nm	
Metanilsäure	1	—	1,94	2,53 <i>M</i>	2,21	0
	2	3,19	2,72	2,63	3,24	0,216
	3	3,74	3,03	2,70	3,58	0,501
	4	4,18	3,20	2,76	3,73	0,733
	5	—	3,33 <i>M</i>	2,81	3,87 <i>M</i>	1

Kein isosbestischer Punkt im untersuchten Spektralbereich

\* Ein nachgestelltes *M* bedeutet, daß  $\epsilon$  einer der beiden Grenzformen bei dieser Wellenlänge ein relatives Maximum hat.

Die typischen Farbkurven der Grenzformen von *Pestemer* und *Flaschka*<sup>2</sup> haben an den gleichen Stellen Maxima.

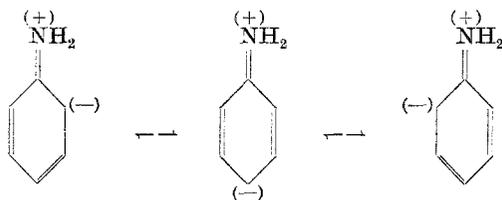
*K* ergibt sich nach (3).

<sup>2</sup> *M. Pestemer* und *H. Flaschka*, Mh. Chem. **71**, 325 (1938); Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Auflage, I. Band, 3. Teil: Molekeln II, Abb. 156 und 157 (S. 277).

Tabelle 3.  $K \cdot 10^4$  (25° C)

Orthanilsäure		$32,1 \pm 0,3$
	( <i>Ostwald</i> <sup>3</sup> )	33
	( <i>Boyle</i> <sup>4</sup> )	42,9
	( <i>Diebel</i> <sup>5</sup> )	34,74
Metanilsäure		$1,76 \pm 0,01$
	( <i>Ostwald</i> <sup>3</sup> )	1,85
	( <i>White</i> <sup>6</sup> )	1,99
	( <i>Boyle</i> <sup>4</sup> )	2,11
	( <i>McCoy</i> <sup>7</sup> )	1,828
[Sulfanilsäure	( <i>Schmid</i> <sup>1</sup> )	$56,0 \pm 0,5$

Aus Tab. 3 ist zu ersehen, daß die Abgabe des Protons von der  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe in der Reihenfolge  $m \rightarrow o \rightarrow p$  zunimmt. Die elektronenabstoßende Wirkung der  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe in  $m$ -Stellung begünstigt induktiv die Anlage von Protonen an die  $\text{NH}_2$ -Gruppe; dies erklärt den viel kleineren  $K$ -Wert von Metanilsäure gegenüber Orthanil- und Sulfanilsäure, bei welchen der mesomere Effekt



die Elektronendichte am N vermindert. Über die Säurestärke von Orthanil- im Vergleich zu Sulfanilsäure kann wegen der beiden gegenläufigen Effekte (induktiver und mesomere Effekt) keine Vorhersage gemacht werden.

Herrn *H. H. Hammer* danken wir für die Durchführung der Messungen.

<sup>3</sup> *W. Ostwald*, Z. physikal. Chem. **3**, 406 (1889).

<sup>4</sup> *M. Boyle*, J. Chem. Soc. [London] **115**, 1505 (1919).

<sup>5</sup> *R. N. Diebel* und *D. F. Swinehart*, J. Physic. Chem. **61**, 333 (1957).

<sup>6</sup> *G. F. White* und *H. C. Jones*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 159 (1910).

<sup>7</sup> *R. D. McCoy* und *D. F. Swinehart*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4708 (1954).