

Die Ultraviolett-Absorption binärer Flüssigkeitsgemische

(III. Mitteilung)

Das System Propionaldehyd-Äthanol

Von

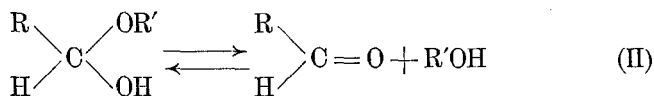
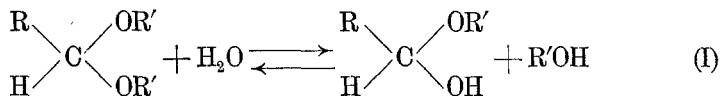
MAX PESTEMER und PAULA BERNSTEIN

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

In zahlreichen Arbeiten haben SKRABAL und Mitarbeiter¹ gezeigt, daß die Hydrolyse der Azetale nach folgendem Stufenschema verläuft:



Die erste Reaktion, die Hydrolyse des Vollazetals zu Halbazetal und der inverse Vorgang, die Verätherung des Halbazetals zu Vollazetal, verlaufen *langsam* und gehen nur unter dem *katalytischen* Einfluß von Säuren bzw. von Wasserstoffion mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich.

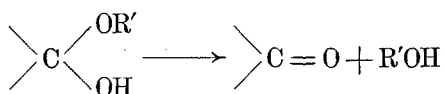
Die zweite Reaktion, der intramolekulare Zerfall des Halbazetals, und der inverse Vorgang, die Bildung des Halbazetals aus Aldehyd und Alkohol, verlaufen hingegen *unkatalysiert* mit *großer Geschwindigkeit*.

Der Vorgang (I) bestimmt somit die Geschwindigkeit der zu einem Gleichgewichte² führenden Azetalhydrolyse und Azetalisierung.

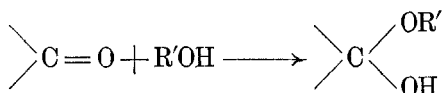
¹ A. SKRABAL und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. 99, 1921, S. 290; 103, 1923, S. 451; 111, 1924, S. 98 und 109; 119, 1926, S. 305; 122, 1926, S. 349 und 357; 130, 1927, S. 29.

² M. DELÉPINE, Ann. chim. phys. (7) 23, 1901, S. 378 und 482.

Was den Vorgang (II) anlangt, so geht der rasche Verlauf der intramolekularen Reaktion vom Typus:



aus Messungen von SKRABAL³ und FAURHOLT⁴ und der rasche Verlauf der inversen Reaktion:



aus Beobachtungen von DE LEEUW⁵, MEERWEIN⁶ und BERGMANN⁷ hervor.

Infolge der Raschheit der Einstellung des Gleichgewichtes (II) lassen sich die Halbazetale oder Semiazetale nur in den Fällen isolieren, wo dieses Gleichgewicht stark zugunsten des Halbazetals verschoben erscheint. Wird in dem Gleichgewichtssystem (II) der Aldehyd titrimetrisch oder auf andere Weise analytisch bestimmt und also aus dem Gleichgewichte herausgenommen, so wird er alsbald durch Zerfall des Halbazetals nachgebildet, so daß die analytische Bestimmung des Aldehyds die Summe aus Aldehyd und Halbazetal ergibt. Das ist der Grund, warum sich auf diesem Wege die Halbazetale dem analytischen Nachweise entziehen. Man ist daher im wesentlichen auf physikalische Methoden angewiesen, wenn der Nachweis der Existenz und der Zusammensetzung der Halbazetale erbracht werden soll.

Bezüglich der Erforschung der Zusammensetzung der Halbazetale ist besonders die Arbeit von DE LEEUW⁵ zu erwähnen, der die Dichten, Siedepunkte, Mischungswärmen, Viskositäten, Brechungsindizes und Schmelzpunkte des binären Systems Azetaldehyd-Äthanol in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersuchte. Alle diese Eigenschaftskonzentrationen wiesen auf die Existenz einer Additionsverbindung von äquimolarer Zu-

³ A. SKRABAL und E. GITSCHTHALER, Z. physikal. Chem. 128, 1927, S. 468.

⁴ C. FAURHOLT, Z. physikal. Chem. 126, 1927, S. 72, 85, 211, 227.

⁵ H. L. DE LEEUW, Z. physikal. Chem. 77, 1911, S. 284.

⁶ H. MEERWEIN, Ber. D. ch. G. 53, 1920, S. 1829.

⁷ M. BERGMANN, Naturwiss. 10, 1922, S. 838; vgl. auch M. BERGMANN und A. MICKLEY, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 1390.

sammensetzung, also eines Halbazetals, hin, während das Auftreten einer zweiten Additionsverbindung aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Alkohol nur bei den Siedekurven, der Kurve der Mischungs- wärmen, der Viskositäts- und der Schmelzkurve angedeutet war.

HEROLD und WOLF⁸ haben im Laufe ihrer Untersuchungen über die Ultraviolett-Absorption der Substanzen mit >C=O -Chromophor gezeigt, daß auch die Ultraviolett-Absorption auf die Halbazetalbildung anspricht und sogar ihre Geschwindigkeit zu verfolgen ermöglicht. Sie stellten außerdem in Übereinstimmung mit DE LEEUW⁵ fest, daß unter normalen Bedingungen, d. h. vor allem bei Abwesenheit eines Katalysators, keine Vollazetalbildung eintritt, da auch nach längerem Stehen eines Aldehyd-Alkohol-Gemisches titrimetrisch kein Azetal nachgewiesen werden konnte. Es gehören also die durch die Ultraviolett-Absorption erfaßten Umwandlungen sicherlich in das Reaktionsschema (II) und nicht zu der in (I) wiedergegebenen Vollazetalbildung.

Von den am Halbazetalgleichgewicht (II) beteiligten Stoffen zeigt im Gebiet der ultravioletten Strahlung zwischen den Wellenlängen 2300 und 4000 Å nur der Aldehyd eine Absorptionsbande. Normale aliphatische Alkohole zeigen dagegen nur eine sehr schwache Grenzabsorption außerhalb des Gebietes der Aldehyd- bande und auch von den Halbazetalen läßt sich mit großer Gewißheit annehmen, daß sie ebenfalls in diesem Gebiete keine Bande verursachen. Die Absorption des Aldehyds kann nämlich mit Sicherheit auf den >C=O -Chromophor zurückgeführt werden, wogegen im Halbazetal die >C=O -Bindung in eine Ätherbindung >C-O- umgewandelt ist und Äther und Alkohole in diesem Bereich kein Absorptionsbande aufweisen. Die Extinktion eines Aldehyd-Alkohol-Gemisches im vorgenannten Wellenbereich ist also ausschließlich bedingt durch die Absorption des Aldehyds und muß nach dem LAMBERT-BEERSCHEN Gesetz dessen Konzentration proportional sein. Einer Extinktionserniedrigung

⁸ W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physikal. Chem. (B) 12, 1931, S. 165 bis 193; sowie: ebendort 12, 1931, S. 194, und W. HEROLD, ebendort, 16, 1932, S. 213; 18, 1932, S. 265.

der Absorptionsbande entspricht demnach Abnahme von Aldehyd, also Zunahme von Halbazetal im Gleichgewicht (II).

HEROLD und WOLF⁸ konnten auf Grund der Extinktionsbestimmungen an einer Anzahl von Aldehyden in Lösungen von Alkoholen tatsächlich nachweisen, daß nach dem Zusammenmischen von Aldehyden mit Alkoholen eine zeitabhängige Extinktionserniedrigung eintritt. Bei quantitativer Verfolgung konnten sie den Reaktionsverlauf mit einer den photographischen Meßmethoden entsprechenden Genauigkeit festlegen. Im weiteren zogen die genannten Autoren aus der Betrachtung der Gleichgewichtskonzentrationen der verschiedenen Aldehyde in verschiedenen Alkoholen unter Berücksichtigung der Konstitution wertvolle Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus, bzw. auf das sterische Verhalten dieser Moleküle.

HEROLD und WOLF haben jedoch entsprechend den ihren Arbeiten zugrunde liegenden Gesichtspunkten von jedem System nur ein einziges Gemisch untersucht, wobei die Konzentration des Aldehyds 0.5—1.7 Mol im Liter des Gemisches betrug, der Alkoholgehalt demnach bedeutend überwog. Von unserer Seite erfolgte die Untersuchung des gegenseitigen Verhaltens von Aldehyd und Alkohol im Zuge des Studiums der Ultraviolett-Absorption binärer Systeme in Abhängigkeit von der Konzentration ihrer Komponenten. Die diesbezügliche Untersuchung des Systems Allylsenfö-Piperidin⁹ hat nämlich gezeigt, daß die Ultraviolett-Absorption bei genügend starker Valenzbetätigung der Komponenten geeignet ist, die stöchiometrische Zusammensetzung einer sich gegebenenfalls aus den beiden Komponenten bildenden Verbindung anzuzeigen. Bei schwacher Valenzbetätigung, wie beim System Azeton-Chloroform¹⁰, trifft dies nicht zu, da der Effekt zu schwach ist und Abweichungen auftreten, die höchstwahrscheinlich durch eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten infolge ihrer Dipolmomente bedingt sind. In der vorliegenden Arbeit ist die Abhängigkeit der Extinktion verschiedener Propionaldehyd-Äthanol-Gemische im Gleichgewicht von der Zusammensetzung des binären Systems untersucht worden, um zu sehen, wie die Ultraviolett-Absorption

⁸ 2. Mitteilung: R. KREMANN und R. RIEBL, Z. physikal. Chem., Walden-Festschrift, Abt. A, 165, 1933, S. 372.

¹⁰ 1. Mitteilung: R. KREMANN, M. PESTEMER und P. BERNSTEIN, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 351, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 729.

auf die Halbazetalbildung, die gemäß den oben angeführten kinetischen und allgemein chemischen Überlegungen und den Versuchen von DE LEEUW⁵ höchst wahrscheinlich ist, anspricht. Vor allem schien es interessant, festzustellen, ob auf diesem Wege die stöchiometrische Zusammensetzung des Halbazetals nachgewiesen werden kann. Wenn nämlich eine Reihe von Gemischen dieser beiden Stoffe im Gleichgewicht untersucht wird, das nach HEROLD und WOLF 24 Stunden nach dem Zusammengießen mit Sicherheit erreicht ist, so muß sich in diesem System bei genügender Valenzbetätigung der Komponenten das Auftreten einer Additionsverbindung dadurch zeigen, daß bei jenem Gemisch, das die Komponenten in einem der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung entsprechenden Verhältnis enthält, am meisten von dieser Verbindung, im vorliegenden Fall also Halbazetal, gebildet wird; dem entspricht zugleich die stärkste Abnahme des Gehaltes an Propionaldehyd, die durch die Messung der Extinktion erfaßt wird.

Um jeden Einfluß einer dritten Substanz auszuschalten, wurde das binäre System im unverdünnten Zustande aufgenommen. Zur Herstellung der Gemische wurden die Substanzen in dem in Tabelle 1 angegebenen molaren Verhältnis bei genauer Auffüllung des Volumens in einem kleinen Meßkolben eingewogen. Aus diesem bekannten Volumen ließ sich die Zahl der Mole Gemisch, d. h. die Summe der Mole von Propionaldehyd und Äthanol, im Liter berechnen. Diese molare Konzentration wurde in die LAMBERT-BEERSCHE Formel $E = \log \frac{J_0}{J_D} = \epsilon \cdot c \cdot d$ für c eingesetzt und solcherweise die auf ein Mol Gemisch im Liter und auf die Einheit der Schichtdicke ($d = 1 \text{ cm}$) bezogene Absorptionskonstante ϵ erhalten.

Wie bei den früheren Arbeiten aus unserem Institut^{9, 10} wurde auch diesmal die Meßmethodik von WINTHER¹¹ verwendet; nur wurde zwecks feinerer Abstufung der Vergleichsextinktionen als Ergänzung zu den Drahtnetzen noch ein verstellbarer rotierender Sektor benützt. Testbestimmungen an Kaliumchromat in 0.05 *n*-Kalilauge hatten gezeigt, daß man die von SCHEIBE¹² eingeführte Sektormethode auch bei nacheinander erfolgreicher

¹¹ A. WINTHER und Mitarbeiter, Z. wiss. Photogr. 22, 1922, S. 33.

¹² G. SCHEIBE, F. MAY und H. FISCHER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1330; sowie: G. RÜSSLER, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2606.

Exposition von Meß- und Vergleichsspektrum anwenden kann, wenn man sorgfältig auf die Konstanz des als Lichtquelle verwendeten Nickel-Eisen-Funkens achtet und mit Agfa-Chromosolar-Platten arbeitet, deren Schwarzschildkonstante praktisch gleich 1 ist.

Der zu dieser Untersuchung verwendete Propionaldehyd wurde durch Oxydation von *n*-Propylalkohol mit Chromsäure gewonnen, mit Natriumkarbonatlösung gewaschen, getrocknet und rektifiziert.

Äthanol wurde durch Destillation von absolutem Alkohol über Jod, dann über Zinkstaub in optisch reinem Zustande erhalten.

In Fig. 1 ist einmal die Absorptionskurve des unverdünnten Propionaldehyds wiedergegeben. Ferner zeigt sie die Grenzabsorptionskurve des Äthanols sowie den Verlauf der Absorptionskurve des 50/50mol % igen Gemisches. Da dieser letztere sowohl der Form nach der gleiche ist, als auch das Maximum bei derselben Wellenlänge von 288 $m\mu$ aufweist, wie bei reinem Propionaldehyd und kein Auftreten neuer Banden erkennen läßt, erschien es ausreichend, bei den übrigen Gemischen nur das Maximum der Extinktion festzustellen. Dies wurde experimentell so durchgeführt, daß bei der vermutlichen Lage des Maximums eine Reihe von Aufnahmen mit wenig voneinander verschiedener Extinktion gemacht und auch visuell bestimmt wurde, bei welcher von diesen die Schwärzung des Meßspektrums bei der Wellenlänge des Aldehydmaximums gerade gleich stark mit der des Vergleichsspektrums war. Die Aufnahmen wurden je 24 Stunden nach dem Zusammengießen gemacht, um die Gemische sicher im Gleichgewicht vorliegen zu haben.

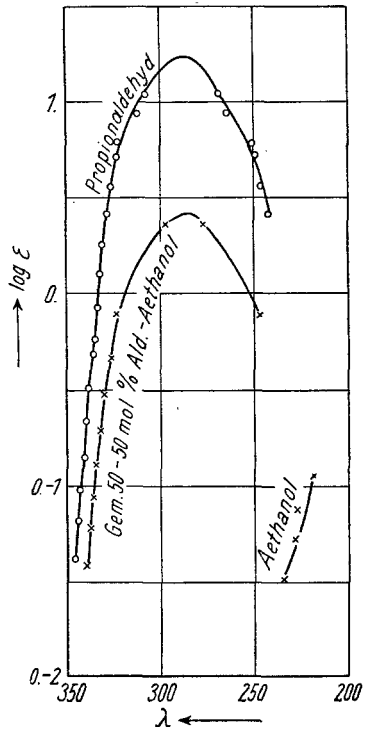


Fig. 1.

Tabelle 1.

Mol %		Mole Prop.- Ald.+Äth. im l	ϵ_{\max} ex- perimentell	ϵ_{\max} add. ber.	$\Delta\epsilon_{\max}$
Propionaldehyd	Äthanol				
100	—	13·9	17·7	17·7	—
75	25	14·6	9·56	13·28	3·72
61·5	38·5	15·0	5·53	10·88	5·35
55	45	15·15	3·63	9·73	6·10
50	50	15·3	2·61	8·85	6·24
45	55	15·5	2·06	7·97	5·91
35	65	15·9	1·32	6·19	4·87
20	80	16·4	0·61	3·54	2·93
5	95	16·95	0·18	0·88	0·70
—	100	17·15	—	—	—

In Tabelle 1 sind von den acht untersuchten Gemischen und den beiden Komponenten die molaren Mischungsverhältnisse in den ersten zwei Spalten, die Konzentration in Molen Propionaldehyd + Äthanol im Liter bei 20° in der dritten und die Werte der maximalen Extinktion als ϵ_{\max} in der vierten Spalte eingetragen. Wenn sich Aldehyd und Alkohol gegenseitig nicht beeinflussen, müßte die so definierte Absorptionskonstante ϵ_{\max} linear mit der Konzentration des Aldehyds abnehmen. Da aber infolge der Halbazetalbildung die Konzentration des Aldehyds stärker abnimmt, als durch die bloße Verdünnung bedingt wird, werden die maximalen Extinktionswerte, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der binären Gemische in einem Diagramm aufgetragen, nicht auf einer Geraden, sondern auf einer darunter-

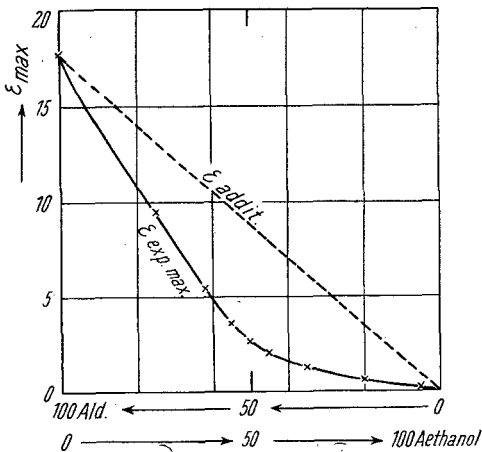


Fig. 2.

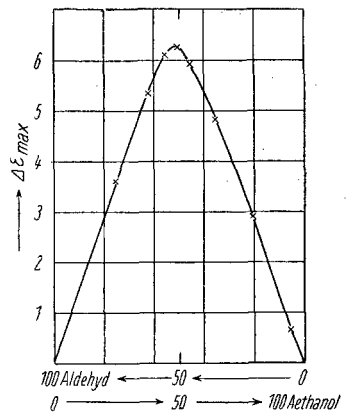


Fig. 3.

liegenden Kurve liegen. In Fig. 2 sind die maximalen Extinktionskoeffizienten der Gemische in Abhängigkeit von ihrer molaren Zusammensetzung dargestellt. Die lineare Abhängigkeit, die dem additiven Verhalten der Gemische entspräche, wird durch die gestrichelt eingezeichnete Gerade wiedergegeben. Die den einzelnen Gemischen zugehörigen additiven Werte von ϵ_{\max} , die aus der Absorptionskonstante des reinen Propionaldehyds berechnet sind, erscheinen in der fünften Spalte der obigen Tabelle. Die Differenz der additiv berechneten und der experimentell bestimmten Werte von ϵ_{\max} ist nach dem oben Gesagten ein Maß für die Größe der Halbazetalbildung. Diese Differenzen sind in der Tabelle 1 in der letzten Spalte als $\Delta\epsilon_{\max}$ wiedergegeben und in Fig. 3 in Abhängigkeit von der Konzentration der Gemische eingezeichnet. Man sieht deutlich, daß die größte Abweichung vom additiven Verhalten bei der 50/50mol%igen Zusammensetzung des binären Systems liegt, also bei jenem Gemisch, das den höchsten Halbazetalgehalt haben muß. Durch dieses Versuchsergebnis wird also gezeigt, daß in diesem System die Valenzbetätigung eine zur Verbindungsbildung ausreichende ist und vor allem die Annahme weiterhin bestätigt, daß sich im Gleichgewicht mit Aldehyd und Alkohol Halbazetal in äquimolarer stöchiometrischer Zusammensetzung bildet.