

Organische Säuren und Basen in nichtwässrigen Lösungen

(IV. Mitteilung)

Phenole und Amine

Von

Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Paul Baron Firecks und Matthias Muchitsch
Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Die vorliegende Abhandlung stellt im Zusammenhang mit den vorausgegangenen Mitteilungen¹ eine Erweiterung der von R. K r e m a n n auf thermoanalytischer Basis ausgeführten Untersuchungen² über die Verbindungsbildung schwach saurer und schwach basischer Komponenten dar. Bis jetzt wurden von mir in absolut alkoholischer Lösung Systeme untersucht, die neben verschiedenen Aminen Stoffe enthielten, deren saurer Charakter ganz oder doch vorwiegend durch die Anwesenheit einer oder mehrerer Karboxylgruppen bestimmt ist.

Außer der Karboxyl- vermag u. a. auch die Hydroxylgruppe für sich und besonders in Gegenwart negativierender Reste Wasserstoffionen abzuspalten und so dem Molekül die Eigenschaften einer Säure zu verleihen. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Phenole. Sie verhalten sich wie sehr schwache Säuren und wurden daher in Fortsetzung der eingangs erwähnten Arbeiten mit Ammoniak und mit einer Reihe aliphatischer und aromatischer Amine kombiniert, in absolut äthylalkoholischer Lösung auf die Verbindungsbildung mit den angeführten Basen konduktometrisch untersucht. Die Ergebnisse bringt die vorliegende Mitteilung.

In den folgenden Systemen ist mindestens der Charakter der sauren Komponente stets nur sehr schwach ausgeprägt, so daß sich häufig Kurvenbilder ergeben, die dem Typus II³ angehören. Das Verbindungsverhältnis ist mithin oftmals nicht durch die Lage des Maximums in der Molbruch-Leitfähigkeitskurve, sondern durch die Lage des maximalen Wertes von $\Delta = \alpha - \alpha_{\Sigma}$ gegeben, wenn

$$\alpha_{\Sigma} = \alpha_S + \alpha_B - \alpha_A \quad \text{und}$$

α die gemessene Leitfähigkeit des Systems,

¹ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 119, 533, 713.

² R. Kremann, Monatsh. f. Ch. 46, 193.

³ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 715, III. Mitteilung.

κ_S die gemessene Leitfähigkeit der sauren und

κ_B die gemessene Leitfähigkeit der basischen

Komponente stets ohne Abzug von κ_A , der gemessenen Eigenleitfähigkeit des nach der Kalkmethode getrockneten Äthylalkohols, bedeutet. Diese betrug im allgemeinen nicht über $2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$.

Die geringe Säurestärke der angewandten Phenole — es wurden Systeme mit Phenol, Brenzkatechin, Resorzin und Hydrochinon gemessen — bedingt in alkoholischer Lösung eine weitgehende solvolytische Spaltung der gebildeten salzartigen Verbindungen. Diese gibt sich als Gleichgewichtszustand in einem vollkommen steten Verlauf der durchaus abgerundeten und verflachten Leitfähigkeitskurven und wohl auch in einer Verschiebung der Maxima zu erkennen. Über das Stetig- und Flachwerden der Kurven als Folgeerscheinung der Solvolyse wurde in den früheren Mitteilungen gesprochen. Nach welcher Seite aber eine eventuelle Verschiebung der Maxima unter dem Einfluß der solvolytischen Spaltung erfolgt, ob diese ins Gebiet der stärkeren Base oder schwächeren Säure abwandern, ergibt sich ohneweiters aus dem Massenwirkungsgesetz. Da durch einen Überschuß der stärkeren Komponente, die weitergehend dissoziiert ist, die Solvolyse in erhöhtem Maße zurückgedrängt wird, herrscht in den Gebieten mit einem das Verbindungsverhältnis Säure zu Base überschreitenden Phenolgehalt stärkere Solvolyse als in den entsprechenden Lösungen mit überschüssigem Amingehalt. Mit der solvolytischen Spaltung ist in den vorliegenden Fällen eine Erniedrigung des Leitvermögens verbunden. Deshalb wandern die Maxima in das Gebiet, in dem die stärkere Base vorherrscht, ab. Diese Erscheinung wurde bei der Beurteilung der Verbindungsverhältnisse stets in Betracht gezogen. Deshalb wurde in Fällen, die keine ganz eindeutige Auslegung zulassen, bei der Angabe des Vereinigungsverhältnisses der sauren mit der basischen Komponente das phenolreichere bevorzugt. Es kommt also den Maximawerten in den phenolreicheren Gebieten eine größere Bedeutung als in den basischen Gebieten zu.

Die Lösungen wurden durch direkte Einwägen der reinen Substanzen hergestellt und die der aliphatischen Amine nach gehöriger Verdünnung mit Wasser titrimetrisch mit Salzsäure unter Anwendung von Methylrot als Indikator überprüft. Die ammoniakalischen Lösungen wurden durch Einleiten von Ammoniakgas, das aus Ammonchlorid und Kalk erhalten und in Trockentürmen und durch Kältemischungen gekühlten Kondensationsröhren getrocknet und gereinigt wurde, hergestellt. Ihr Gehalt wurde maßanalytisch bestimmt.

Alle Versuche wurden bei 25° C vorgenommen. Bei der Angabe der Molbrüche und der Verbindungsverhältnisse bezieht sich der Zähler auf die sauren, der Nenner auf die basischen Komponenten. Auf den Abszissen der Figuren sind die Molbrüche

Säure:Base nach fallenden Werten eingetragen. Auf Verbindungsbildung wird aus dem Auftreten maximaler Leitfähigkeits- oder Δ -Werte geschlossen und das Verhältniss aus der Lage dieser ausgezeichneten Punkte abgelesen. Alle prozentuellen Angaben beziehen sich auf Molprocente.

Systeme mit Phenol.

Die einfachste aromatische Verbindung, die ihren Säurecharakter allein der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe verdankt, ist das Phenol. Seine Dissoziationskonstante beträgt in wässriger Lösung nach Lundén⁴ $1'09 \cdot 10^{-10}$. Infolge dieser äußerst schwach sauren Eigenschaften sind die Phenolate in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert, und es ist zu erwarten, daß sie auch in Alkohol eine starke Solvolyse erleiden. Das Experiment bestätigt diese Erwartung: in allen im folgenden konduktometrisch untersuchten Systemen mit Phenol geht die Leitfähigkeitskurve, den über ein weites Gebiet nachweisbaren solvolytischen Gleichgewichtszuständen entsprechend, vollkommen stetig und stark abgerundet vom sauren ins basische Gebiet über.

Um der starken Alkoholyse zu begegnen und dadurch den Nachweis der Verbindungsbildung und besonders die Ermittlung des Verhältnisses präziser zu gestalten, wurden die Messungen häufig in konzentrierten Lösungen vorgenommen. Messungen derselben Systeme in größerer Verdünnung geben ein Mittel zur Erkennung einer eventuellen Assoziation. Die Untersuchungen der verdünnten Lösungen stoßen jedoch häufig auf Schwierigkeiten, die Werte verlieren oft an Sicherheit, und die Kurven verlaufen so flach, daß die Abweichungen von der Geraden vielfach innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen. Aber auch in konzentrierten Lösungen werden die Fehler recht bemerkbar. Dies ist besonders in den Systemen mit den schwachen Arylaminen (Anilin, Toluidin) der Fall (Fig. 4).

Die Ergebnisse sind in der beigefügten Tabelle I enthalten. Die in Klammer gesetzten Werte sind interpoliert.

Die Tabelle zeigt, daß in allen Systemen mit Phenol und

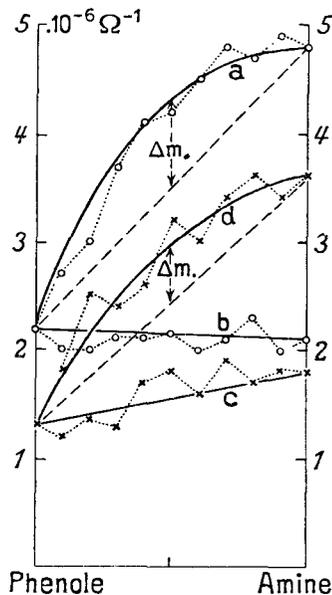


Fig. 1⁵.

⁴ Lundén, Zeitschr. f. phys. Ch. 70, 253.

⁵ Resorzin *a* mit *o*-, *b* mit *p*-Phenylendiamin 0·2 mol.; Hydrochinon *c* mit *o*-, *d* mit *p*-Phenylendiamin 0·1 mol.

Tabelle I. Phenol

a) Nach Versuchen

b) Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		Molprozent					
			100	90	80	70	65	60
a) Ammoniak	0·303	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·22	4·22	5·26	5·88	6·02	6·06
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·22	(1·4)	(2·0)	2·55		(2·9)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·8	3·26	3·33		3·2
a) "	0·196	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·15	2·42	3·12	3·64	3·80	3·92
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·15	(0·6)	(1·0)	1·3		1·6
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·8	2·1	2·3		2·3
a) "	0·100	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·09	1·08	1·72	1·90	2·05	2·10
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·09	(0·3)	(0·5)	(0·7)		(0·9)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·8	1·2	1·2		1·2
a) Diäthylamin	0·30	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·23	4·75	5·82	6·40	6·65	6·68
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·23	(0·9)	(1·5)	2·00		(2·48)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	3·8	4·3	4·40		4·2
a) "	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	3·25	4·12	4·63	4·75	4·82
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·7)	(1·1)	(1·5)		(1·8)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·6	3·0	3·1		3·0
a) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·10	1·62	2·22	2·58	2·67	2·70
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·10	(0·5)	(0·72)	(0·95)		(1·15)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·1	1·5	1·6		1·50
a) Trimethylamin	0·41	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·30	4·18	5·25	5·82	5·95	6·08
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·30	(1·0)	(1·5)	(1·9)		(2·3)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	3·2	3·7	3·9		3·8
a) "	0·21	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·19	2·40	3·15	3·66	3·80	3·87
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19	(0·6)	(1·0)	(1·3)		(1·5)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·8	2·2	2·4		2·4
a) Äthylendiamin	0·202	$\kappa \cdot 10^3 \Omega$	0·17	3·68	4·45	5·12	5·37	5·52
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(1·0)	(1·5)	1·98		(2·3)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·7	2·9	3·14		3·2
a) "	0·102	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·11	1·36	1·90	2·28	2·39	2·60
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·11	(0·6)	(0·9)	(1·2)		(1·4)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·8	1·0	1·1		1·2
b) "	0·065	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·08	1·02	1·38	1·72	1·76	1·82
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·08	(0·4)	(0·6)	(0·8)		(0·9)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·6	0·8	0·9		0·9
a) Benzylamin	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	1·44	1·83	2·02	2·16	2·24
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·4)	(0·7)	(0·9)		(1·0)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·0	1·1	1·1		1·2
b) "	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·10	0·85	1·05	1·41	1·50	1·54
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·10	(0·2)	(0·35)	0·5		0·6
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·6	0·7	0·9		0·9
a) Anilin	2·0	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	4·02	4·16	4·25	4·50	4·41	4·50
a) <i>o</i> -Phenylendiamin	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·15	0·16	0·16		0·18
a) <i>m</i> - "	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·15	0·17	0·20		0·19
a) <i>p</i> - "	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·20	0·22	0·27		0·30
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	0·16	0·19	0·22	0·25		0·28
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·01	0·00	0·02		0·02

1) Zwischen κ_{100} und κ_0 linear interpoliert.

und Amine.

mit M. Muchitsch.

mit P. B. Fireks.

P h e n o l									Graph. Darst.	Typ.	Verbin- dungen ²⁾			
55	50	45	40	35	30	20	10	0						
6·12	6·15 3·14 3·01	6·10	6·10 (3·4) 2·7	6·05	5·90 (3·7) 2·2	5·55 (3·9) 1·7	5·08 4·1 1·0	4·25 4·25 0·00	} Fig. 4	II	2:1			
3·90	4·00 1·78 2·22	4·00	3·95 (2·0) 2·0	3·95	3·90 (2·2) 1·7	3·58 (2·4) 1·2	3·26 (2·6) 0·6	2·74 2·74 0·00				} —	II	2:1
2·15	2·15 1·05 1·10	2·15	2·09 (1·2) 0·9	2·06	2·00 (1·3) 0·7	1·95 (1·4) 0·5	1·84 (1·5) 0·3	1·62 1·62 0·00						
6·80	6·80 2·95 3·85	6·77	6·72 (3·4) 3·3	6·62	6·62 3·75 2·87	6·35 (4·2) 2·1	5·90	5·05 5·05 0·00	} —	II	2:1			
4·87	4·90 2·12 2·78	4·85	4·90 (2·4) 2·5	4·87	4·85 (2·7) 2·1	4·46 (3·0) 1·5	4·21	3·48 3·48 0·00				} —	II	2:1
2·70	2·75 1·32 1·4	2·75	2·75 (1·52) 1·2	2·68	2·65 (1·70) 0·9	2·50 (1·85) 0·6	2·42	2·12 2·12 0·00						
6·12	6·15 2·72 3·43	6·12	6·10 (3·0) 3·1	6·10	5·92 (3·3) 2·6	5·56 (3·6) 2·0	5·06 (3·9) 1·5	4·05 4·05 0·00	} —	II	2:1			
3·92	4·00 1·72 2·28	4·00	3·96 (1·9) 2·0	3·90	3·90 (2·1) 1·8	3·54 (2·3) 1·2	3·24 (2·5) 0·7	2·72 2·72 0·00				} —	II	2:1
5·65	5·70 2·77 2·93	5·75	5·83 (3·2) 2·6	5·80	5·75 3·70 2·05	5·75 (4·1) 1·6	5·50 (4·5) 1·0	4·98 4·98 0·00						
2·68	2·79 1·68 1·11	2·85	2·90 (1·9) 1·0	2·92	3·00 (2·1) 0·9	2·92 (2·3) 0·6	2·90 (2·5) 0·4	2·72 2·72 0·00	} —	II	2:1			
1·87	1·92 1·12 0·80	1·97	1·97 (1·3) 0·6	2·00	2·03 (1·4) 0·6	2·06 (1·6) 0·5	2·03 (1·7) 0·3	1·82 1·82 0·00				} Fig. 2	II	2:1
2·30	2·38 1·20 1·18	2·40	2·42 (1·3) 1·1	2·35	2·25 (1·5) (0·7)	2·28 (1·7) (0·5)	2·10 (1·8) (0·3)	1·91 1·91 0·00						
1·58	1·68 0·71 0·97	1·72	1·65 (0·8) 0·9	1·63	1·63 (0·9) 0·7	1·63 (1·0) 0·6	1·47 (1·1) 0·4	1·22 1·22 0·00	} —	I—II	1:1			
4·64	4·64 0·18 0·20	4·66	4·62 0·19 0·20	4·50	4·53 0·20 0·23	4·38 0·19 0·24	4·16 0·21 0·24	3·75 0·21 0·26				} Fig. 4 Fig. 5 Fig. 5	I V V	1:1 —0— —0—
	0·30 0·31 —0·01		0·33 0·34 —0·01		0·39 0·37 0·02	0·42 0·40 0·02	0·46 0·43 0·03	0·45 0·45 0·00						

2) Vergl. S. 296.

Ammoniak, bzw. mit aliphatischen Aminen aus den zwischen 70 u. 60 Molprozenten Phenol liegenden Maximalwerten von Δ auf das Verbindungsverhältnis 2:1 geschlossen wurde. Die Leitfähigkeitskurven zeigen allerdings in den alkoholischen Lösungen von Phenol-Ammoniak, von Phenol-Diäthylamin und von Phenol-Trimethylamin Maxima, die etwa bei den Molbrüchen 1:1 auftreten. Dennoch wurde hieraus nicht auf das Vorwalten des äquimolaren Verbindungsverhältnisses geschlossen, denn dann wäre auf Grund der in der Einleitung gebrachten Überlegungen das Auftreten der zu den Molbrüchen 2:1 gehörigen Höchstwerte der Differenzen $\Delta = \alpha - \alpha_{\Sigma}$ nicht zu erklären.

Immerhin dürften mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit in den angeführten und zum Teil auch in den folgenden Systemen neben den hervorgehobenen Verbindungen auch andere, etwa die äquimolaren, existieren und mit den ersteren unter Wechselwirkung der solvolytischen Spaltprodukte und mit der im Überschuß vorhandenen sauren oder basischen Komponente Gleichgewichte bilden. Der vollkommen stete Verlauf der α -Kurven verlangt, daß sich diese Gleichgewichte über weite Gebiete der verschiedensten Molbrüche erstrecken.

In den Systemen Phenol-Äthylendiamin verschiedener Konzentration liegen die Maxima der α -Kurve in ausgesprochen basischen Gebieten, da im Sinne der früher gegebenen Darstellung die dissoziationsfähigere Komponente im Überschuß in erhöhtem Maße die Solvolyse zurückdrängt und die Leitfähigkeit der Systeme (schwacher Säuren und schwacher Basen) erhöht. Die größten Differenzen zwischen α und α_{Σ} liegen hingegen wiederum bei den Molbrüchen 2:1. Daraus wurde geschlossen, daß in alkoholischer Lösung (wahrscheinlich unter anderen) die dem Normaltypus entsprechende Verbindung 2-Phenol-1-Äthylendiamin vorliegt.

Vom Normaltypus weichen die Verbindungen der anderen angeführten aliphatischen Amine, wie erwähnt wurde, ab. Sie scheinen phenolreichere Verbindungen zu bilden, und es soll dahingestellt bleiben, ob deren Auftreten mit einer Assoziation des Phenols zu begründen oder in einer anderen Ursache zu suchen ist. Auch die Verbindung 2 Phenol—1 Äthylendiamin ist möglicherweise keine normale, denn es wurde bereits früher gezeigt, daß sich Äthylendiamin schwachen Säuren gegenüber nur einwertig in alkoholischer Lösung betätigt⁶.

Abweichend von den bisher besprochenen Aminen liefert Benzylamin mit Phenol augenscheinlich äquimolare Verbindungen. Die Höchstwerte von α liegen in diesen Systemen verschiedener Konzentration etwa bei 40 Molprozenten Phenol und 60 Molprozenten Benzylamin, diejenigen von Δ beim Molbruch 1:1. Die Neigung des Benzylamins im Vergleiche mit den

⁶ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 553, 573, 726.

anderen Aminen phenolärmere Verbindungen zu bilden, läßt sich auch in den weiter unten angeführten Systemen mit den zweiwertigen Phenolen beobachten.

Als Vertreter aromatischer Amine wurden Anilin und die Phenylendiamine mit Phenol kombiniert. Die Messungen mit Anilin scheinen für das Vorliegen der äquimolaren Verbindung 1 Phenol—1 Anilin in konzentrierter alkoholischer Lösung zu sprechen.

Die Leitfähigkeitskurven der Systeme mit den Phenylendiaminen weichen kaum oder nur mehr innerhalb der Versuchsfehler von der Verbindungsgeraden der Lösungen mit Phenol oder Phenylendiamin allein ab. Da mithin mit großer Annäherung $\alpha = \alpha_{\Sigma}$ geworden ist, läßt sich auf konduktometrischem Wege keine Verbindungsbildung nachweisen. Es beeinflussen sich mithin Zusätze von Phenylendiaminen zu alkoholischen Phenollösungen und umgekehrt gegenseitig kaum in ihrer Leitfähigkeit.

Systeme mit Brenzkatechin.

Unter den zweiwertigen Phenolen sind Brenzkatechin und Resorzin in wässriger Lösung etwa im gleichen Maße dissoziiert. Die Dissoziationskonstante ⁷ der Ortho-Verbindung wurde bei 18° zu $3.3 \cdot 10^{-10}$ ermittelt. Brenzkatechin stellt mithin in wässriger Lösung eine ungefähr dreimal stärkere Säure als das Phenol dar.

Auch in alkoholischer Lösung treten die sauren Eigenschaften der Ortho-Dioxyverbindung stärker hervor. Gleich molare Lösungen der Brenzkatechinate leiten den Strom bedeutend besser als die Phenolate derselben Basen. Immerhin bleibt Brenzkatechin eine sehr schwache Säure. Ihre Salze sind in Lösung weitgehend solvolysiert und die aufgenommenen α -Kurven verlaufen vollkommen stetig.

Die oben angestellten Überlegungen und Folgerungen betreffs der Auswirkung der Solvolyse auf die Leitfähigkeits- und Δ -Maxima gelten für die Systeme mit Brenzkatechin ebenso, wie sie bereits auf die alkoholischen Lösungen von Phenol mit Aminen angewendet wurden.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle II enthalten.

Die Tabelle zeigt, daß Brenzkatechin in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, mit den aliphatischen und zum Teil auch mit den aromatischen Aminen Verbindungen eingeht, die auf konduktometrischem Wege nachgewiesen werden können. Auf Verbindungsbildung wurde in den meisten der angeführten Fälle aus dem Auftreten maximaler Leitfähigkeitswerte geschlossen. Sie liegen hier stets bei den Molbrüchen 1:1, auf die auch die

⁷ Landolt-Tabellen.

Tabelle II. **Brenz-**
Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		Molarprozent e					
			100	90	80	70	65	60
Ammoniak	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·20	5·04	7·15	7·85	8·18	8·33
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·20			(0·5)		(0·6)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			7·4		7·7
„	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·18	4·98	6·78	7·78	8·20	8·40
Äthylamin	0·22	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·21	10·5	13·2	14·8		15·7
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·21			1·3		1·50
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			13·5		14·2
„	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·20	9·2	12·6	14·1		14·7
„	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	9·2	12·1	13·3	13·7	14·0
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19			(1·3)		(1·5)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			12·0		12·5
Diäthylamin	0·15	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·10	7·4	9·8	10·8	11·1	11·3
Trimethylamin	0·40	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·31	4·08	5·15	5·76	6·12	6·35
„	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	1·98	2·90	3·51		3·82
Äthylendiamin	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·19	5·36	7·34	8·46	8·85	9·05
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·19			(1·7)		(2·0)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			6·7		7·0
Benzylamin	0·20	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·21	3·38	4·40	4·92	5·12	5·30
Anilin	1·0	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	5·55	5·60	5·40	5·08		5·08
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	5·55	5·2	4·8	4·4		4·0
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·6	0·7		(1·1)
<i>p</i> -Toluidin	1·0	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	4·94	4·52	4·35	4·28		3·77
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	4·94	4·7	4·5	4·2		4·0
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	-0·2	-0·2	+0·1		-0·2
<i>o</i> -Phenylendiamin	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·17	0·16	0·14		0·14
<i>m</i> -Phenylendiamin	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·15	0·14	0·16		0·17
<i>p</i> -Phenylendiamin	0·1	$\alpha \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·27	0·24	0·32		0·34
		$\alpha_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·14	0·16	0·18	0·20		0·22
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·1	0·06	0·12		0·12

¹⁾ Zwischen α_{100} und α_0 linear interpoliert.

Maxima von Δ treffen. Durch das Zusammenfallen der beiden ausgezeichneten Werte im Punkte 1:1 scheint das äquimolare Verbindungsverhältnis erwiesen zwischen

Brenzkatechin—Ammoniak,
 Brenzkatechin—Äthylamin,
 Brenzkatechin—Diäthylamin,
 Brenzkatechin—Trimethylamin,
 Brenzkatechin—Äthylendiamin und
 Brenzkatechin—Benzylamin.

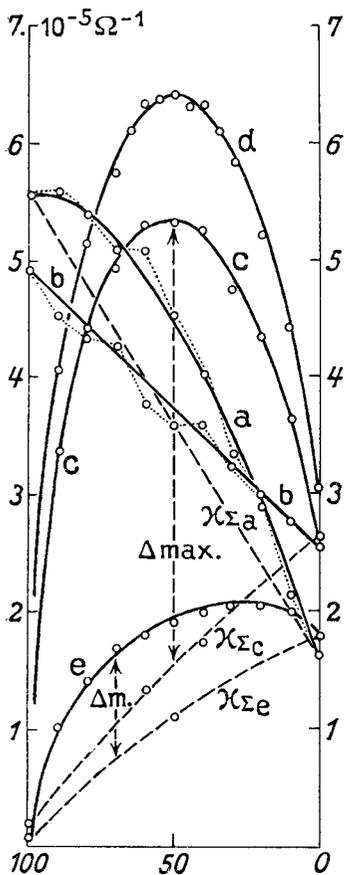


Fig. 2^a.

Im System Brenzkatechin—Äthylendiamin erweisen sich die Δ -Werte im sauren Gebiete als relativ hoch. Daraus kann geschlossen werden, daß neben der äquimolaren noch eine Verbindung

2 Brenzkatechin —
 1 Äthylendiamin

besteht. Da die α -Kurve aber vollkommen stetig verläuft, muß eine Verbindung in alkoholischer Lösung mit der äquimolaren und mit dem überschüssigen Brenzkatechin in einem Gleichgewichte bestehen, das sich über ihr ganzes Existenzgebiet erstreckt.

In den Systemen Brenzkatechin—Anilin und Brenzkatechin—*p*-Phenylendiamin wurde aus den Höchstwerten von Δ , die den Molbrüchen 1:1 koordiniert sind, auf die Existenz äquimolarer Verbindungen geschlossen (Kurven — Typus II).

Hingegen scheint Brenzkatechin mit ortho- und mit meta-Phenylendiamin sowie mit *p*-Toluidin keine Verbindungen zu bilden, die durch Leitfähigkeitsmessungen ihrer alkoholischen Lösungen nachweisbar sind.

Systeme mit Resorzin.

Die Dissoziationskonstante des Resorzins in wässriger Lösung bei 18° wird mit $3.6 \cdot 10^{-10}$ angegeben⁹. Es ist mithin als

⁸ Brenzkatechin *a* mit Anilin 1.0 mol.; *b* mit *p*-Toluidin 1.0 mol.; *c* mit Benzylamin 0.2 mol.; *d* mit Trimethylamin 0.4 mol.; *e* Phenol mit Äthylendiamin 0.065 mol.

⁹ Landolt-Tabellen.

Säure eingeführt ebenso stark wie Brenzkatechin, und man kann erwarten, daß die Verbindungsverhältnisse des Resorzins mit Aminen ähnliche wie in den oben beschriebenen Systemen mit Brenzkatechin sind. Unterschiede in dieser Beziehung können kaum einer verschiedenen Säurestärke zugeschrieben werden. Sie sind vielmehr als Folge der verschiedenen Konstitution aufzufassen.

Tatsächlich zeigt auch folgende Tabelle III recht ähnliche Verbindungsverhältnisse, und es können die Abweichungen hievon auf den Einfluß der meta-Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Resorzin zurückgeführt werden.

In den untersuchten Systemen mit Resorzin herrscht das Verbindungsverhältnis 1:1 vor. Äquimolare Verbindungen wurden nachgewiesen zwischen

Resorzin und Ammoniak,
Resorzin und Äthylamin,
Resorzin und Diäthylamin
sowie zwischen
Resorzin und Benzylamin.

Auf dieses Verbindungsverhältnis konnte in allen Fällen aus der Lage der Leitfähigkeitsmaxima bei 50 Molprozenten Resorzin und 50 Molprozenten Amin geschlossen werden (Typus I). In einigen Systemen wurde neben dem Typus I auch der Typus II bei entsprechender Verdünnung beobachtet. In diesen Fällen liegen die maximalen Δ -Werte beim Molbruche 1:1.

Den oben angeführten Aminen gegenüber verhält sich Resorzin wie Brenzkatechin. Es weicht von diesem jedoch in seinem Verhalten gegenüber Trimethylamin und Äthylendiamin ab. Mit diesen Basen vereinigt es sich anscheinend im Verhältnisse 2:1 (2 Resorzin-1 Amin). Die Neigung des Trimethylamins, säurereiche Verbindungen zu bilden und sich mit schwachen Säuren nicht dem Normaltypus entsprechend zu vereinen, wurde bereits früher in den Systemen der Dicarbonsäuren mit Trimethylamin, beobachtet. Wie dort ¹¹ gezeigt wurde, vereint sich Trimethylamin

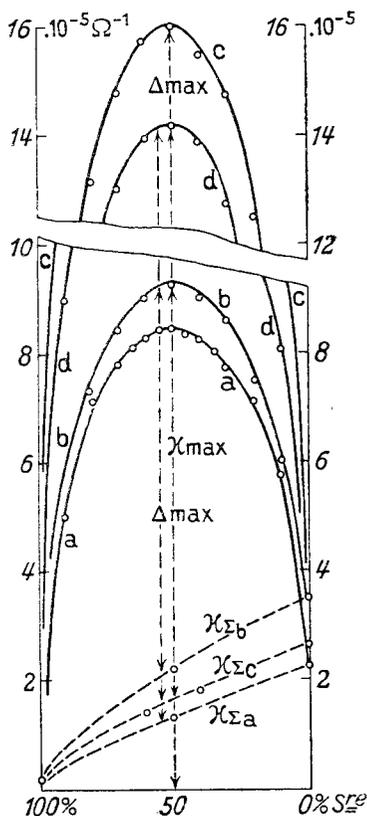


Fig. 3 ¹⁰.

¹⁰ Brenzkatechin a mit Ammoniak 0.2 mol.; b mit Äthylendiamin 0.2 mol.; c mit Äthylamin 0.22 mol.; d mit Äthylamin 0.20 mol.

¹¹ F. Hölzl, Monatsh. f. Ch. 47, 720, 724, 734.

Tabelle III. Resorzin

a) Nach Versuchen

b) Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		Molarprozent e					
			100	90	80	70	65	60
a) Ammoniak	0·30	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·33	5·65	6·90	7·55	7·81	8·00
a) „	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·22	3·50	4·49	5·01	5·16	5·35
a) „	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·12	1·45	2·02	2·36	2·50	2·56
a) „	0·05	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·08	0·72	1·00	1·17		1·37
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·08	(0·3)	(0·4)	0·5		0·58
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·6	0·7		0·79
b) Äthylamin	0·22	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·22	4·48	5·70	6·45		6·78
a) Diäthylamin . . .	0·30	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·32	6·85	7·98	8·49	8·67	8·90
a) „	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	3·82	4·75	5·14	5·38	5·49
a) „	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·12	1·30	2·41	2·79	2·95	3·05
a) „	0·05	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·07	0·76	1·13	1·50		1·82
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·07	(0·3)	(0·4)	(0·5)		0·58
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·4	0·7	1·0		1·24
a) Trimethylamin . .	0·40	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·31	2·10	3·16	3·78	4·08	4·16
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·31	(0·9)	(1·3)	(1·6)		1·90
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·2	1·9	2·2		2·26
a) „	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·20	1·00	1·54	1·87	1·97	2·05
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·20	(0·4)	(0·6)	(0·8)		1·00
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·6	0·9	1·1		1·05
a) Äthylendiamin . .	0·202	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·24	3·28	4·65	5·67	5·95	6·12
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·24	(0·9)	(1·5)	2·10		2·60
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·4	3·2	3·57		3·52
a) „	0·103	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·15	1·65	2·16	2·69	2·86	3·00
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·15		(0·8)	(1·0)		1·32
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		1·3	1·7		1·68
a) Benzylamin	0·20	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	1·65	2·08	2·41	2·50	2·62
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·21		(0·7)	0·81		1·01
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		1·4	1·60		1·61
a) „	0·10	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·12	0·85	1·23	1·44	1·56	1·67
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·12			0·51		(0·6)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			0·93		1·1
a) <i>o</i> -Phenylendiamin .	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	0·20	0·20	0·21		0·21
a) <i>m</i> - „	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	0·22	0·21	0·23		0·20
b) <i>p</i> - „	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·21	0·27	0·30	0·37		0·37
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	0·21	0·24	0·27	0·30		0·32
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·03	0·03	0·07		0·05

1) Zwischen κ_0 und κ_{100} interpoliert.

und Amine.

mit M. Muchitsch.

mit P. B. Fircks.

Resorzin									Graph. Darst.	Typ.	Verbin- dungen	
55	50	45	40	35	30	20	10	0				
8·15	8·21	8·15	8·00	7·81	7·61	7·12	6·42	5·05	—	I	1:1	
5 42	5·49	5·43	5·36	5·25	5·12	4·39	4·06	3·20	—	I	1:1	
2 64	2·71	2·68	2·65	2·61	2·52	2·36	2·12	1·40	—	I	1:1	
	1·48		1·53		1·47	1·51	1·31	1·00	}	—	II	1:1
	0·65		0·78		0·82	(0·9)	0·9	1·00				
	0·83		0·75		0·65	0·6	0·4	0·00				
9·05	7·00		6 95		6·56	6·04	5·17	3·60	Fig. 4	I	1:1	
	9·14	9·05	8·89	8·67	8 45	7·90	7·10	5·20	—	I	1:1	
5·55	5·64	5·60	5·55	5·46	5·35	5·05	4·64	4·00	—	I	1:1	
3·12	3·15	3·15	3·15	3·05	3·00	2·81	2·51	2·10	—	I	1:1	
	1·97		2·01		1·93	1·84	1·63	1·09	}	Fig. 4	I—II	1:1
	0·70		0·79		(0·9)	(0·9)	(1·0)	1·09				
	1·27		1 22		1·0	0·8	0·6	0·00				
4·22	4·30	4·36	4·36	4·30	4·32	4·20	4·04	3·72	}	—	II	2:1
	2·14		2·45		(2·8)	(3·1)	3·4	3·72				
	2·16		1·89		1·5	1·1	0·6	0·00				
2·10	2·16	2·22	2·24	2·22	2·17	2·10	2·06	1·95	}	—	II	2:1
	1·16		(1·3)		(1·5)	(1·7)	(1·8)	1·95				
	1·00		0·9		0 7	0·4	0·3	0·00				
6·28	6·40	6·47	6·50	6·43	6·50	6·22	6·06	5·15	}	—	II	2:1
	3·02		(3·5)		(4·0)	(4·4)	(4·8)	5·15				
	3·38		3·0		2·5	1 8	1·2	0·00				
3 15	3·21	3·26	3·30	3·33	3·30	3·25	3·16	2·75	}	—	II	2:1
	(1·6)		1·83		(2·1)	(2·3)		2·75				
	1·6		1·47		1·1	0·9		0·00				
2·70	2·76	2·76	2·77	2·73	2·66	2·47	2·29	1·95	}	—	II	1:1
	1·14		(1·3)		(1·5)	(1·7)		1·95				
	1 62		1·5		1·2	0·8		0·00				
1·78	1·85	1·87	1·88	1·85	1·80	1·72	1·39	1·12	}	—	II	1:1
	0·70		(0·8)		0·89			1·12				
	1·15		1·1		0·91			0·00				
	0·22		0·20		0·21	0·23	0·20	0·21	Fig. 1	V	—0—	
	0·23		0·25		0·24	0·24	0·25	0·26	—	V	—0—	
	0·42		0·45		0·48	0·47	0·49	0·48	}	Fig. 1	II	1:1
	0·35		0·38		0·40	0·43	0·46	0·48				
	0·07		0·07		0·04	0·03	0·00	0·00				

mit den Dicarbonsäuren wohl im Verhältnis von 1 Säure zu 1 Amin, nicht aber von 1 Säure zu 2 Aminen zu einer Verbindung, die dem Normaltypus entsprechen würde. Ebenso bildet es mit Resorzin nur übersaure Verbindungen von

2 Resorzin—1 Trimethylamin.

Im Verhalten gegen Äthylendiamin unterscheidet sich das Resorzin von Brenzkatechin wohl nur quantitativ. Es wurde bereits oben die Existenz einer Verbindung von 2 Brenzkatechin-1 Äthylidiamin im Gleichgewichte mit der molaren Verbindung als wahrscheinlich erachtet. Dieses Gleichgewicht scheint beim meta-Isomeren so sehr zugunsten des Verhältnisses 2 : 1, also nach

2 Resorzin—1 Äthylendiamin

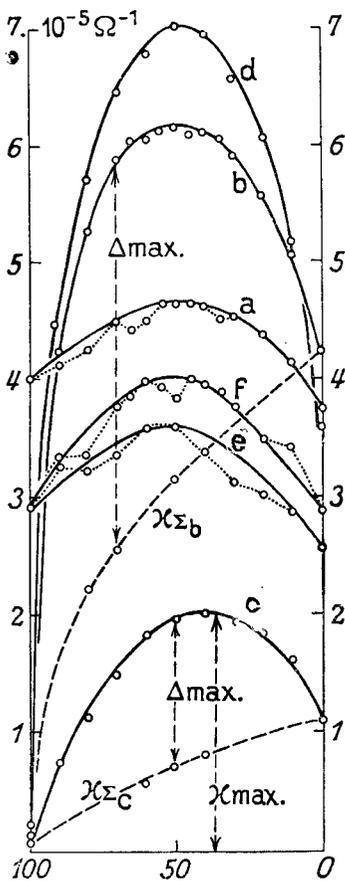


Fig. 4¹².

¹² a Phenol-Anilin 2·0 mol.; b Phenol-Ammoniak 0·30 mol.; c Resorzin-Diäthylamin 0·05 mol.; d Resorzin-Äthylamin 0·22 mol.; e Hydrochinon-Anilin 1·0 mol.; f Hydrochinon-*p*-Toluidin 1·0 mol.

¹³ Landolt-Tabellen.

verschoben, daß nur dieses Verhältnis zur Wahrnehmung gelangte. Für die Existenz der Verbindung 1:1 können die hohen α -Werte im basischen Gebiet sprechen, woselbst sie durch ein Maximum gehen. So dürfte neben der angeführten Verbindung auch die äquimolare 1 Resorzin—1 Äthylendiamin in alkoholischer Lösung als Gleichgewichtskomponente bestehen.

Ein ähnliches Gleichgewicht scheint auch im System Resorzin-Trimethylamin zu existieren, denn die α_{max} -Werte liegen auch hier im äquimolaren Punkt oder gar im basischen Gebiet. Demnach bestünde noch

1 Resorzin-1 Äthylendiamin.

Den Phenylendiaminen gegenüber verhält sich Resorzin wie Brenzkatechin. Aus den konduktometrischen Untersuchungen ist auf keine Verbindungsbildung mit dem ortho- und dem meta-Derivate zu schließen, während zwischen Resorzin und para-Phenylendiamin ein äquimolares Verbindungsverhältnis vorzuliegen scheint.

Systeme mit Hydrochinon.

Hydrochinon zeichnet sich unter den zweiwertigen Phenolen durch die *para*-Stellung seiner beiden Hydroxylgruppen aus. Es erweist sich nur als ganz schwache Säure und besitzt ähnlich wie das einwertige Phenol bei 18° eine Dissoziationskonstante $K = 1.1 \cdot 10^{-10}$ ¹³.

Auch in alkoholischer Lösung verhält es sich ähnlich wie Phenol: seine Salze sind mehr solvolysiert als die Brenzkatechinate und die Resorzinat, die Leitfähigkeitskurven verlaufen ähnlich flach wie die der Phenolate. In den Verbindungsverhältnissen schließt sich Hydrochinon, soweit dessen Verhalten in diesem Punkte hier überprüft wurde, jedoch am meisten dem Resorzine an. Dies zeigt auch die folgende Tabelle.

Auf Verbindungsbildung zwischen Hydrochinon und Ammoniak oder zwischen dem angeführten zweiwertigen Phenol und den Alkylaminen konnte teils aus dem Auftreten maximaler Leitfähigkeiten, teils aus den beobachteten Höchstwerten der Differenz $\Delta = \alpha - \alpha_{\Sigma}$ geschlossen werden. Unter den Kurvenbildern war somit Typus I und II vertreten. Häufig konnten die beiden Typen im selben Systeme beobachtet werden, sobald die Konzentrationen entsprechend geändert wurden. Dies ist in der Tabelle, z. B. für das System Hydrochinon-Ammoniak oder Hydrochinon-Äthylamin, angedeutet.

Auf äquimolare Verbindungsbildung wurde zwischen
 Hydrochinon-Ammoniak,
 Hydrochinon-Äthylamin,
 Hydrochinon-Diäthylamin sowie zwischen
 Hydrochinon-Benzylamin,
 Hydrochinon-Anilin,
 Hydrochinon-*p*-Toluidin und
 Hydrochinon-*p*-Phenylendiamin

geschlossen. Alle diese Verbindungen sind in Alkohol weitgehend solvolysiert und es ist anzunehmen, daß mit ihnen anders zusammengesetzte Verbindungen des Hydrochinons mit den angegebenen Aminen, die gleichfalls solvolytisch stark zerfallen sind, in alkoholischer Lösung im Gleichgewicht stehen.

Nicht äquimolare Verbindungen wurden in den Systemen mit Trimethylamin und mit Äthylendiamin durch die Messungen angezeigt. Diese sind:

2 Hydrochinon—1 Trimethylamin und
 2 Hydrochinon—1 Äthylendiamin.

Auch hier dürften noch andere, z. B. äquimolare Verbindungen in Lösung bestehen, die mit ihren Spaltprodukten und den im Überschuß vorhandenen Komponenten in ihrem ganzen Existenzgebiet Gleichgewichte bilden, so daß trotz ihrer Anwesenheit die α -Kurvenzüge vollkommen stetig verlaufen.

Tabelle IV. Hydrochinon

Nach Versuchen

Amine	Molare Konz.		M o l p r o z e n t e					
			100	90	80	70	65	60
Ammoniak	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	2·38	3·54	4·10	4·31	4·47
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·16		(0·8)	1·14		1·36
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00			2·96		3·11
"	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·11	1·54	2·15	2·42	2·60	2·62
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·11		(0·6)	0·78		0·90
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		1·5	1·64		1·62
Äthylamin	0·4	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·30	5·30	6·35	7·04		7·50
"	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	2·40	3·11	3·50	3·70	3·78
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17		(1·1)	1·32		1·56
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00		2·0	2·2		2·22
Diäthylamin	0·3	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·24	3·32	4·13	4·64	4·90	5·15
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·24	(0·7)	(1·1)	(1·5)		1·86
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	2·6	3·0	3·1		3·29
"	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	1·94	3·10	3·34	3·65	3·80
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·6)	(1·0)	1·28		1·50
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·3	2·1	2·06		2·30
Trimethylamin	0·4	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·30	1·62	2·23	2·66	2·85	3·00
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·30	(0·6)	(0·8)	1·21		1·55
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·0	1·4	1·45		1·45
"	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·17	1·30	1·83	2·25	3·35	2·47
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·17	(0·4)	(0·6)	0·90		1·12
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·9	1·2	1·35		1·35
Äthylendiamin	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·16	2·12	3·14	3·86	4·00	3·86
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·16	0·7	1·30	1·74		2·10
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	1·4	1·84	2·12		(2·1)
Benzylamin	0·2	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·18	1·17	1·60	1·90	1·95	2·12
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$	0·18	(0·5)	(0·8)	1·02		(1·2)
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·7	0·8	0·88		0·9
Anilin	1·0	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	2·92	3·28	3·20	3·36		3·60
<i>p</i> -Toluidin	1·0	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	2·84	3·36	3·36	3·78		4·00
<i>o</i> -Phenylendiamin	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·13	0·12	0·14	0·13		0·17
<i>m</i> -"	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·13	0·17	0·15	0·15		0·17
<i>p</i> -"	0·1	$\kappa \cdot 10^5 \Omega$	0·13	0·18	0·25	0·24		0·26
		$\kappa_{\Sigma} \cdot 10^5 \Omega$ ¹⁾	0·13	0·15	0·17	0·19		0·21
		$\Delta \cdot 10^5 \Omega$	0·00	0·03	0·08	0·05		0·05

1) Zwischen κ_{100} und κ_0 interpoliert.

und Amine.
mit P. B. Fircks.

Hydrochinon									Graph. Darst.	Typ.	Verbin- dungen					
55	50	45	40	35	30	20	10	0								
4·50	4·65 1·53 3·13	4·65	4·58 1·70 2·88	4·60	4·45 (2·0) 2·4	4·32	3·85	2·32 2·32 0·00	}	—	I	1:1				
2·62	2·89 1·03 1·86	3·10	3·00 1·18 1·82	2·95	2·90 (1·3) 1·6	2·72	2·48	1·47 1·47 0·00					}	—	II	1:1
	7·72		7·59	7·26	6·81	5·98	5·02	3·45								
3·90	3·96 1·70 2·26	4·00	4·06 1·88 2·18	3·98	4·09 (2·0) 2·1	3·64 (2·2)	3·15 2·3 0·8	2·43 2·43 0·00	}	—	II	1:1				
5·32	5·42 2·10 3·32	5·45	5·38 2·40 2·98	5·30	5·15 (2·7) 2·5	4·66 (2·9)	4·05 (3·2)	3·42 3·42 0·00					}	—	I	1:1
3·98	4·00 1·63 2·37	4·00	4·00 1·85 2·15	3·95	3·83 (2·0) 1·8	3·41 (2·2)	3·22 (2·4)	2·55 2·55 0·00								
3·12	3·22 1·87 1·35	3·30	3·27 (2·1) 1·2	3·37	3·40 (2·4) 1·0	3·40 (2·6)	3·45 (2·9)	3·09 3·09 0·00	}	—	II	2:1				
2·55	2·62 1·38 1·24	2·63	2·68 1·55 1·13	2·71	2·70 (1·7) 1·0	2·57 (1·9)	2·43 (2·1)	2·21 2·21 0·00					}	—	II	2:1
4·31	4·40 2·61 1·79	4·55	4·78 (3·0) 1·8	4·80	4·85 (3·4) 1·4	4·80 (3·7)	4·62 (4·0)	4·30 4·30 0·00								
2·25	2·34 1·37 0·97	2·48	2·55 1·55 1·00	2·50	2·57 (1·7) 0·9	2·63 (1·9)	2·55	2·23 2·23 0·00	}	—	II	1:1				
	3·60		3·38		3·12	3·00	2·87	2·55					}	Fig. 4	I	1:1
3·96	3·82 0·18 0·19	4·00	3·96 0·16 0·18		3·75 0·19 0·17	3·50 0·17	3·45 0·18	2·88 0·18 0·20								
	0·32 0·24 0·08		0·30 0·26 0·04		0·34 0·28 0·06	0·36 0·31	0·34 0·33	0·36 0·36 0·00	}	Fig. 1	II	1:1				
													}	—	V	—0—

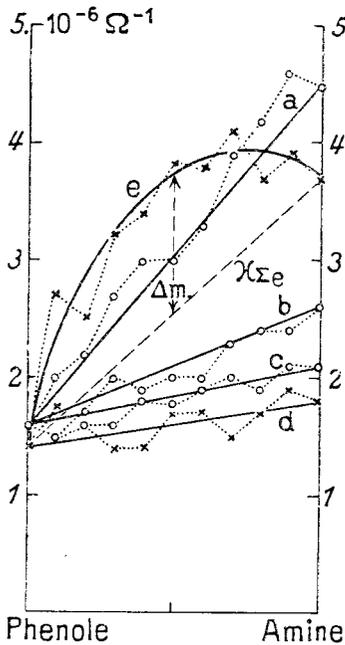


Fig. 5¹⁴.

Die den Systemen Hydrochinon-ortho-, bzw. meta-Phenyldiamin angehörenden α -Werte weichen nur innerhalb der Versuchsfehler von den interpolierten $\chi_{\Sigma e}$ -Werten ab, so daß in diesen Fällen auf keine Verbindungsbildung geschlossen werden konnte.

Zusammenfassung.

Alle Verbindungen zwischen den besprochenen ein- und zweiwertigen Phenolen mit Ammoniak, den aliphatischen oder aromatischen Aminen sind in alkoholischer Lösung weitgehend solvolysiert. Aus diesem Grunde kann zwar eine Verbindungsbildung zwischen den sauren und basischen Komponenten konduktometrisch leicht nachgewiesen, das Verbindungsverhältnis aber oft nur schwierig

erkannt werden.

Bei der Beurteilung der Verbindungsverhältnisse wurde den im sauren Gebiete liegenden Höchstwerten von α und von Δ eine besondere Bedeutung zugemessen, da die Solvolyse durch den Überschuß der stärker dissoziierten Komponente der salzartigen Verbindung (hier der Basen) stärker zurückgedrängt wird und so dort relativ hohe α - und Δ -Werte entstehen können, ohne daß die zugehörigen Abszissenwerte den Zusammensetzungen der Verbindungen entsprechen.

Die in den einzelnen Systemen vorherrschenden Verbindungsverhältnisse bringt die

Übersichtstabelle.

	Phenol	Brenzkatechin	Resorzin	Hydrochinon
Ammoniak	2:1	1:1	1:1	1:1
Äthylamin	—	1:1	1:1	1:1
Diäthylamin	2:1	1:1	1:1	1:1
Trimethylamin	2:1	1:1	2:1	2:1
Äthylendiamin	2:1	1:1	2:1	2:1
Benzylamin	1:1	1:1	1:1	1:1
Anilin	1:1	1:1	—	1:1

¹⁴ Phenol a mit p-Phenyldiamin, b mit m-, c mit p-Phenyldiamin 0.2 mol.; Brenzkatechin d mit o-, e mit p-Phenyldiamin 0.1 mol.

	Phenol	Brenzkatechin	Resorzin	Hydrochinon
<i>p</i> -Toluidin	—	—0—	—	1:1
<i>o</i> -Phenylendiamin .	—0—	—0—	—0—	—0—
<i>m</i> -Phenylendiamin .	—0—	—0—	—0—	—0—
<i>p</i> -Phenylendiamin .	—0—	1:1	1:1	1:1

Die Verhältniszahlen bedeuten das molare Verbindungsverhältnis von Phenol zu Amin. Nicht untersuchte Systeme sind mit — und das Ausbleiben einer nachweisbaren Verbindungsbildung mit —0— gekennzeichnet.

Neben diesen Verbindungen sind in vielen Fällen in alkoholischer Lösung noch andere gleichfalls sehr stark solvolysierte Komplexe der sauren und basischen Komponenten anzunehmen. Sie stehen mit ihren Spaltprodukten und mit den in der Übersichtstabelle angeführten stark solvolysierten Verbindungen über weite Gebiete im Gleichgewicht, so daß ihr Auftreten keine ausgesprochenen Maximalwerte bedingt oder Unstetigkeiten in den Leitfähigkeitskurven hervorruft.

Das abweichende Verhalten des Trimethylamins gegen Resorzin und Hydrochinon kann mit dessen Verbindungsbildung mit den Dicarbonsäuren in Parallele gestellt werden. Hier wie dort treten nur stark saure Verbindungen auf.

Auch Äthylendiamin bevorzugt phenolreichere Verbindungsverhältnisse. Es kann aber trotzdem nicht gesagt werden, daß es durchaus zweisäurig auftrete. Unter den drei Phenylendiaminen scheint nur das *para*-Isomer mit den Phenolen in alkoholischer Lösung konduktometrisch nachweisbare Verbindungen zu bilden und sich mit diesen im äquimolaren Verhältnis zu vereinen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Anton Skrabal und Herrn Professor Dr. Robert Kreman für die Förderung dieser Arbeit durch die Überlassung von Arbeitsräumen und Apparaturen aufrichtigst zu danken.