

Über die Molekülverbindungen der Phenole

VII. Das Verhalten der hydrierten Kresole und verwandter Verbindungen

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und K. Wojnoff

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1925)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Eigenschaften binärer Flüssigkeitsgemische¹ haben wir eine Anzahl neuer Systeme behandelt, als deren eine Komponente die drei isomeren Kresole, beziehungsweise deren Hydrierungsprodukte gewählt waren. Die angewandten Methoden wurden bereits früher beschrieben.

Die drei isomeren Methylzyklohexanole waren von der Riedel-A. G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) beigestellt worden. Sie waren chemisch rein und entsprachen in ihren physikalischen Konstanten den Anforderungen der Messung.

In den nachfolgenden Tabellen sind die Dampfdruckwerte der einzelnen Systeme wiedergegeben. Die Versuchstemperatur betrug 15°; c stellt die molare Konzentration dar, p' ist der hypothetische Dampfdruck nach der Raoult-van't Hoff'schen Formel, p der tatsächliche Dampfdruck in Millimetern Quecksilber und Δ bedeutet die Abweichung.

Tabelle 1.
Kresol-Toluol.

c	p'	$o-$		$m-$		$p-$	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ
0.5	5.45	8.82	+3.4	7.62	+2.2	8.55	+3.1
1.0	8.15	11.4	3.3	11.3	3.2	11.9	3.8
1.5	9.81	13.5	3.7	13.2	3.4	13.6	3.8
2.0	10.9	14.0	3.1	13.9	3.0	14.3	3.4
2.5	11.8	14.6	2.8	14.4	2.6	14.7	2.9
3.0	12.4	15.0	2.6	14.8	2.4	15.0	2.6
3.5	12.7	15.1	2.4	15.0	2.3	15.2	2.5

Wir haben in einer der vorhergehenden Untersuchungen² das Verhalten der Kresole gegenüber Benzol geprüft und gefunden, daß die binären Systeme aus einem Phenol und dem aromatischen Kohlenwasserstoff positive Dampfdruckkurven geben. Im Sinne der Anschauungen van Laars handelt es sich hier offenbar um normales

¹ Sitzungsber. d. Akad. [2] 133, 187 (1924); ff.

² „ „ „ [2] 133, 281 (1924).

Verhalten zweier Komponenten, von denen die eine, Benzol, normal, die andere, Kresol, jedoch assoziiert ist. Ganz ähnlich verhalten sich die Systeme mit Toluol. Wenn man zum Vergleich die Werte von Δ_{\max} heranzieht, läßt sich folgende Gegenüberstellung gewinnen:

	Benzol	Toluol
Phenol.....	19·1	5·34
<i>o</i> -Kresol	12·9	3·7
<i>m</i> - »	23·9	3·4
<i>p</i> - »	18·6	3·8

Man ersieht daraus, daß die Benzolkohlenwasserstoffe mit Phenol und seinen Homologen verschieden starke Dampfdruck-erhöhungen geben. Dieser Umstand läßt sich teilweise aus der verschieden starken Assoziation der Kresole erklären, teilweise hängt er mit den Unterschieden im physikalischen Verhalten der einzelnen Homologen zusammen.

Tabelle 2.
Kresol-Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>p</i> '	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	24·7	15·0	—9·7	15·6	—9·1	16·4	—8·3
1·0	37·1	29·0	8·1	29·2	7·9	31·0	6·1
1·5	44·5	37·5	7·0	40·0	4·5	37·9	6·6
2·0	49·4	43·9	5·5	47·7	1·7	43·4	6·0
2·5	52·9	49·0	3·9	52·0	0·9	48·2	4·7
3·0	55·6	53·0	2·6	55·1	0·5	52·4	3·2
3·5	57·6	56·7	0·9	57·0	0·6	55·9	1·7

Entsprechend allen bisher untersuchten Systemen, welche aus einem Phenol und einem Alkohol bestehen, gibt Methylalkohol mit den Kresolen negative Dampfdruckkurven. Dieses Verhalten weist auf die Bildung von Molekülverbindungen hin. Wir können abermals Δ_{\max} zum Vergleich heranziehen:

	Methylalkohol	Äthylalkohol
Phenol.....	9·7	5·1
<i>o</i> -Kresol	9·7	5·5
<i>m</i> - »	9·1	3·6
<i>p</i> - »	8·3	4·8

Nach Hewitt und Winmill¹ steigt der Assoziationsfaktor der drei Kresole in der Reihenfolge *o*—, *m*—, *p*—, und zwar 1·12, 1·48 und 1·62. Das *o*-Kresol ist also am wenigsten assoziiert, infolgedessen hat es am meisten Nebervalenzen für die Bildung von Molekülverbindungen frei. Das Phenol mit dem Assoziationsfaktor 1·30

¹ Journ. Chem. Soc. 91, 441 (1907).

liegt zwischen dem *o*- und dem *m*-Kresol. Tatsächlich steht auch seine komplexbildende Kraft in einem ähnlichen Verhältnis.

Tabelle 3.
Kresol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> -		<i>m</i> -		<i>p</i> -	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	42·8	56·6	+13·8	60·1	+17·3	59·9	+17·1
1·0	64·2	83·0	18·8	87·4	23·2	83·2	19·0
1·5	77·0	93·0	16·0	100	23·0	91·8	14·8
2·0	85·6	100	14·4	109	23·4	98·8	13·2
2·5	91·7	104	12·3	113	21·3	103	11·3
3·0	96·3	108	11·7	116	19·7	106	9·7
3·5	99·9	110	10·1	118	18·1	108	8·1

Die Systeme mit Kresol und Chloroform sind stets positiv. Vergleicht man wieder die verschiedenen Phenole, so ergibt sich für $\Delta_{\max.}$:

Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
11·3	18·8	23·2	19·0

Tabelle 4.
Kresol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> -		<i>m</i> -		<i>p</i> -	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	18·6	10·1	-8·5	8·8	-9·8	9·2	-9·4
1·0	27·9	19·0	8·9	17·1	10·8	18·9	9·0
1·5	33·4	24·5	8·9	23·5	9·9	25·8	7·6
2·0	27·1	30·0	7·1	28·6	8·5	30·9	6·2
2·5	39·8	33·4	6·4	32·2	7·6	35·0	4·8
3·0	41·8	36·1	5·7	34·6	7·2	38·3	3·5
3·5	43·3	38·9	4·4	36·4	6·9	41·2	2·1

Die Dampfdruckkurven der Systeme, welche aus einem Phenol und einem Säureester bestehen, sind negativ, wie wir bisher an vielen Beispielen zeigen konnten. Dieses Verhalten läßt auf die Bildung von Molekülverbindungen schließen. Vergleicht man wieder die Werte von $\Delta_{\max.}$, so erhält man:

Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
	8·9	10·8	9·0

Tabelle 5.
Kresol-Schwefelkohlenstoff.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> -		<i>m</i> -		<i>p</i> -	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	81·4	163	+82	160	+79	167	+86
1·0	122	209	87	208	86	211	89

Zu Tabelle 5.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
1·5	148	225	+77	223	+75	226	+78
2·0	163	233	70	231	68	235	72
2·5	174	238	64	236	62	240	66
3·0	183	241	58	240	57	243	60
3·5	190	243	53	243	53	244	54

Der gefundene Kurvenverlauf entspricht den bisherigen Ergebnissen und den daraus abgeleiteten allgemeinen Regeln. In den Systemen mit Schwefelkohlenstoff liegt normales Verhalten der Komponenten vor, wie wir es bereits beim Phenol gefunden haben. Die Werte von Δ_{\max} sind:

Phenol	<i>o</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	<i>p</i> -Kresol
94	87	86	89

Tabelle 6.

Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	42·8	59·5	+16·7	58·5	+15·7	57·0	+14·2
1·0	64·2	77·2	13·0	74·5	10·3	74·3	10·1
1·5	77·0	87·1	10·1	83·8	6·8	85·1	8·1
2·0	85·6	94·3	8·7	90·8	5·2	91·7	5·9
2·5	91·7	99·5	7·8	96·0	4·3	95·1	3·4
3·0	96·3	104·5	8·2	100·1	3·8	98·1	1·8
3·5	99·9	107·5	7·6	101·7	1·8	99·9	$\pm 0\cdot0$

Die hydrierten Kresole geben also, ebenso wie die Kresole selbst, mit Chloroform positive Kurven. Durch die Hydrierung des Kerns wird die Valenzbetätigung der Kresole gegenüber dem Chloroform nicht geändert. Im Vergleich zu den Kresolen geben die Methylzyklohexanole kleinere Dampfdruckerhöhungen.

Tabelle 7.

Methylzyklohexanol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>o</i> —		<i>m</i> —		<i>p</i> —	
		<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ	<i>p</i>	Δ
0·5	18·6	25·6	+7·0	29·1	+10·5	27·1	+8·5
1·0	27·9	32·1	4·2	36·0	8·1	33·8	5·9
1·5	33·4	36·2	2·8	29·9	6·5	37·8	4·4
2·0	37·1	38·9	1·8	42·1	5·0	40·2	3·1
2·5	39·8	41·4	1·6	43·8	4·0	42·2	2·4
3·0	41·8	43·2	1·4	44·5	2·7	44·0	2·2
3·5	43·3	44·2	0·9	44·9	1·6	45·1	1·8

Wir konnten bereits früher zeigen, daß die Sättigung des aromatischen Kerns mit Wasserstoff die Neigung der Phenole zur Bildung von Molekülverbindungen aufhebt. Während Phenol Alkohole bindet, tut dies das Zyklohexanol nicht mehr. Ganz in ähnlicher Weise bilden die Kresole, wie oben gezeigt, mit Essigsäuremethyl-ester Molekülverbindungen, während die Methylzyklohexanole keine derartige Fähigkeit mehr besitzen. Die betreffenden Systeme geben vielmehr Dampfdruckerhöhungen, das Zeichen normalen Verhaltens der Komponenten.

Die Systeme, deren Dampfdrucke wir geprüft haben, wurden auch hinsichtlich der inneren Reibung untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt (η).

Tabelle 8.

Kresol-Toluol.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	2.67	4.46	3.47
1.0	1.57	2.34	2.02
1.5	1.16	1.71	1.53
2.0	1.06	1.35	1.23
2.5	0.92	1.17	1.07
3.0	0.87	1.04	0.96
3.5	0.80	0.95	0.87

Tabelle 9.

Kresol-Methylalkohol.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	4.88	2.47	6.01
1.0	3.07	1.96	4.05
1.5	2.31	1.57	2.72
2.0	1.88	1.36	2.01
2.5	1.63	1.20	1.61
3.0	1.44	1.42	1.48
3.5	1.28	1.30	1.32

Tabelle 10.

Kresol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.06	4.77	4.11
1.0	1.82	2.91	2.26
1.5	1.34	1.85	1.60
2.0	1.20	1.37	1.15
2.5	1.10	1.10	0.85
3.0	0.96	0.92	0.71
3.5	0.89	0.87	0.63

Tabelle 11.

Kresol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.65	3.69	3.60
1.0	1.96	1.99	1.92
1.5	1.40	1.48	1.32
2.0	1.07	1.12	1.02
2.5	0.98	1.03	0.93
3.0	0.86	0.91	0.81
3.5	0.80	0.82	0.77

Tabelle 12.

Kresol-Schwefelkohlenstoff.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	4.14	3.88	4.41
1.0	2.03	1.81	2.25
1.5	1.12	1.05	1.19
2.0	0.92	0.84	1.00
2.5	0.80	0.78	0.83
3.0	0.73	0.73	0.73
3.5	0.66	0.72	0.61

Tabelle 13.

Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0.5	3.15	4.95	4.61
1.0	2.14	3.03	2.58
1.5	1.36	2.33	1.70
2.0	1.27	1.87	1.36
2.5	1.06	1.44	1.25
3.0	1.05	1.11	1.03
3.5	1.02	0.79	0.95

Tabelle 14.

Methylzyklohexanol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0·5	3·21	4·11	4·25
1·0	1·54	1·69	1·82
1·5	1·15	1·05	1·17
2·0	0·94	0·98	0·98
2·5	0·81	0·97	0·85
3·0	0·71	0·78	0·82
3·5	0·70	0·72	0·71

Die Betrachtung der Viskositätskurven ergibt, daß sie alle einen charakteristischen Verlauf nehmen, daß sie aber keine charakteristischen Punkte aufweisen, die einen direkten Rückschluß auf die Zusammensetzung der Molekülverbindungen gestatten würden. Manche von ihnen besitzen scharf ausgeprägte Maxima, auch Spitzen kommen vor, doch sind diese ausgezeichneten Punkte durch den Einfluß verschiedener Umstände meist etwas verschoben. Sie treten in vielen Fällen an anderen Stellen als denen auf, an welchen wir die stöchiometrische Zusammensetzung der Molekülverbindung vermuten müssen. Die nähere Untersuchung dieser Kurven soll in einer folgenden Arbeit vorgenommen werden.

Nach Faust¹ sollen Dampfdruck und innere Reibung antibat verlaufen. Unsere Messungen haben diese Forderung vollauf bestätigt. In den nachfolgenden Tabellen sind Dampfdruck und Viskosität für verschiedene Konzentrationen zweier Systeme wiedergegeben.

Tabelle 15.

o-Kresol-Toluol.

<i>p</i>	η
8·82	2·67
11·41	1·57
13·46	1·16
13·95	1·06
14·55	0·92
14·95	0·87
15·10	0·80

Tabelle 16.

o-Methylzyklohexanol-Chloroform.

<i>p</i>	η
30·85	6·84
57·01	4·61
74·34	2·58
85·10	1·70
91·68	1·36
95·05	1·25
98·08	1·03
99·87	0·95

Man kann nun diese Regel dazu benützen, um auf Grund derselben aus Abweichungen vom normalen Verhalten auf das Vorhandensein von Molekülverbindungen zu schließen. Vergleicht man z. B. die Dampfdruckwerte aller Systeme, welche *p*-Kresol enthalten, bei der Konzentration von 3·5 Mol mit den entsprechenden Werten der inneren Reibung, so ergibt sich folgendes Bild:

¹ Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 97 (1912).

	p	η
p -Kresol = Schwefelkohlenstoff	243·5	0·613
» » = Chloroform	108·1	0·641
» » = Methylalkohol	55·9	1·315
» » = Essigsäureäthylester	41·2	0·771
» » = Toluol	15·2	0·869

Man erkennt, daß im allgemeinen einem niedrigen Dampfdruck eine hohe innere Reibung entspricht und umgekehrt. Eine Ausnahme bildet jedoch das System p -Kresol-Methylalkohol, bei welchem ein kleiner Dampfdruck mit einer abnorm hohen inneren Reibung zusammenfällt. Gerade bei diesem System weisen aber alle Messungen übereinstimmend auf die Bildung einer Molekülverbindung hin und man wird daher nicht fehlgehen, wenn man die Abweichung von der Faust'schen Regel auf die Bildung von Molekülkomplexen zurückführt.

In ähnlicher Weise wie die innere Reibung ist auch die Oberflächenspannung in vielen Fällen geeignet, Aufschluß über die Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische zu geben. Wir haben daher auch die Oberflächenspannung der vorliegenden Systeme gemessen und die Ergebnisse im Nachstehenden festgehalten (σ).

Tabelle 17.

Kresol-Toluol.

c	o —	m —	p —
0·5	0·464	0·503	0·495
1·0	0·484	0·481	0·477
1·5	0·520	0·469	0·465
2·0	0·451	0·462	0·458
2·5	0·450	0·457	0·454
3·0	0·455	0·455	0·452
3·5	0·470	0·454	0·451

Tabelle 18.

Kresol-Methylalkohol.

c	o —	m —	p —
0·5	0·550	0·508	0·521
1·0	0·493	0·482	0·481
1·5	0·466	0·463	0·448
2·0	0·447	0·448	0·431
2·5	0·429	0·436	0·420
3·0	0·413	0·432	0·431
3·5	0·400	0·422	0·415

Tabelle 19.

Kresol-Chloroform.

c	o —	m —	p —
0·5	0·488	0·428	0·485
1·0	0·465	0·430	0·462
1·5	0·449	0·432	0·446
2·0	0·445	0·435	0·441
2·5	0·449	0·440	0·436
3·0	0·457	0·448	0·434
3·5	0·439	0·452	0·434

Tabelle 20.

Kresol-Essigsäureäthylester.

c	o —	m —	p —
0·5	0·465	0·465	0·465
1·0	0·437	0·447	0·427
1·5	0·424	0·438	0·410
2·0	0·409	0·418	0·399
2·5	0·400	0·409	0·392
3·0	0·395	0·401	0·388
3·5	0·392	0·397	0·387

Tabelle 21.

Kresol-Schwefelkohlenstoff.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0·5	0·454	0·473	0·435
1·0	0·463	0·480	0·447
1·5	0·410	0·420	0·412
2·0	0·395	5·400	0·397
2·5	0·391	0·392	0·392
3·0	0·390	0·390	0·390
3·5	0·398	0·388	0·388

Tabelle 22.

Methylzyklohexanol-Chloroform.

	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
	0·432	0·446	0·455
	0·412	0·424	0·441
	0·404	0·412	0·435
	0·399	0·406	0·432
	0·397	0·400	0·432
	0·395	0·398	0·431
	0·394	0·396	0·431

Tabelle 23.

Methylzyklohexanol-Essigsäureäthylester.

<i>c</i>	<i>o</i> —	<i>m</i> —	<i>p</i> —
0·5	0·403	0·423	0·435
1·0	0·386	0·399	0·401
1·5	0·375	0·391	0·384
2·0	0·369	0·386	0·376
2·5	0·369	0·385	0·373
3·0	0·374	0·385	0·372
3·5	0·370	0·385	0·372

Die Kurven der Oberflächenspannung zeigen tatsächlich eine Anzahl sehr charakteristischer Punkte, die allerdings nicht ohne weiteres zur Feststellung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Molekülverbindungen herangezogen werden können. Die Abweichungen vom normalen Verlauf weisen jedoch ebenso wie die Dampfdruckkurven darauf hin, daß in den betreffenden Konzentrationsgebieten Molekülverbindungen bestehen.
