

Der unterschiedliche Charakter von Wasserstoffbindungen in Komplexen zwischen Wasser und organischen Basen*

Von

R. Schano, H. E. Auffsprung † und F. Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien,
Österreich

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juli 1972)

The Different Character of Hydrogen Bonds in Complexes of Water with Organic Bases

The 1 : 1 complexes of H_2O with 1,4-dioxane (as an example of a weak base) and triethylamine (Et_3N) (as an example of a strong base) have been investigated in dilute solutions of non-polar solvents (CCl_4 , benzene). Compared with the $H_2O : Et_3N$ complex, the complex H_2O : dioxane has a smaller complex formation constant, a smaller frequency shift of the OH fundamental, and the change of the chemical shift of the OH proton due to complex formation is less pronounced. The volume contraction of mixing in the system $H_2O +$ dioxane is also smaller than in the system $H_2O + Et_3N$. On the other hand, in dilute solutions of H_2O in dioxane a $H_2O : (dioxane)_2$ complex is formed in which both water protons are involved in H-bonds to a dioxane molecule, whereas in dilute solutions of H_2O in Et_3N only the 1 : 1 complex exists. This behaviour can be explained by the difference in polarity of the 1 : 1 complexes. The $H_2O : dioxane$ does not show an increment of the dipole moment, but the $H_2O : Et_3N$ complex shows an increment of ca. 0.4 D, due to the polarization of the O—H . . . N bond. This polarization of the H_2O -molecule hinders the formation of a second H-bond.

Die 1 : 1-Komplexe von H_2O mit Dioxan (als Beispiel einer schwachen Base) und Triäthylamin (Et_3N) (als Beispiel einer starken Base) werden in verd. Lösung in nicht-polaren Lösungsmitteln (CCl_4 , Benzol) untersucht. Wie erwartet, ist im Vergleich zu $H_2O : Et_3N$ die Komplexbildungskonstante von $H_2O : Dioxan$ kleiner, die Frequenzverschiebung der OH-Fundamentalschwingung geringer und die Veränderung der chemischen Verschiebung des OH-Protons schwächer ausge-

* Herrn Univ.-Prof. Dr. O. Kratky gewidmet.

prägt. Auch ist die Volumenkontraktion im System $\text{H}_2\text{O} + \text{Dioxan}$ weniger bedeutend als im System $\text{H}_2\text{O} + \text{Et}_3\text{N}$. Andererseits vermag H_2O in verd. Lösungen in Dioxan beide H-Atome unter H-Brückenbildung zu einem 2 Dioxan : 1 H_2O -Komplex zu betätigen, während H_2O in verd. Lösungen in Et_3N lediglich den 1 : 1-Komplex ergibt. Dieses Verhalten kann erklärt werden durch die unterschiedliche Polarität der 1 : 1-Komplexe. Während der $\text{H}_2\text{O} : \text{Dioxan}$ -Komplex keine Erhöhung des Dipolmoments erkennen läßt, weist der $\text{H}_2\text{O} : \text{Et}_3\text{N}$ -Komplex infolge der Polarisierung der O—H . . . N-Bindung ein Inkrement des Momentes von ca. 0,4 D auf. Durch diese zusätzliche Polarisierung des H_2O -Moleküls wird die Ausbildung einer zweiten H-Bindung gehemmt.

Einleitung

Mohr, Wilk und *Barrow*¹ haben festgestellt, daß Wasser mit Basen über Wasserstoffbrücken Assoziate bildet, und zwar bei hinreichender Verdünnung in nichtpolaren Lösungsmitteln 1 : 1-Komplexe, bei höheren Konzentrationen an Basen jedoch 2 Basen : 1 H_2O -Komplexe. Im Gegensatz dazu haben wir darauf aufmerksam gemacht², daß dies zwar für schwache Basen (Äther, Ketone) zutrifft, daß aber tertiäre Amine keine 2 Amin : 1 H_2O -Komplexe bilden, selbst wenn Wasser in geringer Konzentration in reines Amin eingeführt wird. Gleichzeitig haben wir auf Grund orientierender Versuche die Vermutung ausgesprochen, daß dieses Verhalten nicht auf einer Schwäche der Bindung $\text{HOH} \cdot \text{NR}_3$ beruht, sondern im Gegenteil durch die Polarität der starken Wasserstoffbrücke verursacht ist. Im folgenden sollen diese Vermutungen im einzelnen untermauert werden.

Infrarotspektren

Abb. 1 zeigt das Verhalten des Wasser—Äther-Komplexes nach *Mohr, Wilk* und *Barrow*¹. Zum Vergleich ist eine Aufnahme von 0,33 Vol% Wasser in Dioxan (*Dx*) gezeigt, welche völlig mit der Äther-reichsten Kurve von *Mohr, Wilk* und *Barrow* übereinstimmt. Die Interpretation ist folgende^{1, 3}: Für geringe Konzentrationen an Wasser und Base bildet sich der 1 : 1-Komplex, dessen antisymmetrische Schwingung (im wesentlichen die OH-Schwingung des freien OH) kaum merkbar verschoben und dessen symmetrische Schwingung (im wesentlichen die OH-Schwingung des gebundenen OH) sehr deutlich verschoben und sehr stark verbreitert ist. Bei Zugabe von mehr Äther oder Dioxan bildet sich der wieder symmetrische 2 : 1-Komplex, so daß sowohl antisymmetrische als auch symmetrische Schwingung in etwa gleichem Betrag verschoben sind und etwa gleiche Bandenbreiten besitzen.

Im Gegensatz dazu zeigt das Spektrum von $\text{H}_2\text{O} + \text{Et}_3\text{N}$ in CCl_4 dieselben Charakteristika wie das Spektrum einer verdünnten Lösung von H_2O in Et_3N (Abb. 2). Dies zwingt zu der Interpretation, daß kein $2 \text{Et}_3\text{N} : 1 \text{H}_2\text{O}$ -Komplex gebildet wird.

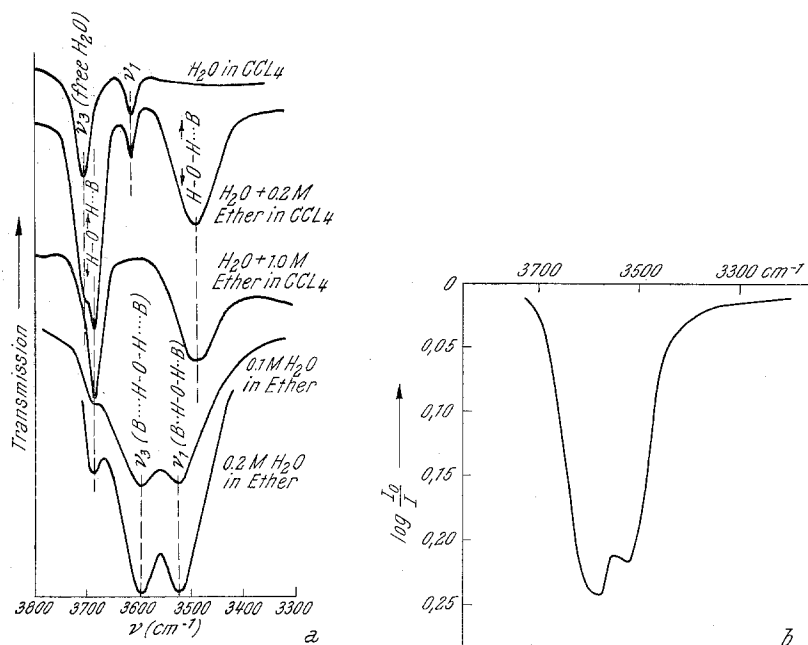


Abb. 1a. Infrarotspektren im Gebiet der OH-Grundschwingung von H_2O in Mischungen von $\text{CCl}_4 + \text{Diäthyläther}$. Die ersten drei Spektren entsprechen einer Wasserkonzentration nahe der Sättigung ($\sim 0,008 \text{M}$) und wurden in einer 1 cm-Zelle aufgenommen. Die unteren beiden Spektren wurden in einer 0,5 mm-Zelle aufgenommen; nach *Mohr, Wilk und Barrow*¹

Abb. 1b. Die relative Intensität einer Lösung von 0,33 Vol% H_2O in Dioxan gegen Dioxan, aufgenommen in einer 0,1 mm-Zelle

Das Absorptionsspektrum der gebundenen OH im 1:1-Komplex $\text{H}_2\text{O} : \text{Et}_3\text{N}$ zeigt eine Struktur, das Maximum liegt bei 3360cm^{-1} ; damit ist die Verschiebung viel ausgeprägter als bei $\text{H}_2\text{O} : \text{Dx}$, wo das Zentrum der verschobenen Bande bei 3520cm^{-1} liegt¹.

Die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe

Rückschlüsse aus der Variation der Spektren der OH-Schwingung für variierende kleine Mengen von H_2O und Et_3N in CCl_4 gaben sehr streuende Werte für die Bildungskonstante des $\text{H}_2\text{O} : \text{Et}_3\text{N}$ -Komplexes,

in der Größenordnung von 5–10 l/mol für 25 °C. Die Streuungen waren zum Teil dadurch verursacht, daß wir eine Reaktion zwischen Et_3N und CCl_4 nicht völlig ausschließen konnten. Deswegen wurden die Gleichgewichtskonstanten in einer anderen Arbeit⁴ aus Messungen des Wassergehaltes bei vorgegebener H_2O -Aktivität von Et_3N -Lösungen in Benzol und Cyclohexan bestimmt; das Resultat war $K = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{Et}_3\text{N}} / c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{Et}_3\text{N}} = 3,47$ l/mol für Benzol und $K = 7,01$ l/mol für Cyclohexan bei 25 °C.

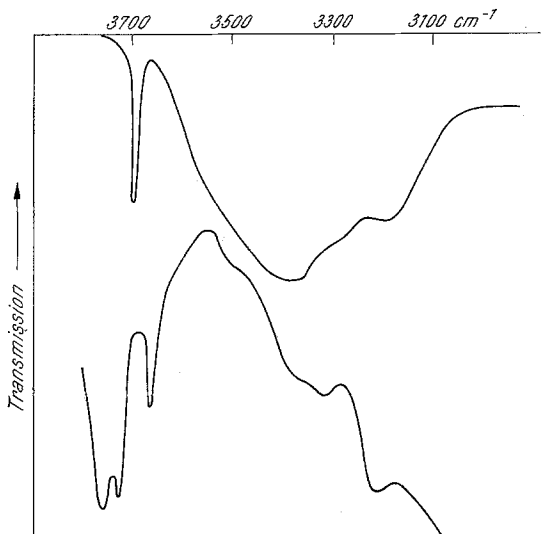


Abb. 2. Infrarotspektren von 0,6 Vol% H_2O in Et_3N (obere Kurve, aufgenommen gegen reines Et_3N) in einer 0,1 mm-Zelle und einer verd. Lösung von H_2O (ca. 0,005M) und Et_3N (ca. 0,05M) in CCl_4 (untere Kurve, aufgenommen gegen reines CCl_4) in einer 4 cm-Zelle

Der Wert für CCl_4 müßte dazwischen liegen. Rechnet man den Wert von K für Benzol auf 20 °C um (mit $\Delta H = -4500$ cal/mol), so ergibt sich $K = 3,95$ l/mol (20 °C).

Zur Ermittlung von $K = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{Dx} / c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{Dx}$ haben wir die Löslichkeit von H_2O in Benzol bei 20 °C ohne und mit Zusatz von etwas Dioxan gemessen. Die Gesamtkonzentration von Wasser ergibt sich zu $c_{\text{ges}} = c_{\text{H}_2\text{O}} + Kc_{\text{H}_2\text{O}}c_{Dx} = c_{\text{H}_2\text{O}}(1 + Kc_{Dx})$. Unter der Annahme, daß sich die durch $c_{\text{H}_2\text{O}}$ gegebene Aktivität von H_2O bei wenig Dioxanzusatz entlang der Mischungslücke nicht verändert, kann für $c_{\text{H}_2\text{O}}$ die Wasserkonzentration ohne Dioxanzusatz eingesetzt werden. Für $c_{Dx} = 0,1085$ mol/l haben wir eine Löslichkeit von $c_{\text{ges}} = 0,0361$ mol/l bei 20 °C gemessen, für $c_{Dx} = 0,2535$ hingegen $c_{\text{ges}} = 0,0427$ mol/l, während

ohne Dioxanzusatz $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0297 \text{ mol/l}$ war. Daraus ergibt sich $K = 1,98 \text{ l/mol}$ bzw. $1,73 \text{ l/mol}$. Für das Folgende wurde ein Wert von $K = 1,97 \text{ l/mol}$ benützt, d. i. der halbe Wert der Komplexbildungskonstanten des $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes. Die Ergebnisse der Untersuchung der chemischen Verschiebung (siehe unten) stehen mit den hier angegebenen Komplexbildungskonstanten in Übereinstimmung.

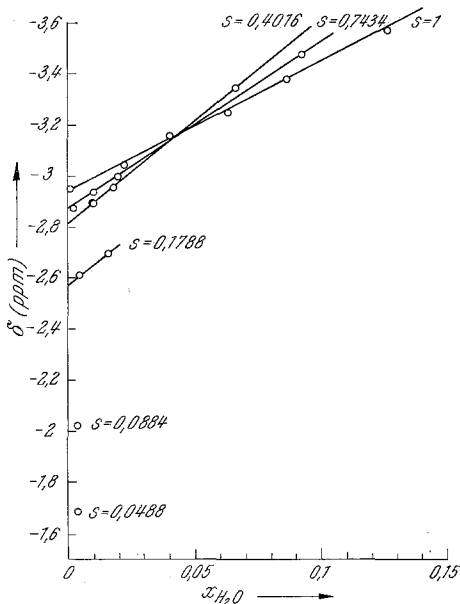


Abb. 3. Chemische Verschiebung der H_2O -Protonen in Mischungen von $\text{Et}_3\text{N} + \text{Benzol}$ bei 40°C gegen den Molenbruch von H_2O . S ist der relative Molenbruch von Et_3N

Die chemische Verschiebung in der kernmagnetischen Resonanz

Abb. 3 zeigt die gemessenen chemischen Verschiebungen der H_2O -Protonen bei Zugaben von wenig Wasser zu Mischungen von $\text{Et}_3\text{N} + \text{Benzol}$, Abb. 4 analoge Messungen in Mischungen von Dioxan + Benzol. Auffallend ist in beiden Systemen die Tatsache, daß Zugaben von Wasser zu etwa äquimolaren Mischungen von Base + Benzol einen viel rascheren Abfall der chemischen Verschiebung zu niederen Feldstärken bewirken, als bei Wasserzugaben zu reiner Base zu beobachten ist. Deutet man den Abfall der chemischen Verschiebung als Zunahme der Wasserassoziation, so heißt das, daß Wasser im teilweise nichtpolaren Milieu besonders starke H-Bindungen bildet.

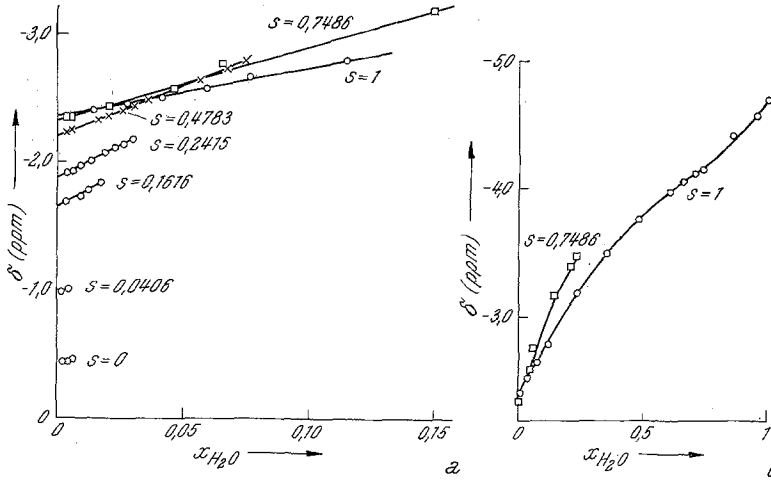


Abb. 4. Chemische Verschiebung der H_2O -Protonen in Mischungen von Dioxan + Benzol bei 40°C gegen den Molenbruch von H_2O . S ist der relative Molenbruch von Dioxan. Die Kurven für die beiden höchsten Werte von S umfassen ein größeres Konzentrationsintervall (Abb. 4b)

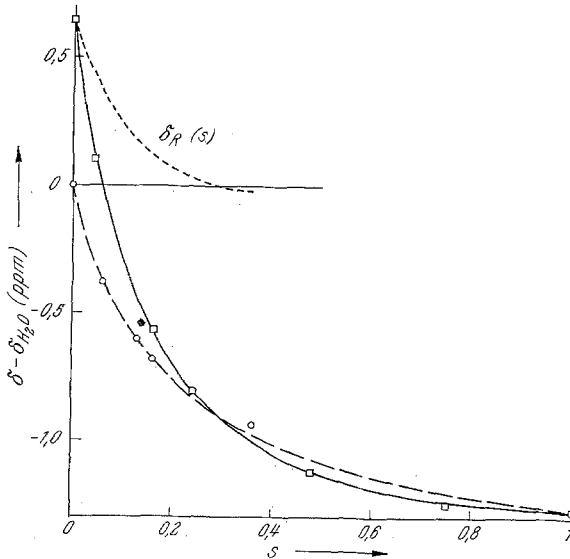


Abb. 5. Die chemische Verschiebung der H_2O -Protonen für unendliche Verdünnung in Mischungen von Dioxan + Benzol (ausgezogene Kurve) bzw. Dioxan + CCl_4 (strichlierte Kurve, nach Müller und Simon⁵) gegen $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ in reinem CCl_4 bei 40°C . Die Differenzkurve (punktirt) gibt im wesentlichen den Ringstromeffekt

In Abb. 5 sind die chemischen Verschiebungen δ eingezeichnet, welche aus der Extrapolation der δ -Werte von Dioxan + Benzol + Wasser-Mischungen auf die Wasserkonzentration null erhalten werden. Die analoge Kurve für Dioxan + CCl_4 + H_2O (nach *Muller* und *Simon*⁵) ist ebenfalls eingezeichnet. Die Differenz zwischen diesen beiden Kurven gibt (zumindest im wesentlichen) den Ringstromeffekt der zur Ringmitte des Benzols orientierten Protonen wieder. Drückt man die Komplexbildungskonstante in Molenbrüchen aus und formuliert man eine Konstante für den 2 Basen: 1 H_2O -Komplex $K_2 = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2 D_x}{X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot D_x \cdot X_{D_x}}$, so kann man nach dem Vorgehen von *Muller* und *Simon*⁵ die chemische Verschiebung gegenüber dem monomeren Wasser als

$$\delta - \delta_w = \frac{SK(1 + 2SK_2)}{2(1 + SK + S^2KK_2)} \cdot \delta_{\text{bond}} \quad (1)$$

ansetzen. Dabei ist $S = n_{D_x}/(n_{D_x} + n_{\text{Benzol}})$, der relative Molenbruch von Dioxan, und δ_{bond} ist die chemische Verschiebung des in der H-Brücke gebundenen Protons gegenüber dem freien Proton. Dabei ist angenommen, daß diese Verschiebung im 1:1-Komplex und im 2:1-Komplex dieselbe ist, so daß ein einseitig gebundenes H_2O -Molekül eine Verschiebung um $\delta_{\text{bond}}/2$ erfährt.

Es erhebt sich nun die Frage, ob man K und K_2 über den ganzen Konzentrationsbereich konstant annehmen darf, denn es handelt sich ja nicht um thermodynamische Konstanten. Zwei einfache Möglichkeiten der Näherung für den Aktivitätskoeffizienten der Komplexe wären folgende:

1. Der Aktivitätskoeffizient der Komplexe ist gegeben durch das Produkt der Aktivitätskoeffizienten der konstituierenden Moleküle, was für relativ exponierte H-Brücken zutreffen kann;
2. der Aktivitätskoeffizient der Komplexe reduziert sich für jede H-Brücke um einen Faktor $\sqrt{f_{\text{H}_2\text{O}}}$, wenn $f_{\text{H}_2\text{O}}$ der Aktivitätskoeffizient von monomeren Wasser ist; diese Näherung wird eher bei abgeschirmten H-Brücken zutreffen. Nun ist der Grenzwert von $f_{\text{H}_2\text{O}}$ in Cyclohexan $f_\infty = 356$, in CCl_4 $f_\infty = 117$, und in Benzol $f_\infty = 32$ für 25 °C (Werte aus der Löslichkeit von H_2O ⁶). Während die Komplexbildungskonstante K des $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes in Cyclohexan etwa das Doppelte von der in Benzol ausmacht⁴ und damit dem $\sqrt{f_{\text{H}_2\text{O}}}$ -Verhältnis wenigstens teilweise folgt, ist die Komplexbildungskonstante des $D_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexes in CCl_4 nach den Resultaten von *Muller* und *Simon*⁵ keineswegs größer als unser Wert für Benzol. Deswegen dürfte für die $D_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplexe Möglichkeit 1. einigermaßen zutreffen. Schreibt man den Ringstrom-

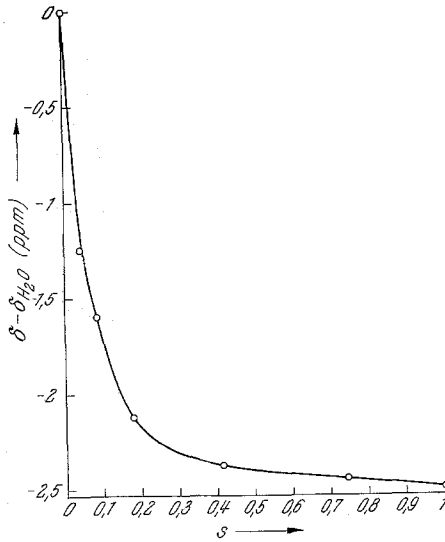


Abb. 6. Die chemische Verschiebung der H₂O-Protonen für unendliche Verdünnung in Mischungen von Et₃N + Benzol gegen δ_{H₂O} in reinem Benzol bei 40 °C

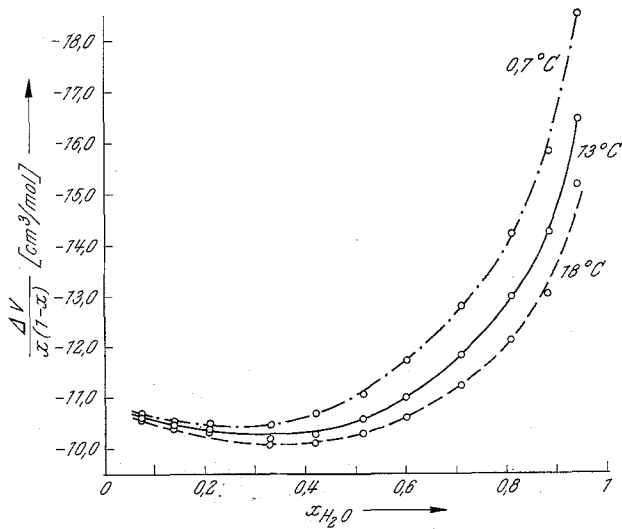


Abb. 7. Die Volumenänderung beim Mischen, dividiert durch $x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1-x_{\text{H}_2\text{O}})$, für das System Et₃N + H₂O bei 0,7°, 13° und 18 °C

effekt nur den in ihrer Orientierung unbehinderten monomeren H₂O-Molekülen zu, setzt also für Benzol + Dioxan-Mischungen

$$\delta_R = \frac{1 - S}{1 + SK + S^2KK_2} \quad (2)$$

an, so lassen sich die Resultate von *Muller* und *Simon* und unsere Ergebnisse mit den Werten (für 40 °C) $\delta_{\text{bond}} = -1,45$ (ppm), $\delta_R = 0,646$ (ppm), $K = 12$ (Molenbruch⁻¹) und $K_2 = 4$ (Molenbruch⁻¹) befriedigend darstellen. Die vor allem hinsichtlich K_2 von *Muller* und *Simon* abweichende Interpretation beruht einerseits auf der zusätzlichen Information über δ_R , andererseits auf dem flacheren Einlauf der Kurven von Abb. 5 in den Wert für reines Dioxan. Hier ist eine gute Extrapolation von Dioxanproben gut definierten Wassergehaltes auf den Wassergehalt Null wesentlich. Unsere Angaben sind ohne Versuch einer

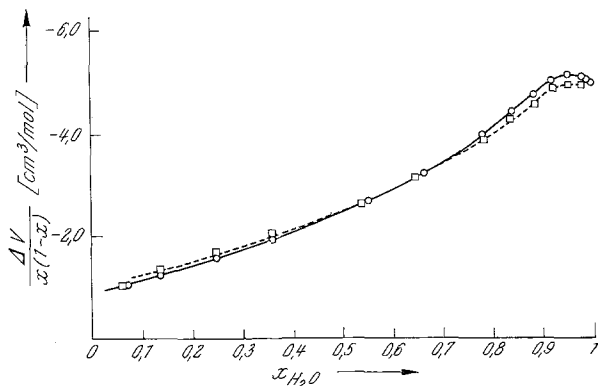


Abb. 8. Die Volumenänderung beim Mischen, dividiert durch $x_{\text{H}_2\text{O}}(1-x_{\text{H}_2\text{O}})$, für das System Dioxan + H₂O bei 20 °C (ausgezogene Kurve) und 40 °C (strichlierte Kurve), nach *Tommila* und *Koivisto*⁸

bestmöglichen Anpassung gewonnen worden, da eine solche angesichts der Fragwürdigkeit der Konstanz von K und K_2 wenig sinnvoll erscheint. Dementsprechend sind δ_{bond} , K und K_2 auf $\pm 20\%$ unsicher. Eine analoge Auswertung der Kurve für H₂O-Protonen in unendlicher Verdünnung in Benzol + Et₃N-Mischungen (Abb. 6) führt bei Vorgabe von $K_2 = 0,01$ zu (für 40 °C) $\delta_{\text{bond}} = -4,0$ (ppm) und $K = 20$ (Molenbruch⁻¹), wiederum mit derselben Unsicherheit. Rechnet man K auf l/mol um, so entspricht das einem ΔH von -7 kcal/mol für den Et₃N · H₂O-Komplex und von $-5,5$ kcal/mol für den $Dx \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex. Beide Werte dürften um etwa 1,5 kcal/mol zu negativ sein, d. h. die aus der chemischen Verschiebung gewonnenen K -Werte erscheinen um etwa 20% zu niedrig.

Bemerkenswert ist der viel bedeutendere Wert von δ_{bond} für den $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex. Dies ist im Einklang mit dem Befund aus den Infrarotspektren.

Die Volumänderung beim Mischen

Im Einklang mit der stärkeren H-Brückenbindung zwischen Et_3N und H_2O zeigt dieses System eine stärkere Volumkontraktion beim Mischen als das System Dioxan + H_2O . Abb. 7 zeigt die Volumänderung beim Mischen, dividiert durch das Produkt der beiden Molenbrüche, für Et_3N + H_2O . Mit diesen Messungen werden die Ergebnisse einer früheren Arbeit⁷, welche auf weniger genauen Dichtemessungen beruht, im wesentlichen bestätigt. Zum Vergleich zeigt Abb. 8 eine analoge Auswertung von Literaturdaten⁸ vom System Dioxan + H_2O .

Das Dipolmoment der 1:1-Komplexe

Von Benzollösungen mit verschiedenen Zugaben an H_2O und Base wurden die Dielektrizitätskonstante ϵ und der Brechungsindex n_D bei 20 °C vermessen. Die Zugaben von Wasser erfolgten dabei in der Weise, daß reines Benzol oder eine Lösung von Base in Benzol über die Dampfphase mit einer CaCl_2 -Lösung bekannter Wasseraktivität ins Gleichgewicht gesetzt wurde⁹. In Tab. 1 sind die Meßergebnisse für Et_3N und H_2O in Benzol vermerkt. Die angegebene Wasserkonzentration betrifft freie H_2O -Moleküle, da nur diese zur H_2O -Aktivität beitragen. Dagegen geben die Et_3N -Konzentrationen Gesamtkonzentrationen an. Die errechneten Konzentrationen an Komplex und an freiem Et_3N sind ebenfalls in Tab. 1 vermerkt. Die Auswertung erfolgte nach der Methode von *Böttcher* und *Scholte*¹⁰. Das Resultat war für die Dipolmomente $\mu_{\text{Et}_3\text{N}} = 0,745 \pm 0,022$ D, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,72 \pm 0,06$ D, $\mu_{\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}} = 2,68 \pm 0,20$ D. Die angegebenen Fehler sind Maximalfehler, die große Unsicherheit des Dipolmomentes des Komplexes beruht auf der Unsicherheit der Komplexbildungskonstante.

Analoge Untersuchungen mit Dioxan als Base sind in Tab. 2 angeführt. Hier führt die Auswertung zu $\mu_{Dx} = 0,364 \pm 0,025$ D, $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,76 \pm 0,06$ D, $\mu_{Dx \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,61 \pm 0,24$ D.

Bildet man für den $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Komplex die Vektorsumme der Teilmomente, so erhält man ein Gesamtmoment von 2,25 D. Das Moment des Komplexes ist also um ein Wechselwirkungsmoment von 0,43 D erhöht, welches eine Tendenz zur Zwitterionenstruktur $\text{Et}_3\text{NH}(+) \text{OH}(-)$ anzeigt. In Übereinstimmung damit haben *Gregory*, *Affsprung* und *Christian*¹¹ für den Komplex Cyclohexylamin $\cdot \text{H}_2\text{O}$ ein Moment von 2,82 D gefunden. Der Komplex $Dx \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigt hingegen ein eher verringertes Moment. Dabei ist zu bedenken, daß das (scheinbare)

Tabelle 1. Die Meßergebnisse zur Bestimmung des Dipolmomentes von H_2O , Et_3N und $Et_3N \cdot H_2O$ in Benzol bei 20 °C

$C_6H_6 + Et_3N$	ϵ	2,2864	2,2881	2,2892	2,2898	2,2901	A
	n_D	1,49955	1,49869	1,49798	1,49768	1,49739	
$C_6H_6 + H_2O$	ϵ	2,2855	2,2879	2,2904	2,2916	2,2925	B
	n_D	1,50104	1,50097	1,50093	1,50092	1,50091	
$C_6H_6 + Et_3N + H_2O$	ϵ	2,2911	2,2986	2,3071	2,3158	2,3196	C
	n_D	1,49950	1,49857	1,49781	1,49752	1,49723	
c_{Et_3N} (M/l)		0,1085	0,1693	0,2223	0,2382	0,2535	in A
c_{H_2O} (M/l)		0,0066	0,0141	0,0225	0,0246	0,0265	in B und C
c_{Et_3N} (M/l)		0,1058	0,1604	0,2042	0,2171	0,2295	in C
$c_{Et_3N \cdot H_2O}$ (M/l)		0,0027	0,0089	0,0181	0,0211	0,0240	in C

Tabelle 2. Die Meßergebnisse zur Bestimmung des Dipolmomentes von H_2O , Dx und $Dx \cdot H_2O$ in Benzol bei 20 °C

$C_6H_6 + Dx$	ϵ	2,2822	2,2821	2,2818	2,2817	2,2816	A
	n_D	1,50041	1,50002	1,49963	1,49951	1,49942	
$C_6H_6 + H_2O$	ϵ	2,2846	2,2873	2,2897	2,2909	2,2917	B
	n_D	1,50104	1,50100	1,50098	1,50095	1,50094	
$C_6H_6 + Dx + H_2O$	ϵ	2,2849	2,2880	2,2916	2,2929	2,2939	C
	n_D	1,50032	1,49990	1,49954	1,49939	1,49926	
c_{Dx} (M/l)		0,1085	0,1693	0,2223	0,2382	0,2535	in A
c_{H_2O} (M/l)		0,0057	0,0125	0,0201	0,0219	0,0236	in B und C
c_{Dx} (M/l)		0,1073	0,1652	0,2139	0,2283	0,2422	in C
$c_{Dx \cdot H_2O}$ (M/l)		0,0012	0,0041	0,0084	0,0099	0,0113	in C

Moment von Dioxan auf den zwei sich kompensierenden Teilmomenten beruht, welche Anlaß zu einer hohen Atompolarisation geben, und deren Kompensation bei einer geringen Deformation des Moleküls aufgehoben wird.

Experimenteller Teil

Verwendete Substanzen: Benzol (Uvasol Merck) wurde zweimal fraktioniert destilliert, Dichte war $\rho_{40} = 0,85759$, Brechungsindex $n_D^{20} = 1,50108$, Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{20} = 2,2825$. Triäthylamin wurde über KOH-Plättchen unter Lichtabschluß geschüttelt, dann über Na-Draht zweimal fraktioniert destilliert und über KOH-Plättchen aufbewahrt; $\rho_{20} = 0,72735$, $n_D^{20} = 1,40031$, $\epsilon_{20} = 2,4181$. 1,4-Dioxan wurde über fester KOH und Na gekocht, dann zweimal fraktioniert destilliert; $n_D^{20} = 1,42255$, $\epsilon_{20} = 2,2159$.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 125 aufgenommen. Die Zellen wurden mit einem Wassermantel auf 25 °C temperiert.

Die kernmagnetischen Resonanzspektren¹² wurden mit einem Varian A-60A bei 60 MHz vermessen. Die Meßtemperatur betrug 40 °C und wurde mit einem Thermostat Varian V-6040 N-M-R geregelt. Als innerer Standard wurde zumeist TMS verwendet, doch wurden auch etliche Proben ohne TMS-Zusatz vermessen, um sicherzustellen, daß der geringfügige TMS-Zusatz keinen Einfluß auf die Lage der anderen Signale nimmt.

Die Technik der Dichtemessungen wurde schon früher beschrieben^{13, 12}. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante¹² erfolgte mit einem Dipolmeter DM 01 der WTW, die des Brechungsindex mit einem Abbé-Eintauchrefraktometer der Fa. C. Zeiss. Die Temperaturregelung erfolgte auf $\pm 0,005^\circ$. Der Maximalfehler in Relativmessungen der Dielektrizitätskonstanten beträgt $\pm 0,0002$, in solchen des Brechungsindex $\pm 0,00001$. Die Unsicherheit in den Absolutwerten ist dreimal so groß.

Wir danken der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie, Seibersdorf, für die Ermöglichung der Infrarotmessungen und Herrn Doz. E. Proksch für seine Hilfe. Für die kernmagnetischen Resonanzmessungen sind wir in gleicher Weise Herrn Prof. O. E. Polansky und Herrn Dr. W. Silhan verpflichtet. Herr M. Bobik führte in dankenswerter Weise die kernmagnetischen Resonanzmessungen am System Triäthylamin + Benzol + Wasser aus.

Literatur

¹ S. C. Mohr, W. D. Wilk und G. M. Barrow, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3048 (1965).

² H. E. Affsprung, J. Derkosch und F. Kohler, Discuss. Farad. Soc. **40**, 224 (1965).

³ E. Greinacher, W. Lüttke und R. Mecke, Z. Elektrochem. **59**, 23 (1955).

⁴ M. D. Gregory, S. D. Christian und H. E. Affsprung, J. Physic. Chem. **71**, 2283 (1967).

⁵ N. Muller und P. Simon, J. Physic. Chem. **71**, 568 (1967).

⁶ *J. R. Johnson, S. D. Christian und H. E. Affsprung*, J. Chem. Soc. [London] A **1966**, 77.

⁷ *F. Kohler*, Mh. Chem. **82**, 913 (1951).

⁸ *E. Tommila und A. Koivisto*, Suomen Kemistil. B **21**, 18 (1948).

⁹ *S. D. Christian, H. E. Affsprung, J. R. Johnson und J. D. Worley*, J. Chem. Educ. **40**, 419 (1963).

¹⁰ *C. J. F. Böttcher*, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam: Elsevier. 1952; *T. G. Scholte*, Thesis Leiden 1950.

¹¹ *M. D. Gregory, S. D. Christian und H. E. Affsprung*, J. Physic. Chem. **72**, 1748 (1968).

¹² Wegen Einzelheiten vgl. *R. Schano*, Dissertation Univ. Wien 1969.

¹³ *G. H. Findenegg und F. Kohler*, Trans. Farad. Soc. **63**, 870 (1967); *F. Kohler und E. Rott*, Mh. Chem. **85**, 703 (1954).