

- [4] J. BJERRUM, *Acta chem. scand.* **18**, 843 (1964).
 [5] H. M. MC CONNELL, *J. chem. Physics* **25**, 709 (1956).
 [6] W. SCHNEIDER & A. V. ZELEWSKY, *Helv.* **48**, 1529 (1965).
 [7] R. J. BRUEHLMANN & F. H. VERHOEK, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 1401 (1948); C. J. HAWKINS & D. D. PERRIN, *J. chem. Soc.* **1962**, 1351.
 [8] A. F. WELLS, «*Structural Inorganic Chemistry*» (3. Aufl. 1962), p. 857ff.
 [9] J. M. H. THORNLEY, B. W. MANGUM, J. H. E. GRIFFITHS & J. OWEN, *Proc. physic. Soc. (London)* **78**, 1263 (1961).
 [10] M. SHARNOFF, *J. chem. Physics* **42**, 3383 (1965).
 [11] F. LIONS & K. V. MARTIN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1273 (1957).
 [12] C. A. BATES, W. S. MOORE, K. J. STANDLEY & K. W. H. STEVENS, *Proc. physic. Soc. (London)* **79**, 73 (1962).
 [13] H. S. MASON, *Biochem. biophysic. Research Comm.* **10**, 11 (1963).
 [14] T. NAKAMURA, *Biochim. biophysica Acta* **30**, 44 (1958).
 [15] K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Helv.* **47**, 1440 (1964).
 [16] K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Helv.* **47**, 1609 (1964).
 [17] S. FALLAB, *Z. naturw.-med. Grundlagenforsch.* **7**, 333 (1963).
 [18] T. NAKAMURA, *Biochim. biophysica Acta* **30**, 538, 640 (1958); H. BEINERT, D. E. GRIFFITHS, D. C. WHARTON & R. H. SANDS, *J. biol. Chemistry* **237**, 2337 (1962); J. PEISACH & W. G. LEVINE, *Biochim. biophysica Acta* **77**, 615 (1963); E. WALAAS, O. WALAAS & S. HAAVALDSEN, *Arch. Biochemistry Biophysics* **100**, 97 (1963).

158. Zur Berechnung der Aciditätskonstante von Sorbit aus der Sorbitolysekinetik von Reaktivfarbstoffen

4. Mitteilung über reaktionsmechanistische Untersuchungen an Reaktivfarbstoffen¹⁾

von P. Rys und Hch. Zollinger

(27. IV. 66)

Diskussionen mit den Herren Drs. J. R. ASPLAND und A. JOHNSON (College of Science and Technology, Universität Manchester) veranlassten uns, die Grundlagen des von uns aus der Sorbitolysekinetik eines Monochlortriazinreaktivfarbstoffes bestimmten pK -Wertes von *D*-Sorbit [1] zu überprüfen. Unsere Berechnungen setzten für alle Reaktionslösungen mit verschiedenen Sorbitkonzentrationen aber gleicher Pufferzusammensetzung den gleichen pH-Wert von 11,57 voraus. Wie jedoch aus der Kolonne der berechneten Hydroxylionenkonzentrationen von Tab. 2 [1] hervorgeht, nimmt diese mit steigender Sorbitkonzentration ab. Daraus ergibt sich ein etwas veränderter pK -Wert des Sorbits (vgl. Tabelle; nach [1]: $pK = 13,14$).

Daraus ergeben sich folgende grundsätzlich unwesentlichen Änderungen bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der 3. Mitteilung [1]:

$${}_1k_1^{OR} = 1,31 \cdot 10^{-1} \quad (\text{statt } 1,81 \cdot 10^{-1}) \quad [s^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} l];$$

$$\frac{{}_1k_1^{OR}}{{}_1k_1^{OH}} = 26,8 \quad (\text{statt } 37,0).$$

¹⁾ 3. Mitteilung vgl. [1].

Berechnung der Aciditätskonstante von Sorbit bei 60°²⁾

RF ₂ ;	KOH-Puffer		pH = 11,57 ³⁾		T = 60°	
[F] ₀	[C ₆ H ₁₄ O ₆]	k _{ps} ^{OH}	[[⊖] OH] ⁴⁾	[C ₆ H ₁₃ O ₆ [⊖]]	log $\frac{[C_6H_{14}O_6^{\ominus}]}{[C_6H_{13}O_6]}$	pK
Mol/l	in Mol/l	in s ⁻¹		in Mol/l		
6 · 10 ⁻⁸	0,000	1,53 · 10 ⁻⁴	3,55 · 10 ⁻²	—	—	—
6 · 10 ⁻⁶	0,125	1,35 · 10 ⁻⁴	3,13 · 10 ⁻²	0,42 · 10 ⁻²	1,46	12,98
6 · 10 ⁻⁶	0,375	1,19 · 10 ⁻⁴	2,76 · 10 ⁻²	0,79 · 10 ⁻²	1,67	13,13
6 · 10 ⁻⁶	0,625	0,96 · 10 ⁻⁴	2,23 · 10 ⁻²	1,32 · 10 ⁻²	1,66	13,03
6 · 10 ⁻⁴	0,000	1,36 · 10 ⁻⁴	3,49 · 10 ⁻²	—	—	—
6 · 10 ⁻⁴	0,250	1,06 · 10 ⁻⁴	2,79 · 10 ⁻²	0,77 · 10 ⁻²	1,51	12,98
6 · 10 ⁻⁴	0,500	0,81 · 10 ⁻⁴	2,07 · 10 ⁻²	1,42 · 10 ⁻²	1,53	12,87
Durchschnittlicher \overline{pK}_{HOR}^{60} -Wert:						13,00 ± 0,13

Wir möchten ferner darauf hinweisen, dass diese Berechnung der Aciditätskonstanten von Sorbit auf der Annahme gründet, dass K_w für unseren relativ niedrigen Sorbitkonzentrationsbereich als konstant angenommen werden kann. Ob dies ebenfalls für hohe Sorbitkonzentrationen gilt, ist ungewiss.

Wir danken den Herren Drs. J. R. ASPLAND und A. JOHNSON für ihren Hinweis und dem STIPENDIENFONDS DER INTERNATIONALEN FÖDERATION TEXTILCHEMISCHER UND KOLORISTISCHER VEREINE, der P. R. einen Aufenthalt am College of Science and Technology der Universität Manchester ermöglichte.

SUMMARY

The first acid dissociation constant of sorbitol is redetermined ($pK_a = 13.00; 60^\circ$).

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. RYS & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 49, 761 (1966).
[2] C. D. HODGMAN, «Handbook of Chemistry and Physics», 44. Aufl. 1963, S. 1752.

²⁾ Bezeichnungen analog [1].

³⁾ Der pH-Wert bezieht sich auf sorbitfreie Lösungen.

⁴⁾ $K_w^{60} = 9,55 \cdot 10^{-14}$ [2]; $K_{H_2O}^{60} = 1,72 \cdot 10^{-16}$.