

Spektralphotometrische Bestimmung der Gleichgewichte aromatischer Amine mit Chlorwasserstoffsäure in Methanol

Von

Hermann Schmid, A. Maschka und W. Melhardt¹

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. August 1967)

Die Ionisationskonstanten des Aniliniumions, der drei Chlor- und der drei Nitroaniliniumionen in Methanol bei 2° C, 15° C und 25° C werden mit Hilfe eines spektralphotometrischen Verfahrens bestimmt. Da die Amine im ultravioletten oder im sichtbaren Bereich starke Absorptionsbanden aufweisen, während die Ionenformen fast nicht absorbieren, ist es möglich, durch Messung der Extinktion von Lösungen, in denen Anilin (substituiertes Anilin) mit Aniliniumion (substituiertem Aniliniumion) im Gleichgewicht steht, die Ionisationskonstante zu ermitteln.

Es zeigt sich, daß die Basizität der untersuchten Amine in Methanol größer als in Wasser ist und daß die Einführung eines Chloratoms oder einer Nitrogruppe in den aromatischen Ring eine Abnahme der Basizität verursacht. Dieser Effekt ist bei den Nitroanilinen stärker als bei den Chloranilinen, und bei den o-Verbindungen stärker als bei den m- und p-Verbindungen ausgeprägt.

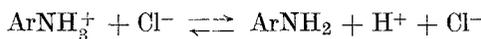
Die Temperaturabhängigkeit der Ionisationskonstanten und damit auch die Ionisationsenthalpien der Aniliniumionen sind in Methanol ebenfalls größer als in Wasser.

Unsere kinetischen Untersuchungen über Diazotierungsreaktionen in nicht wäßrigen Lösungen² erfordern die Kenntnis der Gleichgewichts-

¹ Aus der Diplomarbeit von W. Melhardt, Technische Hochschule Wien, 1962.

² Hermann Schmid und G. Muhr, Mh. Chem. **93**, 102 (1962). Hermann Schmid, G. Muhr und H. Pfenninger, Mh. Chem. **94**, 505 (1963). Hermann Schmid und G. Morawetz, Ber. Dtsch. Bunsenges. **67**, 797 (1963).

lage zwischen einer Reihe aromatischer Amine — Anilin, o-, m-, p-Chlor- und Nitroaniline — mit Chlorwasserstoff in Methanol:



$$K = \frac{a_{\text{ArNH}_2} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{ArNH}_3^+}} = \frac{[\text{ArNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{ArNH}_3^+]} \cdot \frac{f_{\text{ArNH}_2} \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{ArNH}_3^+}}. \quad (1)$$

Ar: aromatischer Rest; a : Aktivität; f : Aktivitätskoeffizient; []: wirkliche Konzentration.

Für wäßrige Lösungen findet man in der Literatur viele Angaben³⁻⁷ über diese Gleichgewichtskonstanten, vorwiegend für 20° C oder 25° C, in einzelnen Fällen auch für 15° C, 30° C und 40° C. Weniger zahlreich sind die Angaben über die Konstanten für methanolische Lösungen⁸⁻¹⁴, wobei diese Konstanten stets nur bei 20° C oder 25° C ermittelt wurden.

Im folgenden wird über die Bestimmungen derartiger Gleichgewichte in Methanol bei 2° C, 15° C und 25° C berichtet. Zwei Vereinfachungen liegen den Berechnungen zugrunde: a) Die Aktivitätskoeffizienten der beiden einwertigen Ionen: H⁺ und ArNH₃⁺ werden als gleich angenommen, was für verdünnte Lösungen gemäß der *Debye—Hückelschen* Gleichung für Aktivitätskoeffizienten zulässig ist; b) der Aktivitätskoeffizient des nicht ionisierten Amins — eines Nichtelektrolyten — wird gleich 1 gesetzt, was für den Bereich verdünnter Lösungen gleichfalls zulässig ist. Dadurch geht die Gleichgewichtskonstante (1) in die Form:

$$K' = \frac{[\text{ArNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{ArNH}_3^+]} \quad (2)$$

über. Für hinreichend verdünnte Lösungen nimmt die „Konzentrationskonstante“ K' den Wert der thermodynamischen Massenwirkungskonstante K an.

³ R. N. Beale, J. chem. Soc. **1954**, 4494.

⁴ A. I. Biggs, J. chem. Soc. **1961**, 2572.

⁵ P. Gillois und P. Rumpf, Bull. Soc. chim. France [5] **21**, 112 (1954).

⁶ N. F. Hall und M. R. Sprinkle, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3469 (1932).

⁷ K. J. Pedersen, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **14**, 1 (1937).

⁸ J. D. Roberts, R. J. Webb und E. A. McElhill, J. Amer. chem. Soc. **72**, 408 (1950).

⁹ G. Williams und F. G. Soper, J. chem. Soc. **1930**, 2469.

¹⁰ C. A. Bunton, J. B. Ley, A. J. Rhind-Tutt und C. A. Vernon, J. chem. Soc. **1957**, 2327.

¹¹ H. Goldschmidt und F. Aas, Z. physik. Chem. **112**, 423 (1924).

¹² H. Goldschmidt und E. Mathieson, Z. physik. Chem. **119**, 439 (1926).

¹³ H. Goldschmidt und A. Thuesen, Z. physik. Chem. **81**, 30 (1913).

¹⁴ L. D. Goodhue und R. M. Hixon, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1329 (1934).

Untersuchungsmethodik

Von den möglichen, in der Literatur schon mehrfach beschriebenen Verfahren zur Messung solcher Gleichgewichte (Leitfähigkeits-^{11-13, 17, 18}, EMK.^{6, 7, 14, 19-22}, optische^{3, 5, 10, 15, 16, 24-26} und kinetische Messungen^{27, 28} sowie mittels Verteilung⁹) wurde eine optische Methode herangezogen. Da die Absorptionsbanden der nichtionisierten Aniline und die der ihnen entsprechenden Aniliniumionen bei verschiedenen Wellenlängen liegen, können auf Grund der Additivität der Extinktionen die Konzentrationen des nichtionisierten Amins und des Aminiumions in einer Lösung nebeneinander absorptiometrisch bestimmt werden. Für die Extinktion λE einer Lösung der beiden Komponenten A (nichtionisiertes Amin) und I (Ion) gilt bei jeder Wellenlänge λ , die Gleichung:

$$\lambda E = \lambda \varepsilon_A c_A s + \lambda \varepsilon_I c_I s; \quad (3)$$

ε = molarer Extinktionskoeffizient; c : Konzentration; s : Schichtdicke.

Wird die Extinktion dieser Lösung bei zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 gemessen, dann können aus den beiden Gleichungen für die Extinktion bei Kenntnis der Extinktionskoeffizienten ($1\varepsilon_A, 2\varepsilon_A, 1\varepsilon_I, 2\varepsilon_I$) die gesuchten Konzentrationen berechnet werden. Die Wellenlängen λ_1 und λ_2 werden im allgemeinen so gewählt, daß bei der einen $\varepsilon_A > \varepsilon_I$ und bei der anderen $\varepsilon_A < \varepsilon_I$ gilt, wobei die Differenzen der Extinktionskoeffizienten möglichst groß sein sollen. Zur Auswahl geeigneter Wellenlängen sind die Extinktionskurven von A und I erforderlich.

Die Ermittlung der Extinktionskurve von I kann in einer stark sauren Lösung des Anilins (des substituierten Anilins, s. S. 447) vorgenommen werden, weil in diesem Falle praktisch nur Aniliniumion vorliegt; in einer

¹⁵ M. Kilpatrick und C. A. Arenberg, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3812 (1953).

¹⁶ I. M. Kolthoff und L. S. Guss, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2516 (1938).

¹⁷ G. Bredig, Z. physik. Chem. **13**, 317 (1894).

¹⁸ H. Goldschmidt, Z. physik. Chem. **99**, 116 (1921).

¹⁹ A. L. Bacarella, A. Grunwald, H. P. Marshall und E. L. Purlee, J. org. Chem. **20**, 747 (1955).

²⁰ R. Kuhn und A. Wassermann, Helv. chim. Acta **11**, 3 (1928).

²¹ K. J. Pedersen, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. **15**, 3 (1937).

²² G. Schwarzenbach, A. Willi und R. O. Bach, Helv. chim. Acta **30**, 1303 (1947).

²³ A. J. Biggs und R. A. Robinson, J. chem. Soc. **1961**, 388.

²⁴ L. A. Flexser, L. P. Hammett und A. Dingwall, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2103 (1935).

²⁵ L. J. Gillespie, J. Amer. chem. Soc. **42**, 742 (1920).

²⁶ C. L. Harberts, P. M. Heertjes, L. J. N. van der Hulst und H. I. Waterman, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 643 (1936).

²⁷ J. N. Brønsted und H. C. Duus, Z. physik. Chem. **117**, 299 (1925).

²⁸ J. Walker, Z. physik. Chem. **4**, 319 (1889).

schwach alkalischen Lösung des Anilins (des substituierten Anilins) bzw. — da die Protonenkonzentration im Methanol vernachlässigbar klein ist — in einer Lösung des Anilins (substituierten Anilins) in reinem Methanol liegt hingegen praktisch nur nichtionisiertes Amin vor, so daß dessen Extinktionskurve erhalten wird.

Wenn auf diese Weise die Gleichgewichtskonzentrationen von Anilin und Aniliniumion ermittelt wurden und die Wasserstoffionenkonzentration durch Messung oder Rechnung eruiert wurde, ergibt sich die Gleichgewichtskonstante nach Gl. (2).

Experimentelles

Verwendet wurden die reinsten Formen der handelsüblichen Präparate; Anilin und Chloraniline wurden durch Destillation noch weiter gereinigt. Als Reinheitskriterien dienten bei den flüssigen Aminen die Brechungszahlen, bei den festen Aminen die Schmelzpunkte.

Die Chlorhydrate des Anilins und die der Chloraniline wurden hergestellt, indem die frisch destill. Amine mit einem möglichst geringen Überschuß von HCl in Methanol versetzt wurden. Beim Abdunsten des Methanols schieden sich die Kristalle der Chlorhydrate aus; sie wurden durch kurzes Durchsaugen von Luft vom anhaftenden Lösungsmittel befreit und sodann über CaCl_2 getrocknet. Als Reinheitskriterium diente bei den Chlorhydraten der Chlorgehalt. Ganz geringe Zersetzungen (Abspaltung von HCl) lassen sich auf diese Weise allerdings nicht feststellen, weil die Genauigkeit der Chlorbestimmung bloß etwa 0,5% (rel.) beträgt. Selbst nur geringe Zersetzungen führen aber zu verfälschten Werten der Gleichgewichtskonstanten, weil die bei der Berechnung zugrunde gelegte Voraussetzung, nämlich daß in Lösungen von Chlorhydraten die Konzentrationen des Wasserstoffs und des freienamins gleich sind, dann nicht mehr streng zutrifft. Trocknen der Chlorhydrate auch bei nur mäßig erhöhter Temp. (50°C) führt bereits zu störender Zersetzung.

Die Herstellung der methanol. HCl erfolgte durch Einleiten von trock. HCl-Gas in Methanol. Die erforderlichen methanol. Chlorwasserstoffsäuren verschiedener Konzentration wurden von der Konzentration $0,1n$ aufwärts mit $n/10$ -NaOH titriert, die übrigen daraus durch Verdünnung erhalten; dabei wurden stark verdünnte Chlorwasserstoffsäuren ($\sim 0,001n$) zwecks Verminderung der Verdünnungsfehler nicht volumetrisch, sondern durch Wägung hergestellt.

Die Gehaltsangabe der methanol. HCl erfolgte in den temperaturabhängigen Molalitäten: Mol HCl/1000 g Methanol. Dementsprechend gelten die Extinktionskoeffizienten auch für Molalitäten. Zur Gehaltsbestimmung wurde eine gewogene Menge der methanol. HCl mit gestellter NaOH titriert; das Gewicht des in dieser Menge der Lösung vorhandenen Chlorwasserstoffes — durch Titration ermittelt — wurde vom Gewicht der Lösung abgezogen, wodurch sich die Menge des in dieser Lösung enthaltenen Methanols ergab.

Zur Bereitung der Lösungen von Aminen bzw. deren Salzen wurden gewogene Mengen dieser Substanzen in gewogene Lösungsmittelmengen eingebracht.

Für die Extinktionsmessungen wurde das Spektralphotometer PMQII von Zeiss verwendet.

Die Temperierung der Küvetten erfolgte mit Hilfe eines besonderen Küvettenhalters, der durch Hindurchleiten von Eiswasser oder von Wasser aus einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Außerdem wurde auch das Gehäuse temperiert, in dem sich die Küvetten befanden. Um bei 2° C und 15° C ein Beschlagen der Küvettenfenster mit Wasser zu verhindern, wurden sie mit trock. N₂ angeblasen.

Zur Messung von Lösungen großer Extinktion mußten Küvetten von bloß 1 mm Schichtdicke verwendet werden. Da nur drei Flächen einer Küvette

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten der Amine (ϵ_A) und ihrer Ionen (ϵ_I)

	$\lambda(\text{nm})$	2° C		15° C		25° C	
		ϵ_A	ϵ_I	ϵ_A	ϵ_I	ϵ_A	ϵ_I
Anilin	285	1 212	0,19	1 193	0,18	1 180	0,18
	295	876	0,14	881	0,14	883	0,14
o-Chloranilin	285	1 585	2,75 *	1 556	2,7 *	1 536	2,7 *
	295	1 902		1 853	2,3 *	1 817	
	305	1 173		1 121	2,3 *	1 084	
m-Chloranilin	300	1 293	0,28	1 269	0,27	1 248	0,27
	310	646,5	0,22	618,6	0,22	592,4	0,22
p-Chloranilin	300	1 270	0,32	1 244	0,31	1 224	0,31
	310	936	0,26	918	0,26	902	0,25
o-Nitroanilin	400	4 250	n. e.	4 187	n. e.	4 138	n. e.
	430	3 006	n. e.	2 962	n. e.	2 928	n. e.
m-Nitroanilin	380	1 205	33,2 *	1 176	33,2 *	1 152	33,1 *
	400	981	8,96 *	936	8,94 *	906	8,86 *
p-Nitroanilin	382	12 830	n. e.	12 120	n. e.	11 630	n. e.
	400	7 945	n. e.	7 500	n. e.	7 190	n. e.

* Korrigierte Werte (vgl. S. 454); n. e. = nicht ermittelt (vgl. S. 453).

(zwei Seitenflächen und der Boden) mit der temperierten Wand des Küvettenhalters in Berührung stehen, war bei diesen dünnen Küvetten ein Konstanthalten der Temp. auf diese Weise nicht möglich. Abhilfe wurde hier durch das Hintereinanderstellen einer 1-cm- und einer 1-mm-Küvette, die einander an einer Fensterfläche berührten, geschaffen. Die 1-cm-Küvette war mit Methanol gefüllt und diente nur als Wärmeüberträger.

Für Extinktionsmessungen wurden nur jeweils frisch bereitete Lösungen verwendet. Über die Konzentrationen geben die Tab. 1 und 2 Auskunft.

Die Extinktionskurven der Ionenformen von Anilin, m-Chlor- und p-Chloranilin konnten leicht bestimmt werden, weil bereits eine relativ niedrige Konzentration der Chlorwasserstoffsäure — und zwar $2n$ — ausreicht, damit in einer Lösung der Chlorhydrate (0,15 Mol/1000 g Methanol) dieser Amine praktisch nur die Ionenform vorliegt. Dies trifft beim o-Chloranilin und bei den Nitroanilinen nicht zu; in diesen Fällen müßte eine erheblich höhere HCl-Konzentration angewendet werden, um das Gleichgewicht praktisch voll-

Tabelle 2. Spezif. Extinktion E' , Gleichgewichts-

		2° C		
	Mol pro 1000 g Methanol	λ (nm)	E'	$K' \cdot 10^6$
Anilinchlorhydrat	0,03582	285	0,134	0,307
		295	0,0985	0,319
	0,02677	285	0,113	0,298
		295	0,084	0,316
	0,01325	285	0,0775	0,290
		295	0,0565	0,296
o-Chloranilinchlorhydrat	0,02538	285	3,41	191
		305	2,56	197
	0,01192	295	2,80	203
		305	1,71	197
	0,001239	295	0,785	205
		305	0,478	197
m-Chloranilinchlorhydrat	0,04118	300	0,833	8,94
		310	0,426	10,3
	0,02403	300	0,670	11,2
		310	0,336	11,1
	0,01389	300	0,476	9,86
		310	0,242	10,1
p-Chloranilinchlorhydrat	0,03528	300	0,451	3,44
		310	0,329	3,35
	0,02437	300	0,392	3,80
		310	0,284	3,66
	0,01302	300	0,278	3,64
		310	0,208	3,75
o-Nitroanilin	0,000550	400	0,330	412 · 10 ³
	(HCl): 2,51	430	0,237	419 · 10 ³
	0,000565	400	0,668	489 · 10 ³
	(HCl): 1,242	430	0,479	499 · 10 ³
	0,000648	400	1,235	532 · 10 ³
	(HCl): 0,655	430	0,884	544 · 10 ³
m-Nitroanilin	0,001272	380	0,445	634
	(HCl): 0,002640	400	0,347	640
	0,001255	380	0,761	652
	(HCl): 0,001312	400	0,611	652
	0,0006235	380	0,473	683
	(HCl): 0,000657	400	0,383	699
p-Nitroanilin	0,001263	382	3,29	3,13 · 10 ⁴
	(HCl): 0,1236	400	2,05	3,15 · 10 ⁴
	0,001245	382	5,70	3,22 · 10 ⁴
	(HCl): 0,0588	400	3,54	3,23 · 10 ⁴
	0,000626	382	2,83	3,18 · 10 ⁴
	(HCl): 0,0588	400	1,77	3,21 · 10 ⁴

konstanten K' und Enthalpieänderung ΔH

15° C			25° C		
ΔH (kcal) (2—15° C)	E'	$K' \cdot 10^6$	ΔH (kcal) (15—25° C)	E'	$K' \cdot 10^6$
11,3	0,206	0,781	11,0	0,277	1,48
11,0	0,153	0,787	10,7	0,207	1,47
11,3	0,172	0,736	11,1	0,235	1,43
10,7	0,128	0,744	11,1	0,177	1,45
11,2	0,117	0,707	10,8	0,160	1,35
11,2	0,0875	0,720	11,0	0,121	1,39
7,0	4,39	342	7,1	5,26	521
7,0	3,21	352	7,0	3,76	533
7,3	3,57	366	7,2	4,22	555
7,2	2,14	355	7,7	2,52	551
7,0	0,953	363	7,4	1,08	555
7,1	0,571	353	7,3	0,64	536
10,1	1,224	22,8	10,5	1,635	42,5
10,1	0,610	23,6	10,4	0,790	43,6
10,3	0,977	25,5	10,1	1,296	46,5
10,2	0,479	25,1	10,0	0,612	45,6
10,7	0,724	24,0	10,2	0,951	43,9
10,5	0,355	24,3	10,4	0,456	44,6
9,8	0,662	7,88	10,2	0,918	14,2
10,4	0,493	8,00	9,9	0,644	14,3
9,7	0,565	8,38	9,3	0,729	14,6
9,9	0,413	8,22	9,5	0,537	14,6
10,1	0,407	8,27	9,8	0,530	14,7
9,9	0,303	8,41	9,8	0,392	14,8
3,27	0,408	$539 \cdot 10^3$	3,29	0,472	$655 \cdot 10^3$
3,29	0,292	$547 \cdot 10^3$	3,21	0,337	$662 \cdot 10^3$
3,06	0,784	$630 \cdot 10^3$	3,13	0,870	$754 \cdot 10^3$
3,03	0,560	$639 \cdot 10^3$	3,01	0,619	$761 \cdot 10^3$
2,92	1,379	$676 \cdot 10^3$	2,77	1,470	$793 \cdot 10^3$
2,84	0,983	$687 \cdot 10^3$	2,75	1,046	$804 \cdot 10^3$
5,90	0,565	1026	6,15	0,659	1470
5,95	0,438	1037	6,25	0,510	1490
5,90	0,867	1060	6,10	0,936	1505
6,05	0,685	1075	6,15	0,732	1540
5,85	0,519	1100	5,95	0,549	1570
5,65	0,412	1115	6,35	0,431	1620
3,60	3,91	$4,20 \cdot 10^4$	3,58	4,36	$5,18 \cdot 10^4$
3,60	2,44	$4,25 \cdot 10^4$	3,54	2,71	$5,21 \cdot 10^4$
3,54	6,44	$4,33 \cdot 10^4$	3,58	6,92	$5,32 \cdot 10^4$
3,52	4,00	$4,34 \cdot 10^4$	3,51	4,28	$5,34 \cdot 10^4$
3,56	3,21	$4,28 \cdot 10^4$	3,62	3,45	$5,27 \cdot 10^4$
3,50	1,99	$4,30 \cdot 10^4$	3,62	2,14	$5,30 \cdot 10^4$

ständig auf die Seite der Ionenform zu verschieben. Der HCl-Partialdruck über methanol. HCl von größerer Normalität als 2 ist aber bereits so beträchtlich, daß diese Lösungen stark „rauchen“. Mit solchen konz. Lösungen konnte wegen der Gefahr einer Beschädigung des Spektralphotometers nicht gearbeitet werden (gasdicht verschließbare Küvetten standen nicht zur Verfügung).

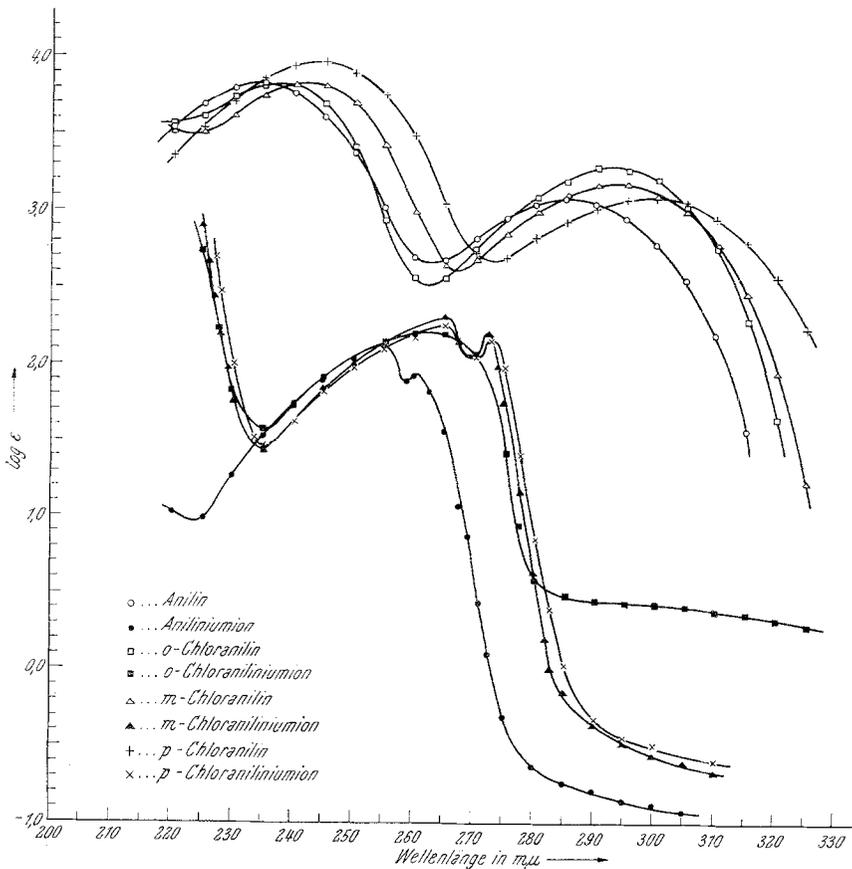


Abb. 1.

Es wird aber im folgenden Abschnitt gezeigt, daß auch in den Fällen des o-Chlor- und m-Nitroanilins noch mit einer 2*n*-HCl das Auslangen gefunden werden kann. o- und p-Nitroanilin sind jedoch bereits so schwach basische Amine, daß die Extinktionskurven der Ionenformen experimentell nicht mehr ermittelt werden konnten, weil selbst in 3*n*-methanol. HCl noch immer beträchtliche Mengen als Amine vorliegen. Auch in diesen beiden Fällen ist aber — wie gezeigt werden wird — eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten ohne Kenntnis der Extinktionskurven der Ionen möglich.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Extinktionsmessungen an Lösungen, in denen nichtionisiertes Amin und Aminchlorhydrat nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen, liefern die Daten zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

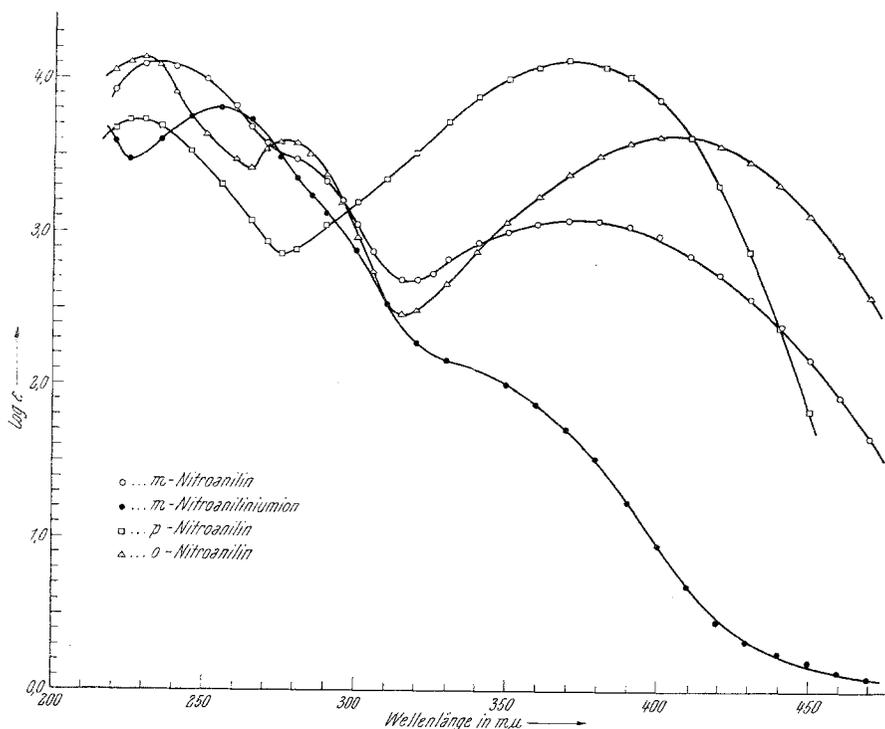


Abb. 2.

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, liegen die Absorptionsbanden des Anilins bzw. der substituierten Aniline und ihrer Ionen in Methanol zwischen 200 und 450 nm. Allerdings sind in diesem ganzen Bereich die Extinktionskoeffizienten ϵ_{I} der Ionen kleiner als die der entsprechenden Aniline, so daß der schon genannte wünschenswerte Sachverhalt ($\lambda_1: \epsilon_{\text{A}} > \epsilon_{\text{I}}$; $\lambda_2: \epsilon_{\text{A}} < \epsilon_{\text{I}}$) für die photometrische Bestimmung der Konzentrationen zweier voneinander unabhängiger Komponenten **A** und **I** in einer Lösung nicht gegeben ist. Die Konzentrationsbestimmung ist aber dennoch möglich, weil bei dem in dieser Arbeit angewendeten Verfahren die Summe von c_{A} und c_{I} stets bekannt ist:

$$c_{\text{A}} + c_{\text{I}} = c. \quad (4)$$

Damit verfügt man aber bereits über eine Gleichung mit den unbekanntem Konzentrationen c_A und c_I und es genügt daher die Messung bei *einer* Wellenlänge; diese wird so gewählt, daß gilt $\varepsilon_A \gg \varepsilon_I$.

Aus den Gl. (3) und (4) ergibt sich nach Einführung der spezif. Extinktion $E' = E/s$:

$$c_A = \frac{(E' - \varepsilon_I \cdot c)}{(\varepsilon_A - \varepsilon_I)} \quad (5)$$

$$c_I = \frac{(\varepsilon_A \cdot c - E')}{(\varepsilon_A - \varepsilon_I)} \quad (6)$$

(der Index λ für die Wellenlänge ist weggelassen, da nur noch bei einer Wellenlänge gemessen wird).

Wegen $\varepsilon_I \ll \varepsilon_A$ ist die Extinktion der Lösung praktisch nur von der Konzentration des nichtionisiertenamins abhängig, das heißt, daß E' ungefähr gleich $\varepsilon_A \cdot c_A$ ist. In dem Maße, wie sich der Wert von c_A dem Wert von c nähert, geht der Wert des Ausdruckes $(\varepsilon_A \cdot c - E')$ in Gl. (6) gegen Null. Eine Bestimmung von c_I ist daher nur dann genau, wenn das Verhältnis c_A/c_I nicht groß, womöglich nicht über 1 ist. Aus diesem Grund wird man — wie die folgenden Überlegungen zeigen — zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K' zwei verschiedene Methoden anwenden, je nachdem, ob das Amin eine größere oder eine geringere Basizität aufweist.

Methode für stärker basische Amine (Anilin, Chloraniline)

Man bereitet eine Lösung des Chlorhydrates in reinem Methanol. Die Konzentration der Wasserstoffionen ist darin gleich der Konzentration des nichtionisiertenamins:

$$[H^+] = [ArNH_2] = c_A. \quad (7)$$

Aus den Gl. (2), (5), (6) und (7) folgt:

$$K' = \frac{c_A^2}{c_I} = \frac{(E' - \varepsilon_I \cdot c)^2}{(\varepsilon_A - \varepsilon_I) \cdot (\varepsilon_A \cdot c - E')}, \quad (8)$$

wobei c die analytische Konzentration des Chlorhydrates ist.

Methode für schwächer basische Amine (Nitroaniline)

Die Salze dieser Amine sind — sofern sie überhaupt noch rein und unzersetzt dargestellt werden können — in der methanol. Lösung schon so weitgehend in Amin und HCl dissoziiert, daß das Verhältnis c_A/c_I

einen großen Wert annimmt. Die Nitroaniline werden daher in entsprechend starker methanol. HCl bekannten Gehaltes gelöst, wobei teilweise Salzbildung eintritt. Die Summe der wirklichen Konzentrationen des in der Lösung befindlichen nichtionisierten Amins und des entstandenen Nitroaniliniumions ($c_A + c_I$) ist in diesem Falle gleich der analytischen Konzentration c des Nitroanilins in der Lösung, die aus der Einwaage bekannt ist. Es gilt wieder Gl. (4), nur bedeutet jetzt c nicht die analytische Konzentration des Salzes, sondern die des Nitroanilins. Die wirkliche Wasserstoffionenkonzentration $[H^+]$ in der Lösung erhält man als Differenz der analytischen Chlorwasserstoffkonzentration (HCl) und der wirklichen Konzentration des gebildeten Nitroaniliniumions. Aus den Gl. (2), (5) und (6) folgt:

$$[H^+] = (HCl) - c_I = (HCl) - \frac{(\varepsilon_A \cdot c - E')}{(\varepsilon_A - \varepsilon_I)}, \quad (9)$$

$$K' = \frac{c_A \cdot [H^+]}{c_I} = \frac{(E' - \varepsilon_I \cdot c) \cdot [H^+]}{(\varepsilon_A \cdot c - E')}. \quad (10)$$

Diese Methode wird nur insolange richtige Werte für K' liefern, als die Voraussetzung: $K = K'$ gültig ist. Muß man — wie im Falle des am schwächsten basischen o-Nitroanilins — stärkere methanol. HCl anwenden, um Salzbildung zu erreichen, so ist zu erwarten, daß K' einen Gang mit der Chlorwasserstoffkonzentration aufweist: tatsächlich wurde ein solcher Gang auch gefunden (vgl. Tab. 2).

Bei den sehr schwach basischen Aminen o- und p-Nitroanilin konnten — wie schon erwähnt — die Extinktionskurven der Ionenformen nicht ermittelt werden. Da aber die Salze im sichtbaren Bereich nicht absorbieren^{15, 29}, während die freien Amine gelb gefärbt sind, lassen sich im Übergangsbereich vom UV- zum sichtbaren Spektralbereich Wellenlängen auswählen, bei denen die Absorption der Ionen gegenüber der der Amine praktisch vernachlässigbar ist ($\varepsilon_I \ll \varepsilon_A$). Zur Ermittlung der K' -Werte wurden die Extinktionen jeweils bei zwei Wellenlängen gemessen, und zwar für p-Nitroanilin bei 382 nm sowie 400 nm und für o-Nitroanilin bei 400 nm und 430 nm. Außerdem wurde in den Gl. (9) und (10) das Produkt $\varepsilon_I \cdot c$ gegenüber E' sowie ε_I gegenüber ε_A vernachlässigt. Aus der Übereinstimmung der für beide Wellenlängen erhaltenen Ergebnisse folgt die Berechtigung für diese Vernachlässigung.

Bei den gleichfalls schwach basischen Aminen: o-Chlor- und m-Nitroanilin können die Extinktionswerte der Ionenform mittels eines Korrekturverfahrens berechnet werden, ohne daß in einer Lösung des Salzes (0,025 Mol/1000 g Methanol) die HCl-Konzentration über den Wert 2,5 Mol/1000 g Methanol gesteigert werden muß.

Bei diesem Korrekturverfahren wird folgendermaßen vorgegangen: Die Konzentration des nichtionisiertenamins in dieser Lösung ergibt sich aus der Gl. (1) zu:

$$[\text{ArNH}_2] = K \frac{[\text{ArNH}_3^+] \cdot f_{\text{ArNH}_3^+}}{[\text{H}^+] \cdot f_{\text{ArNH}_2} \cdot f_{\text{H}^+}}$$

Zur näherungsweise Berechnung werden das Verhältnis $f_{\text{ArNH}_3^+}/f_{\text{H}^+}$ und f_{ArNH_2} gleich 1 gesetzt, was allerdings im Hinblick auf die hohe ionale Konzentration nicht mehr streng zutreffen muß; im Falle des o-Chloranilins ergibt sich mit einem Literaturwert¹² für $K = 3,7 \cdot 10^{-4}$ (25° C) und mit den Werten 2,5 für $[\text{H}^+]$ und 0,025 für $[\text{ArNH}_3^+]$ — es wird also angenommen, daß bei dieser HCl-Konzentration praktisch nur die Ionenform vorliegt — der Näherungswert $[\text{ArNH}_2] \doteq 3,7 \cdot 10^{-6}$. Wird nun die Extinktion dieser Lösung bei einer beliebigen Wellenlänge gemessen (z. B. 295 nm) und daraus wieder unter der oben genannten Annahme, daß praktisch nur das Ion und kein Amin vorliegt, der Extinktionskoeffizient des o-Chloraniliniumions berechnet, so wird er naturgemäß etwas zu hoch gefunden, weil das — wenn auch in nur geringer Konzentration — vorliegende, nichtionisierte Amin vermöge seines großen Extinktionskoeffizienten zur Extinktion der Lösung beiträgt. Diesen Beitrag zur Extinktion, also den Wert $\Delta E'$, um den die dem Ion zugeschriebene Extinktion zu hoch gefunden wird, erhält man als Produkt des Extinktionskoeffizienten des o-Chloranilins $\epsilon_A = 1820$ (vgl. Tab. 2) und seiner Konzentration $\sim 3,7 \cdot 10^{-6}$: $\Delta E' = 6,7 \cdot 10^{-3}$; dividiert man $\Delta E'$ durch die Konzentration des Ions (0,025), so erhält man den Betrag $\Delta \epsilon_I$, um den ϵ_I zu hoch gefunden wird: $\Delta \epsilon_I = 0,27$. Dieser Betrag ist demnach vom experimentell gefundenen Wert des Extinktionskoeffizienten ϵ_I der Ionenform als Korrektur abzuziehen.

Bereitet man zur Bestimmung von K' eine Lösung ohne HCl-Zusatz mit einer Konzentration von beispielsweise 0,012 Mol o-Chloranilin pro 1000 g Methanol, so ist deren spezif. Extinktion (Tab. 2) bei 2° C und bei 295 nm: $E' = 2,80$. Da ϵ_I — wie wir oben berechnet haben — um 0,27 zu hoch gefunden wird, ist auch das Produkt $\epsilon_I \cdot c$ um $\Delta \epsilon_I \cdot c = 0,0032$ zu hoch. Dieser Fehler spielt aber bei der Größe von E' (2,80) im Ausdruck ($E' - \epsilon_I \cdot c$) in Gl. (8) keine Rolle mehr. Mit zunehmender HCl-Konzentration wird die Differenz $E' - \epsilon_I \cdot c$ zwar kleiner, da E' langsamer als $\epsilon_I \cdot c$ ansteigt, man kann aber den Wert von ϵ_I entsprechend korrigieren. Im Falle des m-Nitroanilins liegen die Verhältnisse etwa gleich und es wird ebenso vorgegangen. In Tab. 2 sind die korrigierten Werte von ϵ_I angegeben.

Die Extinktion jeder zur Untersuchung des Gleichgewichtes verwendeten Lösung wurde bei 2° C, 15° C und 25° C, und zwar jedesmal bei zwei Wellenlängen, bestimmt. Aus den spezif. Extinktionen E' wurden die Werte für die Gleichgewichtskonstanten K' nach Gl. (8) (bei Anilin und Chloranilinen) bzw. (10) (bei den Nitroanilinen) berechnet. Dabei wurde die wahre Konzentration $[\text{H}^+]$ der Wasserstoffionen nach Gl. (7) (bei Anilin und den Chloranilinen) bzw. (9) (bei m- und p-Nitroanilin) er-

mittelt; im Falle des o-Nitroanilins war die analytische Konzentration (HCl) des Chlorwasserstoffes sehr groß gegenüber der Konzentration c des o-Nitroanilins (vgl. Tab. 3), so daß $[H^+] = (HCl)$ gesetzt werden konnte.

Aus der Temperaturabhängigkeit von K' ergab sich nach *van't Hoff* die Enthalpieänderung ΔH° der Reaktion:



für Methanol als Lösungsmittel.

Die gemessenen spezif. Extinktionen E' sowie die daraus berechneten Werte für K' und ΔH° sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse

Bei Anilin und bei den Chloranilinen zeigen die Werte der Gleichgewichtskonstanten praktisch keinen Gang mit der Konzentration der für die Untersuchungen verwendeten Chlorhydratlösungen; das bedeutet, daß die gemachten Annahmen zutreffen und die Lösungen bereits genügend verdünnt sind, damit gilt: $K = K'$.

Beim o-Nitroanilin ist der Anstieg des Wertes der „Konstante“ mit abnehmender HCl-Konzentration reell. Bei diesen hohen HCl-Konzentrationen kann die Säurefunktion h_0 nicht mehr der H^+ -Konzentration gleichgesetzt werden. Der mit der niedrigsten Chlorwasserstoffsäure (0,655) für 25° C erhaltene Wert stimmt mit den Literaturangaben¹⁵ überein.

Die Abnahme der Basizität der Chloraniline in der Reihenfolge p-, m-, o- ist auf die Verminderung der Elektronendichte am Stickstoffatom der Aminogruppe durch den induktiven Effekt der elektronenanziehenden Cl-Atome zurückzuführen. Hingegen ist für die Abnahme der Basizität der Nitroaniline in der Reihenfolge m-, p-, o- die Verminderung der Elektronendichte am Stickstoffatom der Aminogruppe durch die Elektronenanziehung der Nitrogruppe im Zusammenwirken mit der Mesomerie der aromatischen Amine verantwortlich zu machen²⁹.

Ein Vergleich der Werte der Ionisationskonstanten (bei 25° C) für Methanol und Wasser³⁰ als Lösungsmittel zeigt, daß die Amine in Methanol stärker basisch sind als in Wasser, was auf die niedrigere Dielektrizitätskonstante des Methanols

$$(\text{bei } 25^\circ \text{ C: } D_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32,6, D_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5)$$

²⁹ Hermann Schmid und G. Morawetz, Ber. Dtsch. Bunsenges. 67, 801 (1963).

³⁰ L. F. und M. Fieser, Lehrbuch org. Chem. 1954, Verlag Chemie, Weinheim, S. 685.

und die dadurch bedingte festere Bindung der Protonen an die Amine zurückzuführen ist. Die festere Bindung der Protonen in methanol. Lösungen findet ihren Ausdruck auch in einer gegenüber wäßrigen Lösungen größeren Enthalpieänderung (ΔH) der Ionisationsreaktion.

Konzentrationen der angewandten Lösungen

1. Anilin: 0,000779 Mol/1000 g Methanol
Anilinchlorhydrat: 0,150 Mol/1000 g Methanol
2. o-Chloranilin: 0,000697 Mol/1000 g Methanol
o-Chloranilinchlorhydrat: 0,0252 Mol/1000 g Methanol
3. m-Chloranilin: 0,000703 Mol/1000 g Methanol
m-Chloranilinchlorhydrat: 0,145 Mol/1000 g Methanol
4. p-Chloranilin: 0,000651 Mol/1000 g Methanol
p-Chloranilinchlorhydrat: 0,130 Mol/1000 g Methanol
5. o-Nitroanilin: 0,000631 Mol/1000 g Methanol
6. m-Nitroanilin: 0,000432 Mol/1000 g Methanol
m-Nitroanilinchlorhydrat: 0,0254 Mol/1000 g Methanol
7. p-Nitroanilin: 0,000398 Mol/1000 g Methanol.

Die Lösungen aller Chlorhydrate enthielten 2,50 Mol HCl pro 1000 g Methanol.