

## 201. Karl Lauer: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, XIV. Mitteil.: Zur Kenntnis der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl.-Japan. Universität in Kyoto.]  
(Eingegangen am 21. April 1937.)

Für das Verständnis der Umsetzungen in Lösung war früher die Notwendigkeit nachgewiesen worden, daß auch die einfachen, aromatischen Kohlenwasserstoffe in Lösung in „dynamischer“ Form anwesend sein müssen<sup>1)</sup>. Um eine einheitliche Schreibweise zu sichern, bezeichnen wir, entsprechend einem Vorschlage von F. Arndt und B. Eistert<sup>2)</sup>, mit dem üblichen Bindestrich je zwei zusammengehörige Bindungselektronen. Ein Paar nichtbindender Elektronen werden durch einen nur mit einem Atom verbundenen Strich, einzelne Elektronen durch einen Punkt dargestellt. Schließlich sollen kationoide Atome oder Stellungen durch ein Pluszeichen, anionoide durch ein Minuszeichen gekennzeichnet sein.

Für die Formulierung des Naphthalins in Lösung ergibt sich dann die Schreibweise I, aus der zu entnehmen ist, daß im Naphthalin an einer  $\alpha$ -Stellung kationoide Polarität auftritt, während die ionoide Natur der übrigen Stellungen, entstanden durch Induktion, daneben zu vernachlässigen ist.

In diesem Molekül entsteht durch die Induktionswirkung des Lösungsmittels infolge Verschiebung eines Bindungselektrons am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine Deformation seines Feldes, die sich in seiner kationoiden Natur dann nach außen bemerkbar macht, vor allem bei Umsetzungen. Gleichzeitig wird durch die Verschiebung des einen Elektrons der aromatische Charakter des anellierten Ringes erhöht.

An der kationoiden Stellung des Naphthalin-Moleküls herrscht Elektronen-Druck, der sich in zweifacher Weise auswirkt. Zuerst besteht dort die Neigung, sich mit Gruppen umzusetzen, die diesem Elektronen-Druck entgegenkommen, also mit solchen, deren Haftatom negativer Natur ist. Dann aber erhebt sich die Frage, wie sich dieser Elektronen-Druck auf die anderen Stellungen des Moleküls auswirken wird. Die kationoide Polarität in der einen  $\alpha$ -Stellung erzeugt ein unsymmetrisches Molekül, das als solches natürlich nicht bestehen kann, sondern nur im System Naphthalin-Lösungsmittel. In diesem aber ist es durch Konzentration, Temperatur und Natur des Lösungsmittels vollkommen eindeutig definiert. Nach den Vorstellungen der Theorie der alternierenden Polarität wird auch in allen übrigen Bindungen des Moleküls eine mit der Entfernung vom Ausgangspunkt abnehmende, alternierende Polarität auftreten. Daß diese im Falle des Naphthalins nicht groß sein kann, ergibt sich aus der Überlegung, daß bereits die Ausgangspolarität gegenüber der durch polare Gruppen ausgelösten verhältnismäßig gering ist.

Nimmt man zur Vereinfachung der Verhältnisse an, daß nur die Ausgangspolarität, also die kationoide Natur einer  $\alpha$ -Stellung, nennenswert ist, dann erhebt sich die weitere Frage, wie sich diese Ausgangspolarität beim Eintritt eines Substituenten ins Molekül des Naphthalins verhalten wird.

### I) Die Phenole.

Tritt eine Hydroxylgruppe in eine  $\alpha$ -Stellung des Naphthalins ein, so kann und wird dies in der kationoiden Stellung erfolgen. In diesem Falle wird

<sup>1)</sup> B. 69, 968, 1061 [1936].

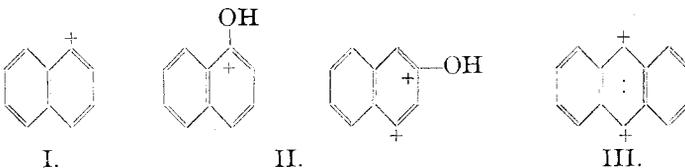
<sup>2)</sup> B. 68, 193 [1935]; 69, 2381 [1936].

sich die Wirkung des kationoiden Kohlenstoff-Atoms mit der des anionoiden Sauerstoff-Atoms vereinigen, die beiden Wirkungen werden sich gegenseitig verstärken. Die Bindung wird dadurch fest werden, so daß sich gegenüber einer phenolischen Hydroxylgruppe, die an einem unpolaren oder gar anionoiden Kohlenstoff-Atom haftet, deutliche physikalische Unterschiede ergeben werden.

Tritt die Hydroxylgruppe nicht an das ursprünglich kationoide Kohlenstoff-Atom, so wird dies bei der unter sich unbedingten Gleichwertigkeit aller vier  $\alpha$ -Stellungen keinen Unterschied ausmachen, da sich nun auch der Sitz der ursprünglichen kationoiden Polarität des Naphthalin-Moleküls an dieses  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom verschieben wird.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei Eintritt der Hydroxylgruppe in eine  $\beta$ -Stellung. Auch hier wird durch die eintretende Gruppe am Haftkohlenstoff-Atom kationoide Polarität induziert werden. Nun kann aber die ursprüngliche Naphthalin-Polarität niemals an einem  $\beta$ -Kohlenstoff-Atom sitzen. Es werden sich daher die beiden kationoiden Kohlenstoff-Atome so einstellen, daß der Sitz der Naphthalin-Polarität sich an dem zur Hydroxylgruppe  $m$ -ständigen  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom befindet (II). In diesem Falle verstärken sich die beiden Wirkungen gegenseitig. In jedem Falle wird sich infolge „Fließens“ der Polarität ein Zustand einstellen, der quantitativ verschieden von dem des Phenols oder  $\alpha$ -Naphthols ist.

Im allgemeinen ist also bis hierher festzustellen, daß sich im  $\alpha$ -Naphthol gegenüber dem Phenol starke Veränderungen der durch die polaren Verhältnisse bestimmten physikalischen Eigenschaften zeigen müssen, während diese Veränderungen beim  $\beta$ -Naphthol geringer sein sollen. Außerdem aber kann man voraussehen, daß bei beiden Naphtholen die Änderungen nach derselben Seite vom Phenol aus liegen müssen, da sich auch beim  $\beta$ -Naphthol die Wirkung der Hydroxylgruppe mit der der ursprünglichen kationoiden Polarität des Naphthalin-Moleküls vereinigen wird. Infolge der mit der Entfernung abnehmenden induzierten Polarität wird der Endbetrag beim  $\alpha$ -Naphthol größer sein als beim  $\beta$ -Naphthol.



Ganz ähnlich sollen die Verhältnisse auch bei den sich vom Anthracen ableitenden Phenolen liegen. Für die dynamische Formel des Anthracens in Lösung hatten wir die durch III wiedergegebene Schreibweise vorgeschlagen, nach der die beiden „reaktionsfähigen“ Stellungen 9 und 10 kationoide Natur sind. Infolge der gegenseitigen Lage der beiden Ausgangspolaritäten muß die kationoide Natur dieser Stellungen geschwächt sein. Bei Übertragung der vorstehend entwickelten Gedankengänge auf das Anthracen ergibt sich: das 9-Anthrol muß sich in seinen Eigenschaften, die durch die Polarität bedingt sind, noch stärker vom Phenol entfernen als das  $\alpha$ -Naphthol. Beim 1-Anthrol werden diese Eigenschaften zwischen denen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols liegen, und schließlich wird sich das 2-Anthrol nur wenig vom Phenol und  $\beta$ -Naphthol unterscheiden sollen.

Unsere Auffassung vom Bau der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die als entscheidend die Ausbildung kationoider Stellungen ansieht, wobei die Ursache für die Ausbildung zwar in Elektronenverschiebungen zu suchen sein wird, ohne daß aber Versuche zur Festlegung dieser Verschiebungen, die heute nicht mehr als reine Spekulationen sein können, gemacht werden sollen, steht in grundsätzlichem Widerspruch zur Auffassung von E. Clar<sup>3)</sup>, der zwei „radikalische“ Elektronen mit eventuell gemeinsamer Bahn annimmt. Ebenso kann bei Berücksichtigung aller physikalischen und chemischen Erfahrungen die von B. Eistert<sup>4)</sup> vorgeschlagene Auffassung nicht richtig sein, wonach an einem Kohlenstoffatom des Mittelkernes zwei Elektronen frei gebunden sind, während die *para*-Stellung hierzu kationoider Natur sein soll.

Betrachtet man die Eigenschaft der Phenole, die in erster Linie die polaren Verhältnisse eines Moleküls wiedergibt, das Dipol-Moment, dann ergeben sich in der Reihe: Phenol,  $\beta$ -Naphthol, 2-Anthrol, 1-Anthrol,  $\alpha$ -Naphthol die Momente: 1.56, 1.53, 1.53, 1.44, 1.40 e. s. E.<sup>5)</sup>. Die gleichen Regelmäßigkeiten finden sich auch bei den anderen Abkömmlingen der Kohlenwasserstoffe<sup>6)</sup>. Durch die Vergrößerung der kationoiden Polarität am Haft-Kohlenstoffatom werden demnach die Dipol-Momente der Phenole verkleinert. Hierbei ist es für unsere Betrachtung ohne Bedeutung, ob diese Verkleinerung durch eine Annäherung der Schwerpunkte oder eine verschiedene Winkelung der polaren Gruppe verursacht wird.

Eine Entscheidung der Frage, ob die Winkelung der polaren Gruppe tatsächlich Ursache des veränderten Momentes ist, wäre möglich, wenn es eine andere Eigenschaft der Phenole mit für Vergleichszwecke genügender Genauigkeit zu messen gelänge, die ebenfalls in direkter Beziehung zu den polaren Verhältnissen des Moleküls steht. Eine solche Eigenschaft ist die elektrolytische Dissoziationskonstante. Die Veränderung der Dissoziationskonstanten könnte im gleichen oder entgegengesetzten Sinne verlaufen wie die Veränderung der Dipol-Momente. Infolge Fehlens eines zweiten, räumlichen Dipols kann auch hier wieder eine Störung der Verhältnisse nicht erwartet werden.

Theoretisch besteht die Schwierigkeit, daß die Dipol-Momente konstante physikalische Bedeutung haben, während die Dissoziationskonstanten als Gleichgewichtskonstanten nicht eindeutig der Hin- oder Gegenreaktion zuzuordnen sind, und daher bei Vergleichen Vorsicht geboten erscheint. Immerhin sei angenommen, daß der Assoziationsvorgang für alle Phenole gleich ist und damit in der Dissoziationskonstanten der Unterschied im Dissoziationsvorgang quantitativ erfaßt werde.

Nach W. Kossel ist der Dissoziationsgrad einer Säure um so kleiner, je größer die Ladung der Ionen und je kleiner ihr Abstand ist. Die von uns untersuchten Phenole tragen alle gleiche Ladung, ihr Ionen-Abstand ist unbekannt<sup>7)</sup>.

Eine Entscheidung der Frage nach dem Sitz eines Dipols ist zurzeit unmöglich. Allgemein aber nimmt man an, daß z. B. für Chlor-Abkömmlinge das Chlor und sein Haft-Kohlenstoffatom als Sitz des Dipols anzusehen sind. Entsprechend käme für die Hydroxylgruppe das Sauerstoffatom und das Haft-Kohlenstoffatom in Frage. Durch die Verkleinerung des Momentes kann nun

<sup>3)</sup> B. **65**, 503 [1932].

<sup>4)</sup> B. **69**, 2393 [1936].

<sup>5)</sup> Momente der Anthrole nach unseren Messungen; die übrigen siehe: K. Higasi, Scient. Pap. Inst. phys. chem. Res., Tokyo, **22**, 448 [1933].

<sup>6)</sup> z. B. Journ. chem. Soc. London **1936**, 393.

<sup>7)</sup> Ann. Physique [4] **49**, 229 [1916].

das Wasserstoff-Ion fester oder lockerer gebunden werden. Eine Vorhersage ist bei der Unsicherheit einer Festlegung des Dipols nicht möglich. Aus unseren Messungen ergibt sich jedoch mit eindeutiger Sicherheit, daß mit fallendem Moment bei den einwertigen Phenolen die elektrolytische Dissoziationskonstante größer wird. Die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung nähert sich also immer mehr einer idealen Ionen-Bindung.

Infolge der Schwerlöslichkeit der Phenole des Naphthalins und Anthracens in Wasser, haben wir die elektrolytische Dissoziation der Anthrole nur in 25-proz. Äthylalkohol durch Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration bestimmen können. Natürlich mußte dabei auf den sogenannten Alkohol-Fehler des verwendeten Indicators Rücksicht genommen werden.

Die Vergleichbarkeit der so ermittelten Dissoziationskonstanten ist unter Berücksichtigung der sehr großen Verdünnungen, die zur Anwendung kamen, gewährleistet. Außerdem zeigte ein Vergleich der in dem verdünnten Alkohol gemessenen Dissoziationskonstanten mit den von uns in Wasser gemessenen für Phenol und die beiden Naphthole ein übereinstimmendes Verhältnis von 6.2, so daß bei der Übereinstimmung aller Konstanten in Alkohol auch für die Anthrole dieses Verhältnis angenommen werden darf. In der folgenden Tafel I haben wir die auf Grund dieser Verhältniszahl berechneten Dissoziationskonstanten der Anthrole in Wasser geklammert eingesetzt. Das 9-Anthrol konnte wegen seiner Unbeständigkeit nicht untersucht werden.

G. F. Hüttig<sup>8)</sup> hat zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten schwer löslicher und schwacher Elektrolyte eine Methode angegeben, mittels derer aus Löslichkeitsmessungen die Konstante erhalten wird. Da bei den Naphtholen und Anthrolen die Messung der Ionen-Konzentrationen und der elektrolytischen Leitfähigkeit infolge der geringen Löslichkeit einerseits, der sehr nahe beieinanderliegenden Dissoziationskonstanten andererseits immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, für unsere Überlegungen jedoch möglichst genaue und vergleichbare Werte erwünscht waren, haben wir daher nach der Methode von Hüttig ebenfalls gearbeitet. Die erhaltenen Dissoziationskonstanten stimmen mit den durch Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration ermittelten ausgezeichnet überein.

Tafel 1. Dissoziationskonstanten der Phenole  $K \cdot 10^{10}$  und relative Leitfähigkeiten  $\Lambda$ .

Bemerkung	Phenol	$\beta$ -Naphthol	2-Anthrol	1-Anthrol	$\alpha$ -Naphthol
$\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E. . . . .	1.56	1.53	1.53	1.44	1.40
K a. d. Schrifttum <sup>9)</sup> (Mittelwert) . . . . .	1.15	1.30	—	—	1.50
K aus (H <sup>+</sup> )-Messung	1.10	1.17	(1.19)	(1.31)	1.40
K aus d. Löslichkeit	—	1.24	1.20	1.33	1.49
K a. d. (H <sup>+</sup> )-Messung in 25-proz. Alkohol	0.176	0.189	0.192	0.211	0.226
$\Lambda$ in fl. HF <sup>10)</sup> . . . .	1.00	5.00	—	—	5.90
$\Lambda$ Na-Salz in fl. NH <sub>3</sub> <sup>11)</sup>	1.00	1.70	—	—	2.10
rel. Verätherungsge- schw. d. Na-Salze <sup>12)</sup>	1.00	1.10	—	—	1.26
Raman-Spektrum <sup>13)</sup>	normal	kaumgestört	—	—	starkgestört

<sup>8)</sup> Ztschr. physik. Chem. **87**, 129 [1914]. <sup>9)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen 5. Aufl.

<sup>10)</sup> W. Klatt, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **222**, 225 [1935].

<sup>11)</sup> C. A. Kraus u. E. G. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3542 [1933].

<sup>12)</sup> H. E. Cox, Journ. chem. Soc. London **113**, 670 [1935].

<sup>13)</sup> H. Gockel, Ztschr. physik. Chem. B. **29**, 79 [1935].

Das Dipol-Moment kann als Maß der Veränderungen nicht nur des eigentlichen Dipols angesehen werden, sondern auch der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung, die für die Dissoziationskonstante verantwortlich ist. Beide können daher miteinander in Beziehung gebracht werden. Tatsächlich ist das Produkt aus den Dissoziationskonstanten und dem Quadrat der Dipol-Momente für alle Phenole, die wir untersuchten, ein konstanter Wert. Dieser besitzt natürlich keinerlei reale Bedeutung, zeigt jedoch eindeutig, daß unsere Überlegungen richtig sind. Er läßt weiters mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten, daß die Veränderungen, die sich im Dipol-Moment zu erkennen geben, nicht durch eine veränderte „Winkelung“ des Dipols bedingt sind, sondern durch energetische Veränderungen, die den „Abstand“ der Ionen betreffen. Das Dipol-Moment ist zwar nicht das direkte Maß einer Energie, die es verursachenden Kräfte aber sind energetischer Natur und laufen demnach in diesen einfachen Dipol-Molekülen dem Moment parallel. Ihre Wirkung auf die ionisierbare Bindung ist eine energetische, die mit dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

Tafel 2. Produkte aus dem Quadrat der Momente  $\mu$  und den Dissoziationskonstanten  $K \cdot 10^{10}$  bzw. den relativen  $\Lambda$  oder Verätherungsgeschwindigkeiten  $V$ .

Bemerkung	Phenol	$\beta$ -Naphthol	2-Anthrol	1-Anthrol	$\alpha$ -Naphthol
$K \cdot \mu$ .....	1.71	1.90	1.83	1.89	2.06
$K \cdot \mu^2$ .....	2.74	2.85	2.80	2.74	2.84
$KA \cdot \mu^2$ .....	1.67	1.70	1.74	1.68	1.69
$\Lambda \cdot \mu^2$ (fl. HF) .....	—	1.17	—	—	1.16
$\Lambda \cdot \mu^2$ (fl. $NH_3$ ) .....	—	4.00	—	—	4.10
$V \cdot \mu^2$ .....	2.43	2.57	—	—	2.47

Tafel 3. Verhältnis der in Wasser und 25-proz. Äthylalkohol gemessenen Dissoziationskonstanten  $K \cdot 10^{10}$ . In Klammer aus der Verhältniszahl berechnete Konstanten in Wasser.

	Phenol	$\beta$ -Naphthol	2-Anthrol	1-Anthrol	$\alpha$ -Naphthol
$K$ (Wasser) .....	1.10	1.17	(1.19)	(1.31)	1.40
$K$ (Alkohol) .....	0.176	0.189	0.192	0.211	0.226
$KW/KA$ .....	6.25	6.20	(6.20)	(6.20)	6.18

### Zusammenfassung.

Die elektrolytische Dissoziation der einfachen aromatischen Phenole ist, wenn auch nur wenig, so doch deutlich untereinander verschieden. Die Stärke der Dissoziation verläuft in umgekehrter Richtung wie die entsprechenden Dipol-Momente. Das Produkt aus der Dissoziationskonstanten und dem Quadrat der Momente ist konstant.

Die Ursache für den Gang der Dipol-Momente und Dissoziationskonstanten ist in der Polarisierbarkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu suchen, wie sie sich in dem durch unsere Formeln ausgedrückten Sinne bei den mehrkernigen Kohlenwasserstoffen unter Ausbildung kationoider Stellungen zu erkennen gibt.

Erwartungsgemäß kann beim Eintritt eines Substituenten in das Naphthalin und Anthracen der Einfluß der kationoiden Polarität auf die Eigenschaften des Substituenten studiert werden, ohne daß äußere Feldwirkungen sich störend bemerkbar machen. Beweis dafür ist die Konstanz des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten zum Quadrat der Dipol-Momente.

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von Yoshihiro Abiko.)

Verwendete Stoffe: Die Naphthole, reinste Handelsprodukte, wurden durch Destillation im Vak. und nachfolgende, mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol und Wasser gereinigt, bis ihre Lösungen vollkommen farblos waren.

$\alpha$ -Naphthol: Schmp. 94.1—94.2<sup>0</sup>.  $\beta$ -Naphthol: Schmp. 122.4—122.5<sup>0</sup>.

Die Anthrole wurden nach den Angaben des Schrifttums<sup>14)</sup> hergestellt, über die Acetate gereinigt und bis zur Analysenreinheit und konstantem Schmelzpunkt abwechselnd aus Essigsäure und Benzol umkrystallisiert.

$\alpha$ -Anthrol: Aus Eg. gelbe Nadeln vom Schmp. 152—152.5<sup>0</sup>.  $\beta$ -Anthrol: Aus Eg. hellgelbe Spieße, die bei 254—256<sup>0</sup> unter Zersetzung schmolzen.

Wasser: Das für die Leitfähigkeitsmessungen bzw. die Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration verwendete Wasser wurde durch Destillation eines Leitfähigkeitswassers des Handels hergestellt.

Eigenleitfähigkeit bei 20<sup>0</sup>:  $0.82 \times 10^{-6}$ .

Bestimmung der Dipol-Momente: Die Momente der beiden Anthrole wurden in verdünnt benzolischer Lösung bestimmt. Die Messung der DEK erfolgte nach dem Schwebverfahren, bezogen auf  $\epsilon$  Benzol gleich 2.283 bei 20<sup>0</sup>. Die Brechungskoeffizienten wurden mittels eines Pulfrichschen Refraktometers bestimmt und auf unendlich lange Wellen extrapoliert. Die Meßergebnisse sind in den Tafeln 4 und 5 zusammengestellt.

Tafel 4. 1-Anthranol in Benzol-Lösung.

C	d	$\epsilon$	$n^2$	$P_2$	$\mathbb{E}P_2$
0.01500	0.8852	2.3256	2.2692	97.38	54.34
0.01340	0.8840	2.3212	2.2676	97.52	54.86
0.01022	0.8817	2.3101	2.2669	97.29	54.16
0.00891	0.8807	2.3045	2.2664	97.34	53.75
$P_2 - \mathbb{E}P_2 = 43.1$			$\mu = 1.44 \cdot 10^{-18}$		

Tafel 5. 2-Anthrol in Benzol-Lösung.

C	d	$\epsilon$	$n^2$	$P_2$	$\mathbb{E}P_2$
0.01405	0.8841	2.3268	2.26812	101.38	54.16
0.01260	0.8834	2.3219	2.26705	102.56	54.89
0.01005	0.8812	2.3109	2.26524	102.94	55.07
0.00864	0.8803	2.3056	2.26432	103.18	54.02
$P_2 - \mathbb{E}P_2 = 48.4$			$\mu = 1.53 \cdot 10^{-18}$		

Dissoziationskonstanten in Wasser: Die elektrolytischen Dissoziationskonstanten in Wasser wurden durch colorimetrische Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration teilweise neutralisierter Lösungen ermittelt. Temperatur 20<sup>0</sup>. Konzentration in Mol/l. Phenolphthalein als Indicator.  $\alpha$ :  $P = 0.9$ ;  $\beta$ - und  $\alpha$ -Naphthol = 0.95.

Lösung	pH	K. $10^{10}$
20 ccm 0.05-n. Phenol — 10 ccm 0.05-n. NaOH	9.85	1.13
20 ccm 0.05-n. Phenol — 2 ccm 0.05-n. NaOH	8.96	1.08
20 ccm 0.005-n. 2-Naphthol — 10 ccm 0.005-n. NaOH	9.92	1.14
20 ccm 0.005-n. 2-Naphthol — 2 ccm 0.005-n. NaOH	8.92	1.21
20 ccm 0.003-n. 1-Naphthol — 10 ccm 0.003-n. NaOH	9.82	1.42
20 ccm 0.003-n. 1-Naphthol — 2 ccm 0.003-n. NaOH	8.86	1.38

Dissoziationskonstanten in 25-proz. Äthylalkohol: Die Messungen wurden in Äthylalkohol von 25 Volumteilen ausgeführt mit Thymolphthalein als Indicator bei 20°. Die gefundenen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen wurden zur Behebung des Alkohol-Fehlers des Thymolphthaleins durch Zuzählen von 0.35 zum pH-Wert korrigiert.  $\alpha = 0.95$ .

Lösung	pH (gef.)	K. $\cdot 10^{11}$
20 ccm 0.005-n. Phenol — 10 ccm NaOH	10.37	1.80
20 ccm 0.005-n. Phenol — 2 ccm NaOH	9.41	1.72
20 ccm 0.005-n. $\beta$ -Naphthol — 10 ccm NaOH	10.34	1.93
20 ccm 0.005-n. $\beta$ -Naphthol — 2 ccm NaOH	9.38	1.85
20 ccm 0.005-n. $\alpha$ -Naphthol — 10 ccm NaOH	10.27	2.28
20 ccm 0.005-n. $\alpha$ -Naphthol — 2 ccm NaOH	9.30	2.23
20 ccm 0.005-n. 1-Anthrol — 10 ccm NaOH	10.31	2.07
20 ccm 0.005-n. 1-Anthrol — 2 ccm NaOH	9.31	2.16
20 ccm 0.005-n. 2-Anthrol — 10 ccm NaOH	10.33	1.95
20 ccm 0.005-n. 2-Anthrol — 2 ccm NaOH	9.37	1.90

Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus der Löslichkeit<sup>8)</sup>.

Die für die Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Alkalien Natriumhydroxyd und Ammoniak wurden nach den Angaben des Schrifttums gereinigt und ihre Konzentration durch Titration mit  $n/100$ -HCl bestimmt.

Die Bestimmung der Konzentration der Phenole erfolgte entsprechend den Angaben von G. F. Hüttig.

Beispiel: Eine wäßrige Lösung von Ammoniak der Konzentration 0.016734-n. wurde mit feingepulvertem  $\beta$ -Naphthol bis zur Sättigung stehen gelassen, 25 ccm der so erhaltenen Lösung mit HCl angesäuert und das ausgeschiedene Naphthol auf einem Glasritten-Tiegel abgesaugt und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0.0044 g Naphthol. Die Konzentration der erhaltenen Naphthol-Lösung ist daher: 0.0013611 Mol/l.

Mit Hilfe der Formel 1 ergibt sich  $k.l$  zu  $6.8 \times 10^{-14}$  bei 25°.

Formel 1:  $k.l = (kw/k) \cdot (\text{Konz. des Salzes/Konz. der freien Base})$

In ähnlicher Weise wurden die  $K.l$ -Werte für alle Phenole in starken und schwachen Basen, jeweils für zwei Konzentrationen bestimmt.

Tafel 4.  $K.l$ -Werte für die Phenole in 1) verd.  $\text{NH}_3$ , 2) verd. NaOH bei 25°.  $K_w$  ist  $1.05 \times 10^{-14}$ ,  $K_A$  ist  $1.806 \times 10^{-5}$ .

Lösung	$\beta$ -Naphthol	2-Anthrol	1-Anthrol	$\alpha$ -Naphthol
$\text{NH}_3$	$6.85 \times 10^{-14}$	$9.45 \times 10^{-15}$	$4.06 \times 10^{-15}$	$4.86 \times 10^{-14}$
NaOH	$6.47 \times 10^{-14}$	$8.67 \times 10^{-15}$	$3.78 \times 10^{-15}$	$4.18 \times 10^{-14}$
Löslich in $\text{H}_2\text{O}$	$5.36 \times 10^{-4}$	$4.72 \times 10^{-5}$	$1.85 \times 10^{-5}$	$3.03 \times 10^{-4}$
$K_{25^\circ} \cdot 10^{10}$	1.24	1.20	1.33	1.49