

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

XII. Die Chloressigsäuren und das Pentachloräthan

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und H. Pamer

(Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien)

Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925

(Mit 1 Textfigur)

Wir hatten in früheren Untersuchungen Molekülverbindungen aufgefunden, bei denen die charakteristische Gruppe $-\text{CCl}_3$ eine Rolle spielt, und wollten nun prüfen, wie sich die Chloressigsäuren verhalten. Diese Säuren besitzen ein Restvalenzkraftfeld in der Karboxylgruppe und es war zu erwarten, daß ein zweites sich in der $-\text{CCl}_3$ -Gruppe ausbilden werde, das dann mit dem ersten in Konkurrenz treten würde. In der Regel überwiegt in derartigen Fällen eine der beiden Gruppen, während sich der Einfluß der anderen als sterische Valenzbehinderung geltend macht.

Die Dampfdruckmessungen an den verschiedenen Systemen bei 20° ergaben die in den nachfolgenden Tabellen verzeichneten Werte, wobei $(1-x)$ den Molbruch darstellt, p' den Dampfdruck nach Raoult-van't Hoff und p die experimentell bestimmte Partialdampfension. Die Systeme mit Mono- und Trichloressigsäure konnten nicht über das ganze Konzentrationsgebiet hin verfolgt werden, da die Säuren gegenüber der zweiten Komponente nur ein beschränktes Lösungsvermögen aufweisen.

Für die reinen Stoffe wurden folgende Dampfdruckwerte eingesetzt:

Azeton	179·63	mm	Hg
Essigsäuremethylester . . .	169·8	»	»
Essigsäureäthylester . . .	72·8	»	»
Äthyläther	442·4	»	»
Benzol	74·66	»	»

Tabelle 1.

Systeme mit Azeton.

$1-x$	Mono-			Di-		Trichloressigsäure	
	p'	p	Δ	p	Δ	p	Δ
0·9	161·6	147·7	-13·9	147·6	-14·0	147·5	-14·1
0·8	143·7	114·5	-29·2	114·5	-29·2	112·6	-31·1
0·7	125·7	84·0	-41·7	81·0	-44·7	76·6	-49·1
0·6	107·8	63·1	-44·7	50·0	-57·8	40·0	-67·8

$1-x$	p'	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ
0.5	89.8	42.7	-- 47.1	21.0	-- 68.8	5.6	-- 84.2
0.4	71.8	--	--	9.2	-- 62.6	--	--
0.3	53.9	--	--	4.0	-- 49.9	--	--
0.2	35.9	--	--	2.1	-- 33.8	--	--

Tabelle 2.

Systeme mit Essigsäuremethylester.

$1-x$	p'	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ
0.9	152.8	148.1	-- 4.7	141.0	-- 11.8	143.8	-- 9.0
0.8	135.8	124.3	-- 11.5	109.4	-- 26.4	112.0	-- 23.8
0.7	118.9	98.8	-- 20.1	78.6	-- 40.3	79.2	-- 39.7
0.6	101.9	73.1	-- 28.8	50.0	-- 51.9	43.5	-- 58.4
0.5	84.9	54.0	-- 30.9	29.5	-- 55.4	20.7	-- 64.2
0.4	67.9	--	--	16.1	-- 51.8	--	--
0.3	50.9	--	--	7.6	-- 43.3	--	--
0.2	34.0	--	--	3.0	-- 31.0	--	--

Tabelle 3.

Systeme mit Essigsäureäthylester.

$1-x$	p'	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ
0.9	65.6	62.9	-- 2.6	61.0	-- 4.5	62.0	-- 3.5
0.8	58.2	52.0	-- 6.2	49.0	-- 9.2	49.0	-- 9.2
0.7	51.0	44.0	-- 7.0	36.0	-- 15.0	33.3	-- 17.7
0.6	43.7	35.0	-- 8.7	23.5	-- 20.2	19.0	-- 24.7
0.5	36.4	26.0	-- 10.4	13.0	-- 23.4	9.5	-- 26.9
0.4	29.1	--	--	6.8	-- 22.3	--	--
0.3	21.8	--	--	3.1	-- 18.7	--	--

Tabelle 4.

Systeme mit Äthyläther.

$1-x$	p'	Mono-		Di-		Trichloressigsäure	
		p	Δ	p	Δ	p	Δ
0.9	398.2	381.0	-- 17.2	365.0	-- 33.2	366.0	-- 32.2
0.8	353.9	299.0	-- 54.9	--	--	--	--
0.7	309.7	228.1	-- 81.6	202.4	-- 107.3	202.8	-- 106.9
0.6	265.4	176.4	-- 89.0	116.7	-- 148.7	116.0	-- 149.4
0.5	221.2	131.2	-- 90.0	51.3	-- 169.9	31.7	-- 189.5
0.3	132.7	--	--	6.7	-- 126.0	--	--

Wenn man die Zahlenwerte dieser Tabellen in ein Koordinatensystem einträgt, ergibt sich für jede Gruppe von Systemen ein charakteristisches Bild. Die vier Schaubilder sind aber, abgesehen von den großen Unterschieden in den absoluten Werten, hinsichtlich der Anordnung vollkommen identisch, so daß man den Kurvenverlauf wohl als ganz allgemein gültig für die Molekülverbindungen der drei Chloressigsäuren auffassen darf. Dieser Schluß findet auch bei der Betrachtung der bisher dargestellten Molekülverbindungen seine Stütze.

Die nachstehende Figur gibt den Verlauf der Differenzkurven bei den Systemen mit Essigsäuremethylester wieder.

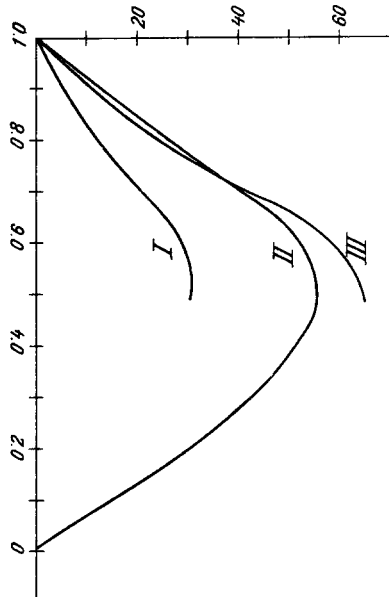


Fig. 1.

Die zu oberst gelegene Kurve gehört der Monochloressigsäure an. Ihr Verlauf läßt erkennen, daß sie bei Molbruch 0.5 ein flaches Minimum besitzt, das mit großer Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der gebildeten Molekülverbindung anzeigt. Die über das ganze Konzentrationsgebiet ausgezogene Kurve entspricht den Systemen mit Dichloressigsäure. Sie ist symmetrisch zur Mittellinie des Diagrammes und besitzt bei 0.5 ein klar ausgeprägtes Minimum, ebenfalls auf die Zusammensetzung der Molekülverbindung hindeutend. Während diese zweite Kurve gegenüber der ersten einfach eine Verstärkung der Nebervalenzkräfte erkennen läßt, zeigt die dritte Kurve ein anderes Verhalten. Sie verläuft zunächst oberhalb der Kurve für die Dichloressigsäure, schneidet sie dann und sinkt unter sie herab, einem Minimum zustrebend, das diesmal aber nicht bei 0.5, sondern weiter links liegt. Diese Kurve ist nicht mehr symmetrisch und stellt wahrscheinlich das Produkt zweier sich überlagernder Wirkungen dar.

Bei Durchsicht der Literatur findet man eine Anzahl bisher dargestellter Molekülverbindungen der Chloressigsäuren, welche wir hier zusammenstellen:

Monochloressigsäure-Dimethylpyron	(1 : 1) ¹
Dichloressigsäure- »	(1 : 1) ¹
Trichloressigsäure- »	(1 : 1 und 1 : 2) ¹
Dichloressigsäure-Zimtsäure	(1 : 1) ²
Trichloressigsäure- »	(1 : 2) ²
Dichloressigsäure-Dibenzalzyklopentanon	(1 : 1) ³
Trichloressigsäure- »	(1 : 2) ³
Dichloressigsäure-Dizinamilidenzyklopentanon	(1 : 1) ³
Trichloressigsäure- »	(1 : 2) ³

Man erkennt sofort, daß die Molekülverbindungen der Trichloressigsäure gegenüber denen der beiden anderen Chloressigsäuren eine besondere Stellung einnehmen. Während die Komplexverbindungen der Mono- und der Dichloressigsäure dem Typus 1 : 1 entsprechen, bildet die Trichloressigsäure entweder außer dieser Verbindung noch eine zweite vom Typus 1 : 2 oder überhaupt nur diese zweite allein.

Halten wir nun diese Tatsachen mit den Ergebnissen unserer Messungen zusammen, so ergibt sich als wahrscheinlichste Deutung für das in der Abbildung wiedergegebene Schema Folgendes: da bisher noch keine Molekülverbindung aufgefunden wurde, in der die Gruppen $\equiv \text{CCl}$ oder $= \text{CCl}_2$ das Restvalenzkraftfeld liefern, ist auch anzunehmen, daß in der Mono- und der Dichloressigsäure nicht die das Chlor enthaltende Gruppe, sondern vielmehr die Karboxylgruppe die Bindungsstelle abgibt. Das Chloratom übt insofern einen Einfluß auf die Karboxylgruppe aus, als es dieselbe aktiver macht. Dies ist deutlich zu erkennen an der symmetrischen Erniedrigung der Kurve für die Dichloressigsäure gegenüber der Monochloressigsäure. Die Molekülverbindungen der Mono- und der Dichloressigsäure entsprechen offenbar dem Typus 1 : 1. Sobald jedoch durch den Eintritt des dritten Chloratoms die Gruppe $-\text{CCl}_3$ gebildet ist, vermag diese Gruppe selbständig Nebenvalenzen zu betätigen und dies drückt sich dadurch aus, daß ein neuer Verbindungstyp hinzukommt oder eine Verschiebung eintritt. Der Kurvenverlauf der Trichloressigsäure zeigt deutlich die Verschiebung des Minimums und den unsymmetrischen Bau, der auf das Hinzutreten eines neuen Einflusses hinweist. Der Sinn der Abweichung ist qualitativ übereinstimmend mit dem, der sich bei alleiniger oder parallellaufender Bildung einer Verbindung vom Typus 1 : 2 ergeben müßte.

Um eine Probe auf die Richtigkeit unserer Anschauungen zu machen, untersuchten wir das Verhalten des Systems Dichloressigsäure—Benzol. Wir hatten früher nachgewiesen, daß die Gruppe $-\text{CCl}_3$ gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen schwache

¹ Kendall, Journ. Am. Chem. Soc., 36, 1222 (1914).

² Hoogewerf und van Dorp, Ber. 47, 1584 (1914).

³ Stobbe und Haertl, Ann., 106, 370 (1909).

Nebenvalenzkräfte äußert, während die Karboxylgruppe gegen Benzol bekanntlich nicht anspricht. Wenn unsere Schlüsse nicht unrichtig waren, müßte das System eine positive Kurve ergeben. Die in Tab. 5 enthaltenen Messungsergebnisse bestätigen die Voraussetzung.

Tabelle 5.
System Dichloressigsäure—Benzol

$1-x$	p'	p	Δ
0.9	67.2	69.5	+ 2.3
0.7	52.3	61.2	+ 8.9
0.6	44.8	56.9	+ 12.1
0.5	37.3	52.0	+ 14.7
0.4	29.9	45.0	+ 15.1

Die Gegenprobe wurde durch Untersuchung des Systems Pentachloräthan—Benzol geliefert. Das Pentachloräthan enthält sowohl eine $-\text{CCl}_3$ -Gruppe als auch eine $=\text{CCl}_2$ -Gruppe. Wenn die zweite wirkungslos ist, müßte mit Benzol eine schwach negative Kurve entstehen. Das Resultat, welches in Tab. 6 wiedergegeben ist, hat gleichfalls die erwartete Form.

Tabelle 6.
System Pentachloräthan—Benzol.

$1-x$	p'	p	Δ
0.75	56.0	56.0	—
0.5	37.3	36.2	— 1.1
0.3	22.4	20.2	— 2.2
0.2	14.9	13.0	— 1.9

Unsere bisherigen Kenntnisse von den Molekülverbindungen der Halogensubstitutionsprodukte lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß die $-\text{CCl}_3$ -Gruppe gegenüber gewissen Sauerstoffverbindungen und gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen anspricht, jedoch nur dann, wenn die vierte Valenz des Kohlenstoffes an Wasserstoff oder Kohlenstoff gebunden ist. Ist die vierte Valenz z. B. an Chlor gebunden, wie im Tetrachlorkohlenstoff, so tritt kein Restvalenzkraftfeld auf. Dies führt zur Annahme, daß das Valenzzentrum am Kohlenstoff liegt, denn wäre es an den Chloratomen gelegen, so sollte es im Tetrachlorkohlenstoff noch verstärkt sein und auch bei Gegenwart von nur einem oder zwei Chloratomen nicht ganz fehlen.

Das Pentachloräthan erschien uns vermöge seiner Konstitution für das Studium der Molekülverbindungen von Halogensubstitutionsprodukten eine geeignete Substanz zu sein und wir beschlossen daher, sein Verhalten gegenüber einer Anzahl von Komponenten zu prüfen. Die Resultate dieser Messungen sind nachstehend festgehalten.

Tabelle 7.

System Pentachloräthan—
Azeton

$1-x$	p'	p	Δ
0.9	161.6	155.6	— 6.0
0.8	143.7	130.1	— 13.6
0.7	125.7	104.4	— 21.3
0.6	107.8	82.8	— 25.0
0.5	89.8	64.0	— 25.8
0.4	71.8	47.4	— 24.4
0.3	53.9	32.4	— 21.5
0.2	39.9	19.6	— 16.3

Tabelle 8.

System Pentachloräthan—
Essigsäuremethylester

$1-x$	p'	p	Δ
0.9	152.8	148.9	— 3.9
0.8	135.8	126.3	— 9.5
0.7	118.9	102.5	— 16.4
0.6	101.9	79.8	— 22.1
0.5	84.9	59.7	— 25.2

Tabelle 9.

System Pentachloräthan—
Essigsäureäthylester

$1-x$	p'	p	Δ
0.9	65.5	63.7	— 1.8
0.6	43.7	35.6	— 8.1
0.5	36.4	27.7	— 8.7
0.4	29.1	20.6	— 8.5
0.3	21.8	14.5	— 7.3
0.2	14.6	9.4	— 5.2

Tabelle 10.

System Pentachloräthan—
Äthyläther

$1-x$	p'	p	Δ
0.9	398.2	383.2	— 15.0
0.8	353.9	317.5	— 36.4
0.7	309.7	248.7	— 61.0
0.5	221.2	133.5	— 87.7
0.4	177.0	93.2	— 83.8
0.3	132.7	62.2	— 70.5

Die Δ -Werte, eingetragen in ein Koordinatensystem, geben Kurven, die symmetrisch zur Mittellinie liegen und bei Molbruch 0.5 ein flaches Minimum aufweisen. Der Typus der Molekülverbindungen mit sauerstoffhaltigen Komponenten dürfte demnach wahrscheinlich 1:1 sein, während der der Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wahrscheinlich 2:1 ist.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Beantwortung der Frage nach der Konstitution binärer Systeme liefert die Bestimmung der Mischungswärmen. Allerdings ist auch hier Vorsicht geboten, da sich Verbindungsbildung mit Dissoziation von assoziierten Flüssigkeiten überlagern kann, aber immerhin gibt die Zusammenhaltung dieser Eigenschaftskurve mit anderen wertvolle Hinweise.

Zur Bestimmung der Mischungswärmen wurde ein Kalorimeter nach Nernst¹ verwendet, an dem einige für unsere Zwecke erforderliche Abänderungen angebracht waren. Das Thermometer besaß eine fixe Einteilung von 14 bis 25° und war in $\frac{1}{100}$ Grade geteilt, so daß man mit der Lupe die $\frac{1}{1000}$ Grade noch schätzen konnte. Die Rührung wurde von einem kleinen Elektromotor betrieben. Die Berechnung der Mischungswärmen erfolgte durch Ostwald² durch

¹ Theor. Chemie, 10. Aufl., p. 675, Stuttgart (1921).

² Ostwald-Luther, Physikochem. Messungen, 3. Aufl., p. 307, Leipzig (1910).

Aufnahme eines Zeitdiagrammes; aus der Temperaturerhöhung, beziehungsweise aus der Erniedrigung wurde die Mischungswärme mit Beziehung auf ein Mol der Mischung unter Annahme additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen der binären Komponenten errechnet.

Zur Ermittlung der Zahlenwerte, die in den nachstehenden Tabellen angegeben sind, wurden folgende spezifische Wärmen benützt:

Dichloressigsäure ¹	18—50°	0·383
Aceton ²	20°	0·528
Essigsäureäthylester ²	20°	0·478
Äthyläther ³	0—30°	0·529
Benzol ²	20°	0·423

Die spezifischen Wärmen von Pentachloräthan und Essigsäuremethylester wurden nach dem Mischungsverfahren mit Hilfe der eigenen Apparatur bestimmt:

Pentachloräthan	18—53°	0·219
Essigsäuremethylester	18—42°	0·502

Die Mischungswärme wurde nur von jenen Systemen ermittelt, deren Komponenten bei der Versuchstemperatur (20°) flüssig sind. Es schieden daher alle Systeme mit Mono- und Trichloressigsäure aus. Die Mischungswärme ist in den Tabellen in kleinen Kalorien angegeben.

Tabelle 11.
Systeme mit Dichloressigsäure.

1—x	Aceton	Essigsäure- methylester	Essigsäure- äthylester	Äthyläther
0·9	445	375	365	355
0·8	690	588	530	710
0·7	867	750	734	1065
0·6	1025	842	900	1345
0·5	1149	871	961	1419
0·4	1010	844	905	1350
0·3	820	752	765	1100
0·2	580	588	590	785

Die Kurven der Mischungswärme sind, wovon man sich leicht überzeugt, vollkommen symmetrisch und besitzen bei Molbruch 0·5 ein flaches Maximum. Die Wärmetönung ist im allgemeinen recht

¹ Pickering, Journ. Chem. Soc., 67, 664 (1895).

² Timofejew, Nachrichten d. Kiewer polyt. Inst., I. (1905).

³ Regnault, Mém. de l'Acad., 26, 262 (1862).

groß. Halten wir diese Kurven mit den Differenzkurven der Dampfdruckmessungen zusammen, so sehen wir, daß dem symmetrisch-negativen Verlauf dort ein symmetrisch-positiver hier entspricht und daß einerseits das Minimum, andererseits das Maximum stets bei Molbruch 0·5 liegt. Die Annahme, daß diese Verbindungen dem Typus 1:1 entsprechen, gewinnt daher an Wahrscheinlichkeit.

Ein anderes Bild gibt das System Dichloressigsäure—Benzol. Die Dampfdruckkurve war positiv, daher war zu erwarten, daß die Mischungswärme negativ ausfällt. Der Versuch bestätigt, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, die Annahme.

Tabelle 12.

System Dichloressigsäure—Benzol.

1—x	ω	1—x	ω
0·9	— 10·5	0·5	— 11·0
0·8	— 19·0	0·4	— 8·0
0·7	— 20·0	0·3	— 6·0
0·6	— 15·0	0·2	— 4·5

Die Mischungswärmen der Systeme mit Pentachloräthan sind nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle 13.

Systeme mit Pentachloräthan.

1—x	Aceton	Essigsäuremethyl- ester	Essigsäureäthyl- ester	Äthyläther	Benzol
0·9	160	102	140	202	65
0·8	270	195	240	369	117
0·7	350	270	320	502	153
0·6	410	362	370	632	170
0·5	432	437	404	714	167
0·4	420	—	408	725	137
0·3	370	—	364	565	93
0·2	270	—	151	359	51

Diese Kurven sind nicht mehr streng symmetrisch und das Maximum der Wärmetönung liegt nicht genau bei Molbruch 0·5, was darauf hindeutet, daß gleichzeitig Dissoziationen stattfinden. Immerhin ist ihre Regelmäßigkeit aber groß und im Zusammenhang mit den entsprechenden Kurven bei den Dampfdruckmessungen finden die dort gezogenen Schlüsse eine weitere Stütze.

Wir haben bei der Besprechung der Dampfdruckkurven darauf hingewiesen, daß der Eintritt eines jeden Chloratoms in die Essigsäure das Valenzkraftfeld der Carboxylgruppe verstärkt. Nun ist bekanntlich mit dem Eintritt von Chloratomen in das Molekül der Essigsäure auch eine Erhöhung der Affinitätskonstante verbunden.

Es erhob sich daher die Frage, ob die Nebervalenzbetätigung der Chloressigsäuren in irgend einem gesetzmäßigen Zusammenhang mit der Stärke der Säuren steht. Wir haben versucht, eine solche Beziehung zu finden, doch gehen die betreffenden Werte in keiner Weise symbat, auch nicht die Logarithmen. Ebenso läßt sich aus dem Vergleich der Differenzen der Abweichungen kein klares Bild gewinnen. Es scheint also, daß zwischen der Stärke der Säuren und ihrer Nebervalenzbetätigung kein unmittelbarer Zusammenhang besteht.

Die Ergebnisse unserer Messungen gestatten, sich ein Bild von der Stärke der Nebervalenzbetätigung zu machen. Zu diesem Zwecke muß man die reduzierte Dampfdruckerniedrigung bilden, d. h., den Quotienten $\frac{\Delta}{p'} = \vartheta$. Die folgende Tabelle enthält die Größe ϑ für den Molbruch $x = 0.5$.

Tabelle 14.

	Äthyläther	Aceton	Essigsäure- methylester	Essigsäure- äthylester
Monochloressigsäure	0.203	0.262	0.182	0.143
Dichloressigsäure	0.384	0.384	0.326	0.323
Trichloressigsäure	0.428	0.469	0.378	0.369
Pentachloräthan	0.198	0.144	0.149	0.119

Man erkennt, daß $\vartheta_{x=0.5}$ für Äther und Aceton am größten ist, wobei Aceton überwiegt, was noch mehr ins Gewicht fällt, wenn man bedenkt, daß Aceton assoziiert, Äther hingegen monomer ist. Von den beiden Estern liefert der Essigsäuremethylester die Verbindung mit stärkerer Nebervalenzbetätigung, wahrscheinlich deshalb, weil er das kleinere Molekül bei sonst gleichem Bau besitzt.

Die Kurven für die Mischungswärmen zeigen ein durchaus ähnliches Verhalten an, doch kommt hier der wärmeabsorbierende Einfluß der Dissoziation noch stärker zum Ausdruck.