

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

XIV. Die Chlorphenole und das Bromoform

Von

Georg Weißenberger, Fritz Schuster und Julius Lielacher

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Der Eintritt eines Halogenatoms in den Kern verändert die chemischen Eigenschaften des Phenols nur wenig, es ist jedoch nichts darüber bekannt, ob eine solche Substitution nicht etwa einen größeren Einfluß auf die Nebervalenzbetätigung des Phenols ausübt. Wir haben daher eine Anzahl binärer Systeme untersucht, deren eine Komponente ein Chlorphenol war. Die Arbeitstemperatur betrug 20°. Die Systeme mit Methylalkohol und Benzol konnten nur bis zur Löslichkeitsgrenze verfolgt werden, ließen aber bis dorthin schon genau erkennen, von welcher Art der Kurvenverlauf sei.

Tabelle 1.

p-Chlorphenol—Aceton.

1-x	<i>p</i> '	<i>p</i>	Δ
0·9	161·6	155·0	- 6·6
0·8	143·7	123·2	20·5
0·7	125·7	86·8	38·9
0·6	107·8	54·0	53·8
0·5	89·8	31·5	58·3
0·4	71·8	15·3	56·5
0·3	53·9	6·5	47·4
0·2	35·9	2·0	33·9
0·1	18·0	—	18·0

Tabelle 2.

p-Chlorphenol—Essigsäuremethyl-
ester

1-x	<i>p</i> '	<i>p</i>	Δ
0·9	152·8	146·8	- 6·0
0·8	135·8	129·7	6·1
0·7	118·9	89·0	29·9
0·6	101·9	60·7	41·2
0·5	84·9	37·5	47·4
0·4	67·9	21·7	46·2
0·3	50·9	9·9	41·0
0·2	34·0	3·5	30·5
0·1	17·0	1·0	16·0

Tabelle 3.

p-Chlorphenol—Methylalkohol.

1-x	<i>p</i> '	<i>p</i>	Δ
0·9	86·4	82·0	- 4·4
0·8	76·8	65·9	10·9
0·7	67·2	50·0	17·2
0·6	57·6	34·0	23·6
0·5	48·0	25·3	22·7

Tabelle 4.

p-Chlorphenol—Benzol.

1-x	<i>p</i> '	<i>p</i>	Δ
0·9	67·2	68·2	+ 1·0
0·8	59·7	63·2	4·5
0·7	52·3	59·0	6·7
0·6	44·8	53·8	9·0
0·5	37·3	46·7	9·4

In den Tabellen stellt *p*' den nach Raoult-van't Hoff berechneten Dampfdruck dar.

Wie ersichtlich, gibt das *p*-Chlorphenol mit Alkoholen, Estern und Ketonen negative, mit aromatischen hingegen positive Kurven. Es zeigt also qualitativ genau dasselbe Verhalten wie das Phenol selbst. Dies wird auch quantitativ bestätigt, wenn man die Stärke der Nebervalenzbindung untersucht. Um sich ein Bild davon zu machen, braucht man bloß \mathfrak{D}_{\max} für die entsprechenden Systeme mit Phenol und mit *p*-Chlorphenol rechnen und erhält folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 5.

	Phenol	<i>p</i> -Chlorphenol
Aceton	0·69	0·65
Methylalkohol	0·43	0·41

p-Chlorphenol wirkt also fast ebenso kräftig wie Phenol selbst, die \mathfrak{D} -Werte sind nur wenig von einander verschieden. Der Eintritt des Chloratoms macht sich jedoch in einer veränderten Zusammensetzung der gebildeten Molekülverbindung geltend. Bei den Systemen mit Phenol weisen alle Eigenschaften darauf hin, daß zwei Moleküle Phenol mit einem Molekül der anderen Komponente zusammentreten. Die Differenzkurven der Systeme mit *p*-Chlorphenol sind nun nahezu symmetrisch zur Mittellinie des Diagrammes und das Minimum liegt ungefähr bei Molbruch 0·5. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Molekülverbindungen des *p*-Chlorphenols im Gegensatz zu denen des Phenols dem Typus 1:1 angehören. Diese Anschauung wird bestärkt durch die Untersuchungen Bramley's¹, der durch Aufnahme des Schmelzdiagrammes des Systems *o*-Chlorphenol—Aceton nachweisen konnte, daß die beiden Komponenten nur eine einzige Verbindung eingehen und daß diese dem Typus 1:1 entspricht.

Während nun das *p*-Chlorphenol mit den sauerstoffhaltigen Körpern negative Kurven liefert, ergibt das System mit Benzol eine positive Abweichung. Dies entspricht wieder vollkommen dem Verhalten des Phenols. Wir können daher zusammenfassend sagen, daß die Nebervalenzbetätigung des Phenols durch Eintritt eines Chloratoms qualitativ nicht verändert wird. Auch die Stärke des Restvalenzkraftfeldes bleibt ungefähr gleich; das Chloratom bewirkt jedoch insofern eine Veränderung, als die Molekülverbindungen der Chlorphenole wahrscheinlich sämtlich dem Typus 1:1 zugezählt werden müssen.

Wir haben früher gezeigt, daß die Gruppe $-\text{CCl}_3$ ein Restvalenzkraftfeld besitzt. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich dasselbe bei Ersatz der Chloratome durch das schwerere Brom verhält. Zu diesem Zwecke prüften wir eine Anzahl binärer Systeme, deren eine Komponente das Bromoform war. Es erschien uns aus verschiedenen Gründen wünschenswert, die Resultate sowohl

¹ Journ. Chem. Soc., 109, 469 (1916).

auf die Raoult-van't Hoff'sche als auch auf die van Laar'sche Dampfdruckkurve zu beziehen und da die van der Waals'schen Konstanten für Bromoform nicht bekannt waren, mußten wir sie berechnen. Wir benutzten die von Lewis angegebene Formel und die von Perkins¹ bestimmten Dichten des Bromoforms bei 15 und 25°, woraus folgt:

$$a = 12 \cdot 9 \qquad b = 0 \cdot 0731$$

die spezifische Wärme des Bromoforms, welche wir für die Kurven der Mischungswärme benötigten, bestimmten wir in unserer Versuchsanordnung nach dem Mischungsverfahren zwischen 18 und 50° zu 0·124. Die Berechnung der Mischungswärmen nahmen wir nach der van Laar gegebenen Gleichung

$$w' = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \cdot \alpha$$

vor, um jedoch den Fehlern auszuweichen, welche dadurch zustandekommen, daß nach dieser Formel die Wärmeabgabe bei einer exothermen Reaktion mit negativem Vorzeichen belegt wird, setzten wir allgemein

$$w = -w'$$

d. h., im folgenden wird unter positiver Wärmetönung immer die Wärmeabgabe aus dem System, unter negativer Mischungswärme die Wärmeabsorption verstanden.

Der Dampfdruck, der sich aus der van Laar'schen Beziehung unter der Annahme errechnet, daß beide Komponenten monomer sind und sich bei der Mischung normal verhalten, wird in den nachstehenden Tabellen mit p'_L bezeichnet, p'_R ist der Dampfdruck nach der Formel von Raoult-van't Hoff und Δ_L , beziehungsweise Δ_R sind die entsprechenden Abweichungen des experimentell bestimmten Dampfdrucks p gegenüber den errechneten Werten. w_L bedeutet die Wärmetönung, die sich aus der van Laar'schen Formel ergibt, wenn beide Stoffe normales Verhalten aufweisen, $w_{gef.}$ ist die Wärmetönung, welche das Experiment ergibt.

Die Ursache, warum wir die Systeme mit Bromoform einer so eingehenden Prüfung unterzogen, liegt darin, daß die klassischen Systeme des Chloroformes in dieser Hinsicht mancherlei zu wünschen übrig ließen und wir für spätere Rechnungen sicheres Material sammeln wollten.

Tabelle 6.
Bromoform—Aceton.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w_L	$w_{gef.}$
0·9	161·7	161·6	158·2	— 3·5	— 3·4	0·008	128
0·8	143·7	143·7	132·2	11·5	11·5	0·014	213
0·7	125·8	125·7	109·1	16·7	16·6	0·018	275

¹ Journ. Chem. Soc., 45, 533 (1892).

Fortsetzung zu Tabelle 6.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w_L	$w_{\text{gef.}}$
0·6	107·8	107·8	86·1	-21·7	-21·7	0·021	317
0·5	89·9	89·8	67·2	22·7	22·6	0·021	335
0·4	71·9	71·8	50·2	21·7	21·6	0·019	330
0·3	54·0	53·9	34·0	20·0	19·9	0·017	295
0·2	36·0	35·9	22·4	13·6	13·5	0·012	227
0·1	18·0	18·0	11·3	6·7	6·7	0·007	130

Die Betrachtung dieser Tabelle zeigt zunächst, daß die Dampfdrucke, welche nach van Laar berechnet sind, mit denen, welche sich nach der Formel Raoult-van't Hoff's ergeben, vollständig zusammenfallen. Die Differenzkurven Δ_L und Δ_R decken einander. Sie sind nahezu symmetrisch gebaut und besitzen ein flaches Minimum bei Molbruch 0·5. Die nach van Laar unter der Annahme normalen Verhaltens normaler Komponenten berechnete Mischungswärme ist, wie zu erwarten, positiv, aber unmeßbar klein. Das Experiment hingegen läßt eine nicht unbeträchtliche Wärmeentwicklung erkennen. Die Kurve der Wärmetönung ist positiv, nahezu symmetrisch und durch ein Maximum in der Nähe von Molbruch 0·5 ausgezeichnet. Das Maximum liegt nicht streng in der Mitte, weil den beteiligten Substanzen eine Assoziation zukommt, deren Wärme absorbierende Wirkung die Lage des Maximums ungleichmäßig verschiebt.

Die vorliegenden Resultate lassen sich also dahingehend zusammenfassen, daß im System Bromoform—Aceton eine Molekülverbindung entsteht und daß dieselbe, ganz in Analogie zu der entsprechenden Molekülverbindung des Chloroforms dem Typus 1:1 angehört.

Tabelle 7.

Bromoform—Essigsäuremethylester.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w_L	$w_{\text{gef.}}$
0·9	152·8	152·8	150·0	-2·8	-2·8	0·11	62
0·8	135·9	135·8	128·1	7·8	7·7	0·19	123
0·7	118·9	118·9	107·2	11·7	11·7	0·24	180
0·6	102·0	101·9	87·6	14·4	14·3	0·27	230
0·5	85·0	84·9	70·1	14·9	14·8	0·28	265
0·4	68·0	67·9	54·0	14·0	13·9	0·26	265
0·3	51·1	50·9	40·3	10·8	10·6	0·23	227
0·2	34·1	34·0	26·7	7·4	7·3	0·17	162
0·1	17·0	17·0	13·3	3·7	3·7	0·09	90

Auch bei diesem Systeme fallen die Dampfdruckkurven nach van Laar und nach Raoult-van't Hoff zusammen. Die Δ -Kurve ist nahezu symmetrisch und besitzt ein Minimum bei Molbruch 0·5. Die theoretische Mischungswärme, wenn keinerlei Verbindung eintreten würde, ist außerordentlich klein, die tatsächlich auftretende

Wärmeabgabe aus dem System jedoch ziemlich beträchtlich. Das Maximum der w -Kurve, die annähernd symmetrisch gebaut ist, liegt nahe bei Molbruch 0·5. Die Assoziation der Komponenten, die sich in ungleicher Weise geltend macht, verschiebt es ein wenig.

Tabelle 8.
Bromoform—Äthyläther.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w_L	$w_{gef.}$
0·9	399·1	398·2	391·5	-7·6	-6·7	-0·49	178
0·8	357·4	353·9	337·4	20·0	16·5	0·89	302
0·7	316·6	309·7	280·8	35·8	28·9	1·17	403
0·6	276·2	265·4	224·8	51·4	40·6	1·35	489
0·5	235·6	221·2	174·7	60·9	46·5	1·41	543
0·4	194·0	177·0	131·2	62·8	45·8	1·36	517
0·3	150·7	132·7	95·7	55·0	37·0	1·20	437
0·2	104·7	88·5	63·4	41·3	25·1	0·92	355
0·1	54·9	44·2	31·2	23·7	13·0	0·52	200

Bei dem vorstehenden System fallen die beiden theoretischen Dampfdruckkurven nicht mehr zusammen, sondern die van Laar'sche liegt etwas über der Raoult-van't Hoff'schen, die Abweichung ist aber recht gering. Entsprechend dem Unterschied in den beiden Kurven decken sich die Δ -Kurven auch nicht mehr. Die Differenzkurve nach Raoult-van't Hoff ist nahezu symmetrisch mit einem Minimum bei Molbruch 0·5, die Δ_L -Kurve liegt tiefer, hat ein stärker ausgeprägtes Minimum und ist weniger symmetrisch, zeigt aber ebenfalls das Minimum nahe bei 0·5. In Übereinstimmung damit steht das Verhalten der Mischungswärme. Bei normalem Verhalten dürfte nach van Laar nur eine ganz geringe negative Wärmetönung auftreten, das Experiment gibt aber eine starke positive Mischungswärme. Die Kurve der Wärmetönung ist vollkommen symmetrisch zur Mittellinie des Diagrammes und zeigt ein Maximum bei Molbruch 0·5.

Ebenso wie beim Chloroform entstehen also in den binären Systemen des Bromoforms mit Ketonen, Estern und Äthern Molekülverbindungen, die dem allgemeinen Typus 1:1 angehören. Im System Bromoform—Äthyläther ist schon von Dolezalek und Schulze¹ eine derartige Molekülverbindung angenommen worden.

Es läßt sich nun auch die Frage nach der relativen Stärke, welche dem Restvalenzkraftfeld zukommt, beantworten, indem man wieder \mathfrak{D}_{max} berechnet. Da die Messungen an den entsprechenden Systemen des Chloroforms entweder überhaupt nicht vorlagen oder doch für eine vergleichende Untersuchung nicht geeignet waren, haben wir diese Systeme nach unserer Weise geprüft und folgende Resultate erhalten:

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 98, 403 (1921).

Tabelle 9.

System	P'_R	P	Δ_R
Chloroform—Aceton.....	89·8	20·7	—69·1
Chloroform—Essigsäuremethylester	84·9	12·9	72·0
Chloroform—Äthyläther	221·2	89·2	132·0

Die Werte gelten sämtlich für Molbruch 0·5, bei welchem das Minimum der Δ -Kurven liegt.

Unter Zugrundelegung der angeführten Ergebnisse errechnen sich die Werte für Φ folgendermaßen:

Tabelle 10.

	Chloroform	Bromoform
Aceton	0·77	0·25
Essigsäuremethylester	0·85	0·18
Äthyläther	0·60	0·21

Man sieht sofort, daß die Stärke des Nebervalenzkraftfeldes im Bromoform beträchtlich schwächer ist als im Chloroform. Die Schwächung ist nicht gleichmäßig, da z. B. beim Essigsäuremethylester ein größerer Rückgang zu beobachten ist als beim Aceton. Es zeigt sich aber deutlich, daß das größere Bromatom das Kohlenstoffatom weitgehender absättigt als das relativ kleine Chloratom.
