

Über die Molekülverbindungen der Phenole

II. Das Verhalten der Kresole gegen aromatische Kohlenwasserstoffe

Von

G. Weißenberger und L. Piatti

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

In einer vorangegangenen Arbeit¹ haben wir zu zeigen versucht, daß die Kresole geeignete Mittel darstellen, um freie Valenzen organischer Verbindungen nachzuweisen. Sie vermögen wahrscheinlich mit sauerstoffhaltigen organischen Körpern Molekülverbindungen einzugehen, deren Gegenwart sich durch bestimmte Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der Gemische zu erkennen gibt.

Die vorgenannten Untersuchungen erstreckten sich auf die Beziehungen zwischen den drei isomeren Kresolen und Alkohol, Äther oder Aceton in binären Gemischen und ergaben Resultate, welche die Annahme von lockeren Additionsverbindungen zwischen den Komponenten als gerechtfertigt erscheinen lassen. Nun ist aber aus den Untersuchungen über die Molekülverbindungen von Alkohol, Äther und Aceton mit anderen Stoffen² bekannt, daß diese Körper immerhin ein relativ starkes Valenzfeld besitzen. Ein weit schwächeres Feld enthalten die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die infolge ihres symmetrischen Baues weitgehend abgesättigt erscheinen und noch geringer sind die Valenzkräfte, die in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen noch verfügbar sind. Um derartige Felder nachzuweisen, sind stark ungesättigte Verbindungen erforderlich, wie z. B. Triphenylmethyl, mit welchem der Nachweis noch gelingt. Da die Kresole bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen eine teilweise recht energische Wirkung hatten erkennen lassen, sollte nun versucht werden, ob ihre Fähigkeit zur Bindung von Nebenvalenzen sich auch bei den Kohlenwasserstoffen bewährt.

Die Messungen wurden in derselben Weise durchgeführt, wie es in der obgenannten Arbeit¹ beschrieben ist. Man bestimmte unter Einhaltung der notwendigen Vorsichtsmaßregeln bei 18° C: den Verlauf der Dampfdruckkurve, der Kurve der inneren Reibung und der σ - c -Kurve an Gemischen verschiedener Zusammensetzung, die aus einem der drei Kresole und dem Kohlenwasserstoff bestanden.

¹ Monatsh. f. Chem. 45, 187 (1924).

² Vgl. Pfeiffer, Organ. Molekülverb., Verl. Enke, Stuttgart, 1922.

Als Versuchsmaterial diente neben den Kresolen Benzol, das vor der Verwendung sorgfältig gereinigt und hinsichtlich seiner Konstanten überprüft wurde.

Im nachstehenden sind die Resultate der Dampfdruckmessungen in Tabellenform wiedergegeben. c bedeutet die Konzentration des Kohlenwasserstoffes in Mol, berechnet auf 1 Mol Kresol als Lösungsmittel, $p_{\text{ber.}}$ ist der Dampfdruck, der sich auf Grund der Raoult-van t'Hoff'schen Formel aus den bekannten Einzeldampfdrücken und dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten errechnen läßt, in Millimeter Hg und $p_{\text{gef.}}$ stellt den Dampfdruck dar, der sich aus den durchgeführten Messungen ergibt, ebenfalls in Millimeter Hg. Die Differenzen zwischen $p_{\text{gef.}}$ und $p_{\text{ber.}}$ wurden mit Δ bezeichnet.

Tabelle 1.

o-Kresol—Benzol.

c	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$	Δ
0·10	6·2	12·2	6·0
0·24	13·0	22·4	9·4
0·40	19·3	30·0	10·7
0·59	25·1	37·0	11·9
0·85	31·2	44·0	12·8
1·00	33·9	46·8	12·9
1·17	36·7	49·3	12·6
2·00	45·4	56·8	11·4
3·05	51·2	61·1	9·9
5·33	57·3	64·5	7·2

Tabelle 2.

p-Kresol—Benzol.

c	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$	Δ
0·10	6·2	15·3	9·1
0·24	13·2	27·3	13·1
0·40	19·5	34·6	15·1
0·59	25·4	43·0	17·6
0·86	31·5	49·9	18·4
1·00	34·1	52·7	18·6
1·69	42·7	60·0	17·3
2·38	47·9	64·7	16·8
4·00	54·4	68·4	14·0

Tabelle 3.

m-Kresol—Benzol.

c	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$	Δ
0·10	6·2	14·4	8·2
0·24	13·2	27·1	13·9
0·37	19·1	37·8	18·7
0·72	28·1	50·2	22·1
0·86	31·5	54·9	23·4
1·00	34·1	58·0	23·9
1·50	41·2	64·8	23·6
2·50	48·5	79·8	21·3
3·58	53·2	72·5	19·3

Für die Messung der inneren Reibung gilt sinngemäß das gleiche wie oben. Die Resultate sind nachstehend zusammengefaßt. c bedeutet die molare Konzentration, η die relative innere Reibung, bezogen auf die innere Reibung des Wassers bei 18° C. als Einheit.

Tabelle 4. <i>o</i> -Kresol—Benzol.		Tabelle 5. <i>p</i> -Kresol—Benzol.		Tabelle 6. <i>m</i> -Kresol—Benzol.	
<i>c</i>	η	<i>c</i>	η	<i>c</i>	η
0·19	8·84	0·41	5·01	0·20	4·70
0·43	3·06	0·65	3·27	0·44	3·49
0·72	2·15	0·30	1·89	0·66	2·91
1·30	1·50	0·54	1·58	0·88	2·38
1·59	1·38	1·85	1·39	1·33	1·58
2·29	1·18	2·98	1·00	2·65	1·08
3·44	0·94	4·85	0·86	3·97	1·01
4·49	0·95	7·56	0·78	∞	0·55
5·21	0·79	∞	0·55		
7·39	0·73				
∞	0·55				

Die nachfolgenden Tabellen geben den Verlauf der Oberflächenspannung wieder. σ stellt die Oberflächenspannung des betreffenden Systems dar, bezogen auf den σ -Wert des Wassers bei 20° C.

Tabelle 7. <i>o</i> -Kresol—Benzol.		Tabelle 8. <i>p</i> -Kresol—Benzol.		Tabelle 9. <i>m</i> -Kresol—Benzol.	
<i>c</i>	σ	<i>c</i>	σ	<i>c</i>	σ
0	0·459	0	0·437	0	0·437
0·44	0·447	0·65	0·425	0·44	0·425
1·30	0·440	1·32	0·421	0·66	0·420
2·29	0·433	1·54	0·419	0·95	0·418
3·44	0·427	1·85	0·416	1·33	0·415
5·50	0·418	2·98	0·410	2·65	0·412
∞	0·399	4·85	0·405	3·97	0·410
		∞	0·399	∞	0·399

Die Betrachtung und nähere Untersuchung der angeführten Tabellen zeigt, daß der Verlauf der Oberflächenspannungskurven und der Viskositätskurven für die einzelnen binären Systeme vollkommen normal ist und dem theoretisch errechneten Verlauf entspricht. Es macht sich nirgends eine Abweichung von diesem Verhalten bemerkbar.

Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei den Dampfdruckkurven der binären Systeme mit Benzol. Die Tabellen zeigen sehr beträchtliche Abweichungen von den Kurven, die sich nach der van t'Hoff'schen Formel ergeben würden. Während aber bei den Systemen mit Alkohol, Äther oder Aceton eine negative Abweichung konstatiert wurde, ist sie hier in allen Fällen positiv. Trägt man die ermittelten Differenzen in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich das Bild der umstehenden Figur.

Es fällt zunächst auf, daß die drei isomeren Kresole verschieden wirken. Die drei Kurven, welche die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten darstellen, fallen nicht zusammen, sondern liegen übereinander. Die Reihenfolge, nach welcher sich die Kurven anordnen, entspricht vollkommen der, welche wir schon bei den Systemen mit Alkohol, Äther und Aceton kennengelernt haben, nur ist sie hier umgekehrt, was offenbar damit zusammenhängt, daß in dem vorliegenden Fall alle Werte das entgegengesetzte Vorzeichen haben.

Auffällig ist auch der regelmäßige Abstand zwischen je zwei der Kurven. Die Zunahme der Werte ist fast gleichmäßig, eine Beobachtung, die in gleicher Weise schon anlässlich der eingangs

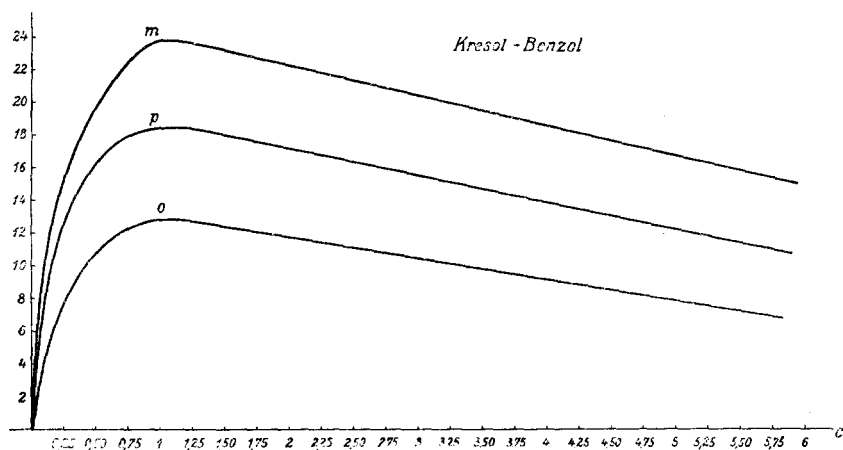


Fig. 1.

erwähnten Untersuchungen gemacht worden ist, nur mit dem Unterschied, daß dort alle in Betracht kommenden Differenzen das umgekehrte Vorzeichen hatten. Das Maximum aller drei Kurven, der größte Abstand zwischen der theoretischen Dampfdruckkurve und der gemessenen, liegt bei einem Molverhältnis von 1:1, d. i. 54·12% Kresol zu 45·88% Benzol.

Es ist schwierig, ohne Zuhilfenahme mathematischer Untersuchungen das geschilderte Verhalten der binären Gemische aus Kresol und Benzol zu erklären. Man ist im allgemeinen geneigt, nur aus negativen Isothermen auf die Gegenwart von Molekülverbindungen zu schließen und für positive Isothermen andere Erklärungen zu suchen. Dies ist sicher nicht in allen Fällen berechtigt.

Der regelmäßige Abstand zwischen den Kurven rührt entweder von der verschieden starken Assoziation der isomeren Kresole her oder von einer verschieden starken Wirkung auf den Benzolkern. Wir möchten uns lieber der zweiten Anschauung anschließen, da die Assoziation der Kresole nicht regelmäßig abnimmt, sondern

sprunghaft sich von *o*- zu *p*-Kresol ändert. Wenn aber die Assoziation als Ursache der regelmäßigen Differenzen gelten soll, müßte man wohl annehmen, daß *o*-Kresol viermal so stark assoziiert ist, als *m*-Kresol und *p*-Kresol gerade in der Mitte steht. Dies ist aber durch die Untersuchungen von Auwers u. a. wenig wahrscheinlich gemacht.

Nimmt man mit Dolezalek an, daß nur negative Isothermen auf die Bildung von Molekülverbindungen hindeuten und positive Isothermen nicht als Ausdruck von Valenzbetätigungen aufgefaßt werden dürfen, dann gestaltet sich die Erklärung des Kurvenbildes nicht leicht. Die Dampfdrücke der Gemische sind erheblich höher als die errechneten. Die Annahme der Assoziation der Kresole reicht nicht aus, diese Erhöhung zu deuten. Selbst wenn man sehr beträchtliche Zusammenlagerung der Moleküle der Kresole in Rechnung stellt, kommt man nicht zu den gemessenen Zahlen. Man muß vielmehr auch annehmen, daß das Benzol assoziiert ist, um die Erhöhung des Dampfdruckes mit der van t'Hoff'schen Formel in Einklang zu bringen.

Die Annahme, daß Benzol assoziiert ist, wird nicht von allen Autoren geteilt. Traube¹ bestimmt das Molekulargewicht des Benzols mit Hilfe des molekularen Kovolumens und findet hierbei die Zahl 1·18 als Assoziationsfaktor, was auf eine beträchtliche Assoziation deutet. Ramsay und Shields² untersuchten die Richtigkeit der Eötvös'schen Regel, daß die molekulare Oberflächenenergie einer nichtassozierten Flüssigkeit eine lineare Funktion der Temperatur sei. In der von Eötvös aufgestellten Formel muß sich für nichtassozierte Flüssigkeiten die Konstante mit 2·12 ergeben. Die genannten Autoren fanden nun bei Benzol für diese Konstante den Wert 2·10, was darauf hindeuten würde, daß das Benzol nicht assoziiert ist. Die so erhaltene Zahl weist nun zwar auf mangelnde Assoziation hin, doch wird das gleiche Resultat beispielsweise bei Ameisensäure erhalten, die nach anderen Methoden als assoziiert befunden wurde.

Wegscheider³ deutet den Verlauf der Dampfdruckkurven aus der verschiedenen Anziehung zwischen den Molekülen untereinander. Die Anziehung, welche die Moleküle des Benzols aufeinander ausüben, ist größer als die Anziehungskraft, die sich zwischen den Molekülen des Kresols und denen des Benzols geltend macht. Wenn man also Benzol in Kresol löst, so muß ein Dampfdruck auftreten, der höher ist als der berechnete. Die Regelmäßigkeit in der Reihenfolge der Kurven ließe sich dann aus der Assoziation der Kresole erklären. Das nicht assoziierte *o*-Kresol gibt die geringste Dampfdruckerhöhung, da es für die Benzolmoleküle mehr Nebenvalenzkräfte frei hat als *m*- oder *p*-Kresol. Das *m*-Kresol hat die geringste Anziehungskraft auf die Moleküle des Kohlenwasserstoffes.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 328, 1895; B. 28, 2788, 2924, 1895; 29, 1023, 1896; 30, 265, 1897.

² Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 433, 1893; Journ. Chem. Soc. 63, 1089, 1893.

³ Freundl. Privatmitteilung.