

582. E. Paternò: Ueber die von den Phenolen hervor- gebrachte moleculare Gefrierpunktserniedrigung des Benzols.

(Aus einem Briefe vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Raoult¹⁾ hat beobachtet, dass die Alkohole, die Phenole und die Säuren, d. h. Verbindungen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, in Benzol gelöst eine moleculare Gefrierpunktserniedrigung veranlassen, welche etwa die Hälfte der von allen übrigen organischen Verbindungen bedingten normalen Erniedrigung beträgt; eine Ausnahme bildet die Pikrinsäure, deren besonderes Verhalten sich jedoch wohl durch den Umstand erklärt, dass dieselbe mit dem Benzol eine definite Verbindung eingeht.

In der ersten gemeinschaftlich mit Nasini über das Raoult'sche Gesetz²⁾ veröffentlichten Abhandlung habe ich nicht verfehlt, darauf hinzuweisen, dass die Lapachosäure, welche unzweifelhaft die Hydroxylgruppe enthält, im Widerspruch mit der Regel Raoult's Zahlen liefert, welche eine normale Erniedrigung ergeben.

Da es, zumal nach den Untersuchungen von Beckmann³⁾, Auwers und V. Meyer⁴⁾, für die praktische Anwendung der Methode von Wichtigkeit schien, festzustellen, ob und in welchem Umfang die Gefrierpunktserniedrigung im Benzol wirklich dazu dienen könne, die Gegenwart einer Hydroxylgruppe in den organischen Verbindungen nachzuweisen, habe ich es für angezeigt gehalten, mit den Phenolen beginnend, eine umfassende Reihe von Versuchen anzustellen, um so mehr, als ich bei der Durchsicht der Arbeiten von Raoult nicht finde, dass er mit anderen als dem Phenol *par excellence* Versuche ausgeführt hat.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf das Phenol, seinen Aethyl- und Acetyläther, auf zwei isomere Mononitrophenole, auf das Tribromphenol, auf die Pikrinsäure, auf das Parakresol, den Salicylsäuremethyläther, das Thymol, Nitrothymol, Nitrosothymol, endlich auf das α - und β -Naphthol und Benzylphenol.

Die Versuche ergaben, dass, mit Ausnahme des gewöhnlichen Phenols, alle übrigen im Benzol wie auch in der Essigsäure die normale Erniedrigung zeigen, einerlei, ob man in verdünnten oder in ziemlich concentrirten Lösungen arbeitet, wobei natürlich von den Veränderungen abgesehen ist, welche ein Wechsel der Concentration für alle Körper und alle Lösungsmittel bedingt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] II, 77.

²⁾ Gazzetta Chimica Italiana, XVI, 271.

³⁾ Diese Berichte XXI, 766.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 1068.

Hiernach darf es als bewiesen gelten, dass die moleculare Erniedrigung im Benzol für die phenolartigen Körper keinerlei Veränderung erleidet, und dass eine Ausnahme nur für das Phenol selber stattfindet, ohne sich auf seine Substitutionsproducte zu erstrecken.

Es war mein Wunsch, diese Untersuchungen auch auf Phenole auszudehnen, welche mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten; allein meine Versuche mit dem Resorcin, dem Brenzcatechin, dem Hydrochinon, dem Orcin, dem Hydrothymochinon, dem Phloroglucin und der Pyrogallussäure haben kein positives Ergebniss geliefert, da alle diese Substanzen im Benzol zu wenig löslich sind.

Ich ergreife indessen diese Gelegenheit, noch eine Bemerkung bezüglich des Gesetzes zu machen, welches Raoult das allgemeine Gesetz des Erstarrens der Lösungsmittel genannt und folgendermaassen ausgedrückt hat:

»Wenn ein Molecul irgend welcher Substanz in 100 Moleculen irgend welchen Lösungsmittels aufgelöst wird, so beobachtet man eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes, welche immer nahezu dieselbe ist und ungefähr 0.63^o beträgt.« Nur das Wasser macht von dieser Regel eine Ausnahme, und Raoult ist, um diese Anomalie zu erklären, der Ansicht, dass die physikalischen Moleculc des Wassers aus verschiedenen chemischen Moleculen gebildet werden, deren Anzahl er zunächst zu 3¹⁾, später zu 4²⁾ und endlich zu 2³⁾ angenommen hat. Ohne auf den Werth dieser Hypothese, welche zu einer Discussion zwischen E. Wiedemann⁴⁾, Ostwald⁵⁾ und Plank⁶⁾ Veranlassung gegeben hat, näher einzugehen, habe ich das Moleculargewicht des Wassers zu ermitteln gesucht, indem ich die Erniedrigung beobachtete, welche es in dem Gefrierpunkt der Essigsäure hervorbringt. Die von mir gefundenen Ergebnisse führen zu der einfachen Molecularformel ($H_2O = 18$), welche sich übrigens auch aus Rüdorff's⁷⁾ Versuchen ableitet. Diesem Resultate lässt sich indessen zur Zeit kein entscheidender Werth beilegen, insofern die Wahrscheinlichkeit nicht zu bestreiten ist, dass, wenn flüssiges Wasser im freien Zustande ein Complex von Moleculen ist, deren Entfernung von einander wächst, bis sie diejenige wird, welche dieselben im gasförmigen Zustande zeigen, im Schoosse der Essigsäure eine Trennung derselben

1) Compt. rend. 17. Nov. 1882.

2) Ann. chim. phys. 1884, II, 92.

3) Ann. chim. phys. 1885, IV, 425.

4) Zeitschr. für phys. Chem. II, 241.

5) Zeitschr. für phys. Chem. II, 243.

6) Zeitschr. für phys. Chem. II, 343.

7) Diese Berichte III, 392.

in einfachere Molecule stattfindet. Die von Hentschel¹⁾ beobachtete Thatsache, dass die Essigsäure in Benzol gelöst, zu Ergebnissen führt, welche das Doppelmolecul auch im Zustande erheblicher Verdünnung annehmen lassen, kann in der That als ein Beweis gegen die letztere Auffassung gelten, wenn man von einem möglichen Einfluss der Temperatur auf diese Erscheinungen Abstand nimmt, insofern in Hentschel's Versuchen die Daten bezüglich der Essigsäure (Schmelzpunkt 16.7°) bei einer unter 5° gelegenen Temperatur gewonnen wurden, während man diejenigen bezüglich des Wassers (Schmelzpunkt 0°) aus Versuchen abgeleitet hatte, welche mit Mischungen erhalten worden waren, deren Erstarrungspunkt über 10° lag. Es verdient überdies bemerkt zu werden, dass die moleculare Erniedrigung des Wassers, welche man aus der Beobachtung des Erstarrungspunktes von unter 0° erstarrenden Mischungen von Wasser und Essigsäure ableitet, zu dem Moleculargewicht 36 führt. Ich habe auf diese Verhältnisse hingewiesen, nicht weil ich glaubte, dass die Frage für eine ernste Discussion reif sei, sondern um zu zeigen, wie nothwendig es ist, die Veränderungen der Coëfficienten der molecularen Erniedrigung, welche durch Veränderung der Concentration der Lösungen bedingt werden, in weiterem Umfange zu studiren. Auch habe ich bereits eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt über Mischungen von Essigsäure sowohl als Ameisensäure mit Wasser, Phenol und Benzol, wie auch von Benzol und Phenol, und hoffe in Kürze die gewonnenen Ergebnisse mittheilen zu können.

Palermo, im October 1888.

583. F. Krafft und J. Göttig: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. III.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den beiden höchsten augenblicklich bekannten Benzolhomologen, dem Hexadecyl- und Octadecylbenzol, welche der Eine von uns in einer früheren Mittheilung²⁾ kurz beschrieben hat, ist namentlich das erstere in Folge der Zugänglichkeit des Cetyljodids sehr bequem zu erhalten. Wir haben deshalb diesen Kohlenwasserstoff zugleich mit einigen ähnlichen noch etwas näher untersucht.

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. II, 308.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2683.