

dioxyd. Wir haben uns in einem speziellen Versuche davon überzeugt, daß diesem Gase kein Monoxyd beigemischt ist.

Am Schlusse ihrer eingangs zitierten Abhandlung beschreiben Schmidlin und Hodgson die Darstellung der p_3 -Tritolyl-essigsäure aus der Magnesiumverbindung des p_3 -Tritolylchloromethans und Kohlendioxyd. Sie geben an, daß dieses Verfahren stets nur sehr geringe Ausbeuten liefert, während bekanntlich die gleiche Methode überraschend glatt vom Triphenylchloromethan zur Triphenylessigsäure führt¹⁾. Hierzu sei bemerkt, daß der Eine von uns (B.) mit Hr. stud. A. Blaser die Tritolylessigsäure in sehr guter Ausbeute durch Kondensation von p_3 -Dimethylbenzilsäure²⁾ (p_3 -Tolilsäure) mit Toluol dargestellt hat nach dem Verfahren, das Bistrzycki und Wehrbein³⁾ zur Diphenyl- p -tolylessigsäure geführt hat. Näheres darüber, sowie über analoge Kondensationen der Tolilsäure mit Phenolen und Phenoläthern soll später berichtet werden.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

124. K. Buch: Über Ammonium-phenolat.

[Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums Breslau.]

(Eingegangen am 21. Februar 1908.)

Das Phenol bildet mit den Alkalimetallen wohl definierte und leicht darstellbare Salze. Ein Ammoniumphenolat hat sich, obgleich das Phenol große Mengen von Ammoniak zu absorbieren vermag und sich mit verflüssigtem Ammoniak in jedem Verhältnis mischt⁴⁾, bisher nicht isolieren lassen. Trotzdem muß das Vorhandensein dieses Salzes in Lösungen, wo Ammoniak und Phenol zusammenkommen, durchaus angenommen werden; nur ist es als Salz aus zwei schwachen Bestandteilen stark hydrolysiert, was seine Isolierung erschwert. Die quantitativen Verhältnisse einer wäßrigen Phenol-Ammoniak-Lösung sind gegeben durch die bekannte Hydrolysenformel⁵⁾ der Dissoziations-theorie:

$$\frac{(\text{Konz. Säure})(\text{Konz. Base})}{(\text{Konz. Salz})^2} = \text{Hydrolysenkonstante K.}$$

¹⁾ Schmidlin, diese Berichte, **39**, 634 [1906].

²⁾ Gattermann, Ann. d. Chem. **347**, 364 [1906], Gisiger, diese Berichte **39**, 3589 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 3080 [1901].

⁴⁾ Die Mischungen stellen dicke ölige Flüssigkeiten dar.

⁵⁾ s. z. B. Abegg, Theorie d. Elektrolyt. Dissoc. S. 60.

Wenn bekannte Mengen Ammoniak und Phenol zusammengebracht werden, so läßt sich die Hydrolysenkonstante berechnen, sobald eine der in der Formel gegebenen Molekelarten bestimmt werden kann. Sehr geeignet für diesen Fall ist die Bestimmung des freien Ammoniaks durch Messung seines Dampfdruckes, der gegen reine Ammoniaklösung durch Hinzufügung von Phenol erniedrigt wird. Um die in einer wäßrigen Phenol-Ammoniak-Lösung gegebenen Verhältnisse in diesem Sinne festzustellen, wurden Ammoniakpartialdruckmessungen bei verschiedenen Phenolkonzentrationen unternommen. Die Messungen wurden dynamisch ausgeführt nach einer von Gaus¹⁾, Riesenfeld²⁾, Goldschmidt³⁾ u. a. angewandten Methode, wonach das Ammoniak mit Hilfe einer bekannten Menge eines indifferenten Gases, hier Knallgas, durch ein mit verdünnter Salzsäure von bekannter Konzentration gefülltes Leitfähigkeitsgefäß getrieben wird. Die vom Gasstrom mitgenommene Ammoniakmenge ergibt sich aus der durch die partielle Neutralisation bedingten Leitfähigkeitsabnahme der Salzsäure. Die Versuchsanordnungen und Berechnungen des Druckes lehnten sich ganz an die der genannten Autoren an. Hier seien deshalb nur die gewonnenen Dampfdruckwerte angegeben. Untersucht wurden 4 Lösungen, bei deren drei ersten das Phenol homogen gelöst war; die vierte Lösung enthielt soviel Phenol, daß die Sättigungskapazität des wäßrigen Ammoniaks ein wenig überschritten war, also ein kleiner Teil des Phenols sich als zweite Phase absonderte. Das Phenol wurde abgewogen und mit 1 *n*-Ammoniak in den Meßkolben hinuntergespült und bis zur Marke aufgefüllt. Da das Phenol Feuchtigkeit enthielt, wurde die genaue Menge durch Titration mit Brom nach Koppeschaar⁴⁾ ermittelt. Die vierte Lösung enthielt nur 1.3 Mol von den angewandten 1.6 Mol pro Liter homogen gelöst. Das übrige hatte sich abgesondert. Für reines Wasser beträgt die Löslichkeit 6 % = 0.63 Mol pro Liter. Die titrimetrische Bestimmung des Ammoniaks wurde erschwert, weil eine geringfügige Menge eines in diesen Lösungen sich bildenden Farbstoffes die ammoniakalische Lösung tief blau gefärbt hatte. Um die genauen Ammoniak-Gehalte zu ermitteln wurde noch ein fünfter Versuch gemacht mit einer auf folgende Weise zubereiteten Lösung: 1.03 Mol Phenol wurden in einem tarierten Literkolben abgewogen und mit 1.008-*n*. Ammoniak bis zur Marke aufgefüllt wieder gewogen. Das Gewicht des hinzugefügten Ammoniaks betrug 910 g, die Dichte 0.992, somit das Volumen 917 ccm, woraus

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Breslau 1900. ²⁾ Inaug.-Dissertat., Breslau 1903.

³⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **28**, 97.

⁴⁾ Ztschr. f. anal. Chem. **15**, 233.

sich der Titer zu 0.924 berechnete, Hiermit übereinstimmend wurde der Ammoniaktitert zu 0.925-*n*. gefunden. Aus diesen Zahlen wurden nun unter Annahme desselben spezifischen Phenolvolums (83 cm³/1.03 Mol.) die Titer der übrigen Lösungen berechnet. Für die weiteren Berechnungen kamen nur diese Werte in Betracht. Die Partialdrucke nebst den dazugehörigen Totalgehalten an Ammoniak und Phenol sind in folgender Tabelle gegeben.

Tabelle I.

NH ₃ Mol/l	C ₆ H ₅ .OH Mol l	NH ₃ -Druck in mm Hg bei 25°
1.008	—	13.56
0.988	0.245	11.47
		11.46 } Mittel
		11.47 } 11.47
0.969	0.492	9.89
		9.96 } 9.91
		9.89 } 9.91
0.929	0.980	7.82
		7.96 } 7.90
		7.89 } 7.90
		7.98 } 7.90
0.925	1.03	7.76
0.900	1.33	6.42
		6.52 } 6.49
		6.54 } 6.49

Die Berechnung der Konzentrationen des freien Ammoniaks, des Ammoniumphenolats, des freien Phenols und der Hydrolysenkonstante gestaltet sich nun folgendermaßen. Die Ammoniak-Konzentrationen sind, wie Gaus gefunden hat, dem Henryschen Gesetze gemäß proportional ihren Partialdrucken, und zwar beträgt der Druck für 1.0-*n*. Ammoniak nach Messungen desselben Forschers 13.45 mm Hg. Die Konzentrationen des freien Ammoniaks für die gefundenen Partialdrucke P_{NH_3} sind somit $\frac{P_{NH_3}}{13.45}$. Die Konzentration des zunächst vollständig dissoziiert behandelten Salzes ist gleich der Gesamt-Ammoniakkonzentration $B - \frac{P_{NH_3}}{13.45}$, das freie Phenol = Total-Phenolgehalt s minus Salzkonzentration, also $s - (B - \frac{P_{NH_3}}{13.45})$ und schließlich die Hydrolysenkonstante

$$K = \frac{\frac{P_{NH_3}}{13.45} (s - B + \frac{P_{NH_3}}{13.45})}{(B - \frac{P_{NH_3}}{13.45})^2} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

Die Resultate sind in der Tabelle II gegeben.

Tabelle II.

NH ₃ Drucke in mm Hg	freies NH ₃ (B) in Mol/l	C ₆ H ₅ ·ONH ₄ in Mol/l	freies C ₆ H ₅ ·OH in Mol/l	K	α
11.47	0.85	0.13	0.11	5.1	1
9.91	0.74	0.23	0.26	3.6	0.83
7.90	0.59	0.34	0.64	3.2	0.79
7.76	0.58	0.35	0.68	3.2	0.79
6.49	0.48	0.42	0.91	2.5	0.70

K_s, die Dissoziationskonstante des Phenols, = $1.3 \cdot 10^{-10}$; K_b, die Dissoziationskonstante des Ammoniaks, = $1.8 \cdot 10^{-5}$, und K_w, das Ionenprodukt des Wassers, = $1.2 \cdot 10^{-14}$. Aus diesen Zahlen ergibt sich als theoretischer Wert für die Hydrolysenkonstante des Ammoniumphenolats 5.1, der mit der gefundenen bei der an Phenol verdünntesten Lösung übereinstimmt. Daß bei den übrigen Lösungen die Konstanten mit zunehmender Konzentration scheinbar kleiner werden, beruht jedenfalls darauf, daß man für höhere Konzentrationen das Salz nicht mehr als vollständig dissoziiert annehmen darf, wie es die einfache Formel voraussetzt. Wenn man der unvollständigen Dissoziation Rechnung trägt, so kommt der Dissoziationsgrad α des Salzes in folgender Form hinein:

$$\frac{K_w}{K_s \cdot K_b} = \frac{(\text{Konz. Säure})(\text{Konz. Base})}{(\text{Konz. Salz})^2 \alpha^2}$$

Unter Annahme des theoretischen Wertes 5.1 als Hydrolysenkonstante kann für die Lösungen mit abweichenden K-Werten der Dissoziationsgrad berechnet werden:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{5.1}}$$

Die in der Tabelle II unter α so berechneten Zahlen für den Dissoziationsgrad fallen durchaus in den Bereich der Wahrscheinlichkeit.

Obige Untersuchungen sind im Verlauf einer größeren Untersuchung über die Ammoniumsalze schwacher Säuren ausgeführt worden; sie werden noch fortgesetzt.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. R. Abegg meinen aufrichtigsten Dank sowohl für die Anregung zur Arbeit als für gewährten Rat und Beistand auszusprechen.