Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Molekülverbindungen der Phenole

I. Das Verhalten der Kresole gegen Alkohol, Äther und Aceton

Von

Georg Weissenberger und L. Piatti

Aus dem II. chem. Institut der Universität Wien

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1924)

Doppelverbindungen organischer Stoffe, welche Sauerstoff enthalten, mit anderen, meist anorganischen Substanzen, sind häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen, seit durch Collie und Tickle (1899) die Oxoniumtheorie entwickelt worden ist.[1] Schon vor diesen Forschern hatten Naquet (1864) aus Analogiegründen, Friedel wegen Auffindung der Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ die Vermutung ausgesprochen, daß der Sauerstoff vierwertig auftreten könne.[2] Nach Collie und Tickle beschäftigten sich Kehrmann[3], Baeyer-Villiger[4] und L. Walker[5] mit ähnlichen Untersuchungen und versuchten, auf Grund ihrer Resultate für die Annahme der vierwertigen Valenzstufe des Sauerstoffes neue Beweise zu erbringen. So wurde unter anderen über die durch Collie und Tickle bekannt gewordenen Dimethylpyronsalze weiter gearbeitet und auch das von Friedl angegebene Dimethylätherchlorhydrat näher untersucht.

Gegen die Oxoniumtheorie sind manche Einwände erhoben worden. Veranlassung dazu war insbesondere der Umstand, daß eine ganze Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen aufgefunden worden war, die mit anderen, meist organischen Stoffen, Molekülverbindungen eingehen, bei denen eine Vierwertigkeit des Sauerstoffatoms nicht mehr angenommen werden kann. Verwiesen sei hier hauptsächlich auf die Arbeiten von Mc. Intosh[6], in denen eine ganze Reihe von Salzen angegeben sind, bei welchen man, um ihre Konstitutionsformel aufstellen zu können, sich gezwungen glaubte, nicht nur einen vierwertigen, sondern auch einen sechs- und sogar noch höherwertigen Sauerstoff anzunehmen. Noch schwerwiegender waren die Bedenken, die gegen eine rein valenzchemische Erklärung derartiger Verbindungen auftraten, als von einigen Forschern, wie z. B. Menschutkin[7], Werner[8], Grün und Bokisch[9], Grün und Boedecker[10], Nicklès[11] und vielen anderen Salze dargestellt wurden, die sogar mehr sauerstoffhaltige Komponenten enthalten, als theoretisch zulässig erscheint.

Es kann angenommen werden, daß dem Sauerstoffatom in diesen Verbindungen ein Kraftfeld zukommt, das nicht vollständig abgesättigt ist und daher eine Wirkung auf andere Kraftfelder ausüben kann. Diese Affinitätskraft läßt sich nicht durch eine Haupt-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

valenz wiedergeben, sondern wechselt in ihrer Intensität nach vielen konstitutiven Einflüssen. Die Richtigkeit dieser Anschauungen vorausgesetzt, muß eine große Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Stoffe existieren, welche Komplexverbindungen mit anderen organischen Stoffen eingehen können. Die Komplexverbindungen können in einzelnen Fällen so locker sein, daß ihre Reindarstellung nicht möglich ist, doch kann man sie mit Hilfe physikalischer Methoden nachweisen.

Die Untersuchungen von Brégeat[12] haben nun die Frage aufkommen lassen, ob bei der von ihm beobachteten Absorption von Dämpfen organischer Stoffe in Kresol nicht ähnliche Umstände obwalten.

Über die Existenz dieser behaupteten Komplexverbindungen waren die Ansichten sehr geteilt.

Berl und Schwebel[13] untersuchten die Dampfspannungen von Gemischen aus technischem Kresol (einer Mischung der drei Isomeren) und Alkohol, beziehungsweise Äther, Aceton und Benzol nach der dynamischen Methode mit Hilfe des Haber-Löwe'schen Interferometers und fanden dabei, daß die Partialdrucke von Alkohol, Äther und Aceton niedriger, von Benzol dagegen höher waren als errechnet.

Sie geben bei den Gemischen die Menge des Lösungsmittels in Gramm je 100 *g* Kresol an. Rechnet man diese Zahlen in molare Verhältnisse um, so ergibt sich, daß sie Gemische bis zu nachstehender Konzentration der Prüfung unterworfen haben:

Alkohol-Kresol	..0·75 Mol/1 Mol Kresol
Äther-Kresol.	....0·21 Mol/1 Mol Kresol
Aceton-Kresol..	..0·42 Mol/1 Mol Kresol
Benzol-Kresol	..0·17 Mol/1 Mol Kresol

Sie verwendeten also, wie ersichtlich, nur Gemische, die verhältnismäßig wenig von der zweiten Komponente enthielten, konnten daher nur die Anfangspunkte der Dampfdruckkurven erhalten und der charakteristische Teil wurde nicht aufgefunden.

Die genannten Autoren untersuchten nach derselben Methode die Dampftension von Lösungen der genannten flüchtigen Stoffe in Anisol und fanden, daß hier keine Dampfdruckerniedrigung, sondern im Gegenteil eine Erhöhung der Dampfspannung eintritt, eine Erscheinung, die sie, wie schon erwähnt, auch bei Kresol und Benzol beobachteten. Aus diesen Messungen und ferner daraus, daß beim Vermischen von Kresol mit Äther, beziehungsweise Alkohol oder Aceton Erwärmung, beim Zusammenbringen von Kresol und Benzol, beziehungsweise Tetrachlorkohlenstoff dagegen Abkühlung eintritt, zogen Berl und Schwebel folgende Schlüsse:

Zwischen Kresol einerseits, Äther, Alkohol und Aceton anderseits bestehen zwischen 0° und 20° C. Molekülverbindungen, da-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gegen tritt bei Anisol einerseits, Äther, beziehungsweise Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol anderseits, ferner bei Kresol und Benzol, beziehungsweise Tetrachlorkohlenstoff Zerfall der vorher assoziiert gewesenen Moleküle des gelösten Stoffes ein.

Die Bildung der Komplexe erklärten sie damit, daß der saure Phenolwasserstoff koordinativ an den Sauerstoff der zweiten Komponente gebunden wird, eine Annahme, die ihnen auch die Tatsache erklärt, daß Anisol nicht befähigt ist, Molekülverbindungen zu bilden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit geht die Ansicht von C. und W. von Rechenberg[14] dahin, daß Kresol und Alkohol, beziehungsweise Äther unmöglich zu Komplexverbindungen zusammentreten könnten. Sie geben nur zu, daß Molekülverbindungen zwischen Kresol und Aceton möglich, aber nicht wahrscheinlich seien. Sie verweisen zur Begründung ihrer Behauptung auf einige ältere Arbeiten[15], unter andern auch auf die Untersuchungen Rozsas[16] und führen an, daß dieser bei der Untersuchung der Erstarrungskurve des Systems Phenol-Benzol keine molekulare Verbindung gefunden hätte, erwähnen aber nicht, daß in der gleichen Arbeit die Existenz eines Komplexes Phenol-Alkohol nachgewiesen wird.

Nach der Anschauung dieser Autoren sind zum Nachweis molekularer Verbindungen folgende Verfahren zuverlässig: Die Dampfdruckbestimmung, die Ermittlung der Erstarrungspunkte und der Viskositäten von Gemischen verschiedener Zusammensetzung; jedoch gibt die Messung der Dampftensionen bei solch niedrigen Drucken, mit welchen Berl und Schwebel arbeiteten, keine genauen Resultate. Dieser Einwand ist sachlich nicht berechtigt, doch haben die letztgenannten Autoren tatsächlich nur den Anfang der Dampfdruckkurven gemessen und es war notwendig, zur Klärung der Frage den Gesamtverlauf festzustellen.

Ferner meinten C. und W. von Rechenberg, daß die Dampfdruckkurven dann, wenn Komplexverbindungen bestünden, ein Minimum zeigen müßten. Diese Forderung ist nicht erfüllt, jedoch tritt eine maximale Dampfdruckerniedrigung ein und so findet im nachstehenden diese Ansicht ihre Bestätigung.

C. und W von Rechenberg führten die Viskositätsmessungen durch und fanden Kurven, die normalen Lösungsvorgängen entsprachen. Daraus schlossen sie unter Berufung auf die Arbeiten Bramleys[17], daß die Annahme von Molekülverbindungen unrichtig sei.

In einer Erwiderung auf diese Veröffentlichung bezeichnen Berl und Schwebel[18] die Messungen der Brüder Rechenberg für nicht einwandfrei, weil der Einfluß der spezifischen Gewichte und gegebenenfalls aufgetretene Kontraktionen nicht berücksichtigt wurden. Sie vertreten auch die Ansicht, daß die Viskositätsmessung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

keinen sicheren Schluß auf die Nichtexistenz von Komplexverbindungen gestatte.

Daraufhin untersuchten Bunte und Frei[19] die Dampfspannungen von Gemischen aus Benzol und Steinkohlenteeröl, dem 20% saure Bestandteile (vorwiegend Phenole) zugesetzt worden waren, im Boemer-Frowein'schen Tensimeter. Sie hatten sich von der Gegenwart von Phenolen eine besonders kräftige Wirksamkeit erwartet, fanden aber bei ihren Messungen die Dampfdrücke den berechneten Werten entsprechend, also reine Lösungsvorgänge. Sie erklärten daher, daß entgegen den wiederholt ausgesprochenen Vermutungen über die Existenz lockerer Komplexverbindungen mit Kresol, das Vorhandensein derselben weder chemisch, noch physikalisch begründet sei.

Krieger[20] verglich das Benzolaufnahmevermögen von Phenolöl (Phenol plus Kresol) mit einem gewöhnlichen Steinkohlenteeröl und fand, daß sich die Beladungsfähigkeit des ersteren zum Teeröl rund wie 2 3 verhielt. Er gab aber zu, daß das schlechte Ergebnis möglicherweise auf die Art des Öles zurückzuführen sei.

Weissenberger[21] wies darauf hin, daß bei den oben erwähnten Versuchen von Bunte und Frei das Teeröl als Verdünnungsmittel wirke, daher also etwa gebildete Molekülverbindungen durch die große Flüssigkeitsmenge zum Zerfall gebracht sein müßten. Auch stimmte er Kriegers Erklärung der ungünstigen Ergebnisse der Kresolbeladungsversuche zu.

Es stand also nach allem Vorerwähnten immer noch die Frage offen, ob die Kresole mit organischen Lösungsmitteln Komplexverbindungen bilden könnten oder nicht. Die Möglichkeit dazu war entschieden nicht von der Hand zu weisen. So z. B. führt Pfeiffer in seinem Buche[22] eine ganze Anzahl molekularer Verbindungen von Phenolen mit Alkoholen, Äthern und Ketonen an. Insbesondere sei aber auf die Arbeiten von Schmidlin und Lang[23] verwiesen, die in der ganzen Kresolfrage merkwürdigerweise gar keine Beachtung fanden, obwohl ja verschiedentlich ältere Autoren[24] als Stützen für und wider herangezogen wurden. Die beiden Genannten bewiesen auf Grund der Schmelzpunktskurven, daß Phenol und Aceton im genauen stöchiometrischen Verhältnisse 2 1 zu einer Molekülverbindung zusammentreten, die sich sogar in fester Form abscheidet und bei 15° C. schmilzt; ferner gaben sie verschiedene andere Komplexe, aus mehrwertigen Phenolen und Aceton bestehend, an, deren Zusammensetzung stets eine genau stöchiometrische war.

Schon aus Analogiegründen war es daher nicht einzusehen, warum zumindest ein Aceton-Kresolkomplex unwahrscheinlich sein sollte.

Der Zweck nachstehender Arbeit war also, in bezug auf die angeführten Vorarbeiten eingehend zu untersuchen, ob die Kresole

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

befähigt seien, Molekülverbindungen einzugehen oder ob es sich in allen strittigen Fällen nur um reine Lösungsvorgänge handle.

Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten wurde hier jedoch nicht das technische Kresol, ein Gemisch der drei Isomeren, verwendet, sondern jedes derselben für sich untersucht. Es war ja im vorhinein zu erwarten, daß dann, wenn die Kresole tatsächlich eine Nebenvalenzbetätigung zeigen sollten, die Beständigkeit derselben, je nach der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül, verschieden sein müßte. Berl und Schwebel gaben allerdings in der schon früher erwähnten Veröffentlichung an, daß zwischen der Verwendung technischen Kresols und reinem *m*-Kresol kein wesentlicher Unterschied konstatiert werden konnte, doch kann dies möglicherweise daraus erklärt werden, daß im technischen Kresol meist das Metakresol überwiegt und daher dessen Verhalten für das der Mischung ausschlaggebend ist.

Zur Anwendung gelangten dreierlei Meßverfahren:

1. Bestimmung der Dampfdrucke,
2. die Messung der inneren Reibung und
3. der Oberflächenspannung von Gemischen mit verschiedenen Konzentrationen.

Außerdem wurde die Veränderung der Dichte und des spezifischen Volumens mit der Konzentration verfolgt.

Zur Bestimmung des Dampfdruckes wurden zunächst versuchsweise Messungen nach der statischen Methode, und zwar mit Hilfe des Frowein'schen Differentialtensimeters[38] vorgenommen, doch zeigte sich, daß die hiebei gewonnenen Resultate nicht das Maß der Genauigkeit erreichten, wie es bei der dynamischen Methode der Fall ist, weil im vorliegenden Fall Fehlerquellen vorhanden waren, die das Ergebnis merklich beeinflußten. So z. B. trat leicht Verunreinigung des Quecksilbers durch die Kresoldämpfe auf.

Um also genaue Werte zu erhalten, wurden die Messungen nach der Strömungsmethode vorgenommen. Anfangs wurde mit Druckluft gearbeitet. Zur Erzeugung des dazu notwendigen schwachen Überdruckes wurde ein Kompressor, ähnlich dem von Ostwald-Luther[26] angegebenen, verwendet, der etwas abgeändert war. Es zeigte sich jedoch, daß der in das Wasser reichende Schlauch zur Erzeugung eines ganz schwachen Überdruckes weniger geeignet ist als die Form, bei welcher das durch die Wasserstrahlpumpe eingepreßte Wasserluftgemisch zur Trennung der Luftblasen vom Wasser auf eine schiefgestellte Blechplatte prallt. Trotz Einschaltung eines Druckreglers bewährte sich diese Anordnung nicht, da sich die Druckschwankungen im Wasserleitungsrohr durch Ungleichmäßigkeit des Luftstromes bemerkbar machten. Auch die Verwendung eines Gasometers zur Druckerzeugung gab kein befriedigendes Resultat, da kleine Undichtheiten leicht der Entdeckung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

entgingen. Man entschloß sich daher zur Arbeit mit dem Aspirator.

Um eine sichere Gewähr für die Einstellung des Gleichgewichtes zu bieten, durften die Luftblasen nur sehr klein sein, was durch Vorschaltung einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche erzielt wurde, deren Tauchrohr durch eine Kapillare ersetzt war. Die Sättigungsgefäße bestanden aus kleinen U-Rohren, deren einer Schenkel mehrfach kugelförmig erweitert war. Diese Räume waren mit kleinen Glaskugeln gefüllt, um der Gasbewegung Widerstand entgegenzusetzen und Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten. Das mehrfach vorgeschlagene Schraubenwaschfläschchen[27] hat sich nicht bewährt. Die gleichen U-Röhrchen wurden als Absorptionsgefäße benutzt.

Die ganze Apparatur bestand aus folgenden Teilen: einer Gasuhr zur Messung der Luftmenge, der Kapillarwaschflasche mit Schwefelsäure, dem Thermostaten 1 mit den beiden Sättigungsgefäßen, welche die zu untersuchende Mischung enthielten, dem Thermostaten 2 mit den drei Absorptionsgefäßen, die mit Kresol gefüllt waren, der Sicherheitsvorlage und dem Aspirator. Die Mischung wurde nach dem Abmessen, beziehungsweise Abwägen der Komponenten in einem geschlossenen Gefäß mit ganz kleinem Luftraum hergestellt. Es wurde so gearbeitet, daß das zweite Sättigungsrohr keine Abnahme, das letzte Absorptionsrohr keine Zunahme zeigte. Durch Wägung wurde der Gewichtsverlust der Mischung, beziehungsweise die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße bestimmt und unter Zugrundelegung der durchgegangenen Luftmenge daraus der Dampfdruck in bekannter Weise errechnet. Die Arbeitstemperatur betrug 18° C.

In einer Anzahl von Vorversuchen wurde festgestellt, daß die aus den Gemischen verdampfende Kresolmenge nicht meßbar ist. Dieser Befund entspricht der Erwartung, denn nach Kahlbaum[28] erreicht *o*-Kresol den Dampfdruck von 1 *mm* Hg erst bei 36·6° C., die *p*-Verbindung bei 55·7° und die *m*-Verbindung bei 55·9° Trotzdem waren diese Versuche nicht überflüssig, da auf anormale Erscheinungen Bedacht genommen werden mußte. Es ist bekannt, daß Kresoldämpfe mit Wasserdampf leicht flüchtig sind und es konnte daher befürchtet werden, daß auch die Dämpfe von den gelösten organischen Stoffen Kresol mitreißen.

Um nun geringe Kresolmengen in der Luft nachweisen zu können, mußte eine passende Methode ausgewählt werden. Weissenberger[29] erwähnt, daß man das verdampfende Kresol in vegetabilischen Ölen auffängt. Der Versuch, dies auch zur quantitativen Kresolbestimmung anzuwenden, mißglückte aber deshalb, weil die Öle natürlich auch Teile der Lösungsmitteldämpfe aufnehmen und es sehr schwierig ist, das Öl dem Dampfdruck der Kresolmischung entsprechend mit dem Lösungsmittel zu sättigen, was unerläßlich ist, weil sonst die Gewichtszunahme des Ölgefäßes keinen Rückschluß mehr auf eine eventuelle Kresolaufnahme gestattet.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Man kann Kresoldampf durch die Verfärbung einer schwefelsauren Natriumnitritlösung nachweisen, doch erwies sich schließlich die Verwendung einer wässerigen Ferrichloridlösung als das zweckmäßigste. Die Versuche ergaben nämlich, daß die Kresole, die in Wasser etwas löslich sind (*o*-Kresol zu 2·5 Vol-%, *m*-Kresol zu 0·35 Vol-% und *p*-Kresol zu 1·8 Vol-%)[41], noch in einer Verdünnung von zirka 0·15 Vol-% mit Hilfe der bekannten Eisenchloridreaktionen nachgewiesen werden können.

Auf Grund dieser Resultate wurde hinter die Sättigungsgefäße ein Absorptionsrohr mit Ferrichloridlösung geschaltet, wobei sich zeigte, daß keine Verfärbung eintrat, also Kresol nicht merklich verdampfte.

Die Oberflächenspannungen wurden mit dem Stalagmometer gemessen, und zwar gelangten deren mehrere zur Verwendung, nachdem die Beobachtung gemacht wurde, daß zur genauen Messung die annähernd gleiche Tropfgeschwindigkeit unerläßlich sei, worauf auch schon Ostwald und Wolski[31] hingewiesen haben. Die Tropfgeschwindigkeit wurde demnach durch Anwendung verschiedener Kapillarquerschnitte tunlichst gleich gehalten. Die Tropfenzähler hatten eine solche Größe, daß bei allen der Wasserwert 59 betrug. Die gefundenen Werte wurden als relative Zahlen, bezogen auf Wasser als Einheit, ausgedrückt.

Um die Gewißheit zu haben, daß die verwendeten Präparate vollkommen einwandfrei seien, wurden chemisch reine Produkte von Kahlbaum-Berlin und Merck-Darmstadt bezogen und hinsichtlich ihrer Schmelz- und Siedepunkte, sowie ihrer spezifischen Gewichte überprüft.

Nachstehend sind in tabellarischer Übersicht die gefundenen Konstanten aller Reagentien zusammengestellt:

	F	K_p	Spez. Gew. 18° C.		F	K_p	Spez. Gew. 18°
o-Kresol	30°	189°	1·05	Alkohol	—	78°	0·809
m-Kresol	4°	200°	1·03	Aceton	—	55—56°	0·789
p-Kresol	36°	201°	1·03	Äther	—	34°	0·725

Der zur Verwendung gelangende Äther war vor den Versuchen gereinigt worden, indem er zuerst zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorkalzium getrocknet und nachher über Natrium destilliert wurde.

Wird in einer Flüssigkeit von meßbarem Dampfdruck ein anderer, nicht flüchtiger Stoff aufgelöst, so wird, unter sonst gleichbleibenden äußeren Bedingungen, der Partialdruck des Lösungsmittels erniedrigt. Die Stärke dieser Erniedrigung kann mit Hilfe der vant' Hoff'schen Formel errechnet werden.

Tritt nun beim Vermischen zweier Stoffe kein einfacher Lösungsvorgang, sondern die Bildung lockerer Molekülverbindungen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ein, so ist der Partialdruck des Lösungsmittels über der Mischung nicht gleich dem berechneten Werte. Aus dem festeren Zusammenhange der beiden verschiedenen Molekülgattungen resultiert ein Dampfdruck, der kleiner ist als der, welcher nach der vant' Hoffschen Formel zu erwarten wäre.

Die erste Versuchsreihe, die Messung des Partialdruckes von Alkohol, der in verschiedenen Verhältnissen mit je einem der drei Kresole vermischt worden war, wurde nach der oben angegebenen Arbeitsweise durchgeführt und dabei Resultate erhalten, die in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben sind.

Tabelle 1. *o*-Kresol = Alkohol

	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	Δ
0·12	4·8	2·8	2·0
0·36	10·4	5·3	5·1
0·50	12·8	7·3	5·5
0·61	14·8	9·7	5·1
1·01	19·7	15·3	4·4
1·30	22·1	18·8	3·3
1·68	24·6	22·8	1·8
2·00	26·1	26·0	
3·00	29·3	29·0	
3·50	30·4	30·4	

Tabelle 2. *p*-Kresol = Alkohol

	$p_{ber.}$	$p_{gef.}$	Δ
0·17	5·6	4·0	1·6
0·28	8·7	5·5	3·2
0·50	12·8	8·0	4·8
0·74	16·4	12.0	4·4
1·00	19·5	15·3	4·2
1·32	22·2	19·2	3·0
1·75	25·0	24·0	1·0
2·00	26·1	26·1	
3·00	29·3	29·7	

Tabelle 3. *m*-Kresol = Alkohol

	$p^{ber.}$	$p_{gef.}$	Δ
0·25	7·9	6·0	1·9
0·50	12·8	9·2	3·6
0·62	14·9	11·4	3·5
0·93	18·8	15·8	3·0
1·33	22·3	20·1	2·2
1·75	25·0	24·3	0·7
2·00	26·1	26·0	
2·50	27·9	28·1	
3·00	29·3	29·2	

In den drei Tabellen bedeutet c die molare Konzentration, d. h. die Anzahl der Mole Alkohol, welche auf 1 Mol des betreffenden Kresols gelöst waren. $p_{ber.}$ ist der aus der vant' Hoffschen Formel berechnete Dampfdruck, $p_{gef.}$ der tatsächlich gemessene Dampfdruck in Millimetern Hg; Δ stellt die Differenz zwischen dem berechneten und dem gefundenen Dampfdruck dar, d. h.

$$\Delta = p_{ber.} - p_{gef.}$$

Die Dampfdruckkurven nehmen einen typischen Verlauf. Um ein Beispiel zu geben, wurde die Tabelle 1 als Kurvenbild wiedergegeben:

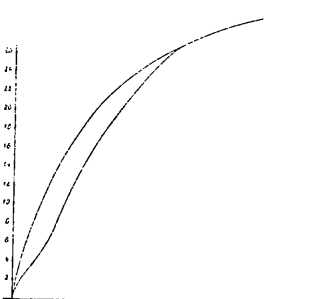

Fig. 1.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie aus der Figur zu sehen ist, fallen die gemessenen Partialspannungen nicht mit den theoretischen zusammen; die die ersteren verbindende Kurve biegt erst etwas nach rechts aus, steigt dann an und erreicht schließlich ungefähr bei 2 Mol Alkohol pro 1 Mol Kresol die berechnete Kurve, es sind also in allen Punkten dieses Bereiches die Dampfdrucke tiefer als errechnet. Um diese Differenzen übersichtlich festhalten zu können, wurden die gefundenen Drucke von den berechneten abgezogen und diese Differenz als neue Kurve aufgetragen. Hier zeigte sich nun, daß die Größe dieser Differenz von Null an stetig zunimmt, bei 0·5 Mol Alkohol/1 Mol Kresol ein Maximum erreicht, von da an geringer wird und schließlich bei etwa 2 Mol Alkohol/1 Mol Kresol wieder verschwindet:

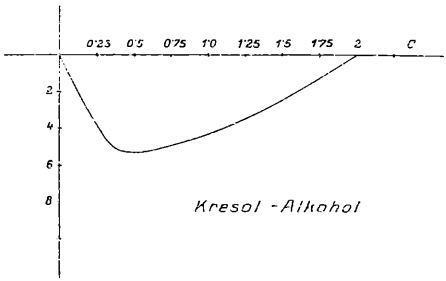

Fig. 2.

Die Differenzkurve (Fig. 2) zeigt bei allen drei Kresolen einen sehr charakteristischen Verlauf. Sie besitzt bei $c = 0 \cdot 5$ ein ausgeprägtes Minimum, entsprechend dem Verhältnis von $29 \cdot 7\,\%$ Alkohol zu $70 \cdot 3\,\%$ Kresol. Ein derartiges Verhalten deutet mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Bildung einer Molekülverbindung hin.

Es ergibt sich also aus den Messungen, daß sich aus Alkohol und je einem der drei Kresole Komplexverbindungen bilden.

Die schon im vorhinein gehegte Voraussetzung, daß sich die drei Isomeren in der Stärke der Nebenvalenzbetätigung nicht gleich verhalten würden, bestätigte sich. Es zeigte sich, wie aus den Tabellen zu entnehmen ist, daß die *o*-Verbindung die stärkste Dampfdruckerniedrigung hervorruft. Weniger stark ist sie bei der *p*-Stellung und am schwächsten bei der *m*-Verbindung. Wenn man die Dampfdruckerniedrigung als einen Ausdruck der Stärke der Valenzbetätigung betrachten darf, so hat man in der Angabe der *mm* Hg, welche das Minimum kennzeichnen, ein relatives Maß der Feldstärke.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit der schon oft bemerkten Tatsache, daß die Hydroxylgruppe, die sich in *o*- und *p*-Stellung zu einer zweiten Gruppe befindet, am beweglichsten ist.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die drei Differenzkurven haben demnach folgende Form:

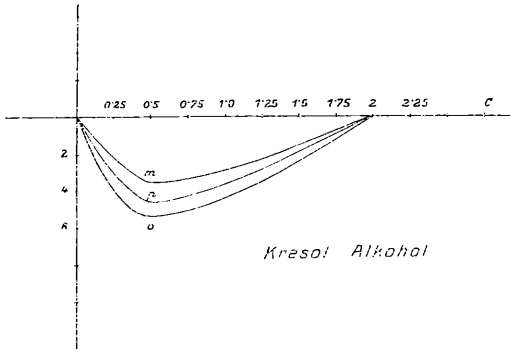

Fig. 3.

und die Minima entsprechen den Werten:

o-Kresol	= Alkohol.	.5·5 *mm* Hg
p-	=	..4·8 *mm* Hg
m-	=	.3·6 *mm* Hg.

Die Durchführung der Versuchsreihe mit Aceton gestaltete sich ganz ähnlich wie bei der mit Alkohol. Bei der Wiedergabe der Resultate waren dieselben Richtlinien maßgebend, wie sie bereits dort besprochen worden sind. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die einzelnen Werte:

Tabelle 4.

o-Kresol = Aceton

	*p*ber.	*p*gef.	Δ
0·05	10·4	2·4	8·0
0·12	18·7	3·1	15·6
0·28	35·9	6·9	29·0
0·40	46·1	12·3	33·8
0·50	52·7	17·2	34·9
0·68	66·4	32·6	33·8
1·00	82·0	51·8	30·2
1·43	96·2	74·5	21
1·79	104·9	95·0	9·9
2·00	109·0	108·5	
2·81	120·7	120·0	
3·00	123·1	123·6	

Tabelle 5.

p-Kresol = Aceton

	*p*ber.	*p*gef.	Δ
0·05	10·4	2·5	7·9
0·12	18·7	3·2	15·5
0·28	36·3	7·0	29·3
0·40	46·1	12·9	33·2
0·50	52·7	18·6	34·1
0·71	68·1	34·9	33·2
1·02	82·5	53·3	29·2
1·43	96·2	76·4	19·8
1·79	104·9	96·7	8·2
2·00	109·0	108·4	
2·50	116·9	117·0	
3·50	127·9	127·5	

Tabelle 6.

m-Kresol = Aceton

	*p*ber.	*p*gef.	Δ
0·13	18·8	2·6	16·2
0·29	36·3	8·0	28·3
0·50	52·8	21·4	31·4
0·59	60·6	29·3	31·3
0·63	63·5	32·3	31·2
1·02	82·6	54·6	28·0
1·20	89·1	64·7	24·4
1·43	96·2	75·6	20·6
1·75	104·1	96·5	7·6
2·00	109·0	109·2	
2·75	120·3	120·5	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie die Tabellen zeigen, bilden sich aus Aceton und je einem der drei Kresole wieder Komplexverbindungen, bei welchen die Festigkeit der Nebenvalenzbindung jedoch bedeutend größer ist, als bei den entsprechenden Alkohol-Kresolkomplexen. Die Differenzkurven haben nebenstehende Form:

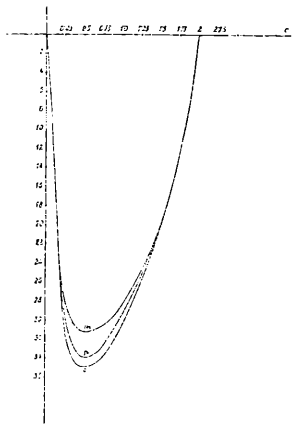

Fig. 4.

Aus den Kurven läßt sich mit Deutlichkeit der Unterschied gegenüber Alkohol wahrnehmen. Während bei diesem die Dampfdruckerniedrigung nur 3·6 bis 5·5 *mm* Hg betrug, finden wir hier eine solche von 31·4 bis 34·9 *mm* Hg; die Stärke der Nebenvalenzbetätigung ist also eine bedeutend größere. Dagegen finden wir, wenn wir das Verhalten der drei Kresolisomeren ins Auge fassen, eine Bestätigung der dort aufgefundenen Reihenfolge: *o*-Kresol hält mit der stärksten Kraft das Lösungsmittelmolekül fest. *p*-Kresol etwas weniger stark und *m*-Kresol am schwächsten, was sich in der Intensität der Dampfdruckerniedrigung ausdrückt.

Sonst treten die gleichen Erscheinungen auf wie bei Alkohol: allmähliches Ansteigen der Differenz bis zu einem Extremwert, der wieder bei 9·5 Mol Aceton / 1 Mol Kresol, entsprechend einem Verhältnis von 65·3 % Kresol zu 34·7 % Aceton, liegt und dann langsame Verringerung dieser Differenz bis zu 2 Mol Aceton / 1 Mol Kresol.

Die Minima der Differenzkurven entsprechen den Werten:

o-Kresol	= Aceton.	.....34·9 *mm* Hg
p-	=	..34·1 *mm* Hg
m-	=	.....31·4 *mm* Hg.

Interessant ist, daß, wie schon eingangs erwähnt, Schmidlin und Lang[32] auf Grund der Schmelzpunktskurven bewiesen, daß ein Komplex von 2 Phenol 1 Aceton besteht.

Bei der Bildung von Molekülverbindungen tritt meist Erwärmung ein, was auch für die hier behandelten speziellen Fälle von Berl und Schwebel[33] grundsätzlich festgestellt wurde. Masson und Mc. Evan[34] nahmen die Messungen der Mischungswärmen bei Kresol-Äther, beziehungsweise Alkohol vor; allerdings arbeiteten sie mit geringer Genauigkeit unter Verwendung von 4 *kg* Kresol und je 1 *kg* Äther, beziehungsweise Alkohol. Sie fanden aber dabei, daß die Mischungswärme bei Äther 60 Kalorien und bei Alkohol zirka 2 Kalorien beträgt.

Nach diesen Angaben war zu erwarten, daß auch die Dampfdruckerniedrigungen bei Äther bedeutend größer sein müßten als

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bei Alkohol. Tatsächlich ist dies der Fall; die gefundenen Werte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 7
o-Kresol = Äther

	*p*ber.	*p*gef.	Δ
0·05	20·2	5·4	14·8
0·12	45·9	11·1	34·8
0·20	67·6	17·5	50·1
0·34	101·2	26·2	75·0
0·50	132·9	54·7	78·2
0·57	144·6	67·2	77·4
0·74	169·7	106·5	63·2
0·86	184·8	149·5	35·3
0·95	194·3	190·1	4·2
1·00	198·9	198·0	
1·50	236·6	236·5	
2·00	267·8	266·8	

Tabelle 8.
p-Kresol = Äther

	*p*ber.	*p*gef.	Δ
0·05	20·2	5·7	14·5
0·12	45·9	11·6	34·3
0·20	67·6	14·4	51·2
0·25	82·5	14·9	67·6
0·34	101·2	28·3	72·9
0·50	132·9	58·6	74·3
0·74	169·7	118·3	51·4
0·86	184·8	161·1	23·7
0·95	194·3	188·6	5·5
1·00	198·9	198·1	
1·50	236·6	237·8	
2·00	267·8	268·2	
2·50	290·5	289·8	
0·57	144·6	71·3	73·3

Tabelle 9.
m-Kresol = Äther

	*p*ber.	*p*gef.	Δ
0·05	20·2	6·1	14·1
0·12	45·9	12·2	33·7
0·20	67·6	18·4	49·2
0·26	82·5	18·9	63·6
0·34	101·2	33·8	67·4
0·50	132·9	63·7	69·2
0·57	144·6	76·2	68·4
0·74	169·7	120·7	49·0
0·86	184·8	154·6	30·2
0·95	194·3	192·5	1·8
1·00	198·9	199·2	
2·00	267·8	267·5	

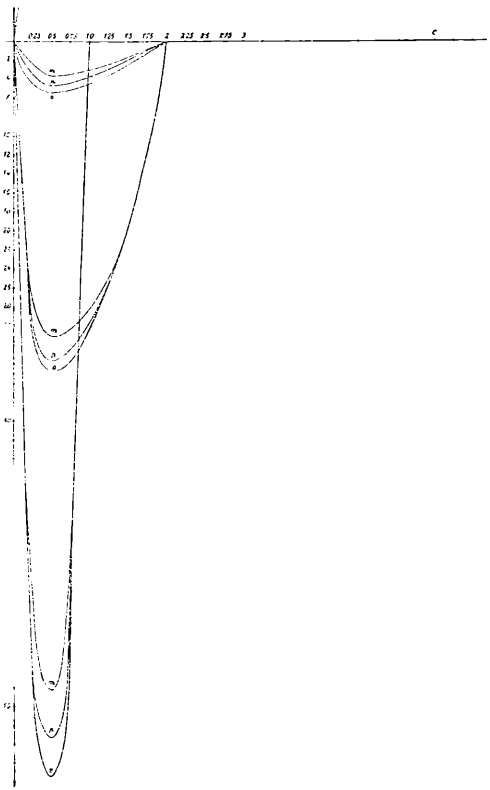

Fig.

Der Verlauf der Differenzkurven ist aus der Fig. 5 zu entnehmen.

In dieses Kurvenbild sind nicht nur die Differenzkurven für Äther, sondern auch die für Alkohol und Aceton im gleichen Maßstab aufgenommen, um eine Übersicht über die verschiedenen Dampfdruckerniedrigungen zu ermöglichen. Man beobachtet, daß Äther weitaus am kräftigsten von den drei organischen Körpern gebunden wird.

Die stärkste Dampfdruckerniedrigung liegt wieder bei dem Verhältnis 0·5 Mol Äther/1 Mol Kresol, das sind 40·4 % Äther und 59·6 % Kresol.

Es bestehen demgemäß Komplexverbindungen aus Äther und allen drei Kresolen, bei denen die Festigkeit der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nebenvalenzbindungen wieder nach der Reihenfolge: *o*-, *p*-, *m*-Kresol abgestuft ist.

Die Minima der Differenzkurven liegen bei:

o-Kresol	= Äther.	..78·2 *mm* Hg
p-	=	.74·3 *mm* Hg
m-	=	..69·2 *mm* Hg.

Nach Feststellung der Gegenwart von Molekülverbindungen in den beschriebenen Gemischen mit Hilfe der Dampfdruckmessungen war es von Interesse, den Verlauf anderer Eigenschaften zu untersuchen und zu prüfen, ob sich diese Verbindungen auch noch in anderer Weise bemerkbar machen. Als geeignetes Mittel dazu bot sich die Bestimmung der inneren Reibung verschieden zusammengesetzter Gemische der in Rede stehenden Komponenten dar.

Viskosimetrische Untersuchungen der Gemische liegen schon vor. Die beiden Brüder v. Rechenberg[35] hatten, um die Nichtexistenz von Komplexverbindungen aus den Kresolen und organischen Lösungsmitteln zu beweisen, die Viskositätsmessungen durchgeführt, von der Voraussetzung ausgehend, daß sich die Bildung derartiger Verbindungen durch charakteristische Punkte in den Viskositätskurven ausdrücken müßte.

Berl und Schwebel[36] vertraten die gegenteilige Ansicht und hoben hervor, daß Rechenberg die spezifischen Gewichte ihrer Gemische nicht bestimmt hätten.

Um nun diese Frage klären zu können, wurde die innere Reibung der einzelnen Mischungen gemessen und gleichzeitig wurden deren spezifische Gewichte bestimmt. Es zeigte sich jedoch, daß diese letzteren in allen Fällen, also auch dort, wo nach den früheren Messungen tatsächlich Molekülverbindungen bestehen, den nach dem Mischungsverhältnis errechneten Werten entsprachen.

Die Resultate der Messungen sind in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben:

Tabelle 10.
o-Kresol = Alkohol

	η
0·20	6·48
0·78	4·20
1·21	3·14
1·80	2·51
2·45	2·18
3·36	1·95
4·22	1·83
5·44	1·65
16·30	1·36
∞	1·14

Tabelle 11.
p-Kresol = Alkohol

	η
0·37	7·26
0·61	5·05
0·92	3·54
1·84	2·46
2·57	2·05
3·67	1·70
5·50	1·60
∞	1·14

Tabelle 12.
m-Kresol = Alkohol

	η
0·37	6·29
0·69	4·56
1·31	3·10
1·84	2·60
2·58	2·18
3·68	1·82
5·52	1·51
∞	1·41

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 13.
o-Kresol = Aceton

	η
0·25	3·30
0·28	3·05
0·54	1·90
1·00	1·30
1·27	1·03
2·07	0·73
2·60	0·57
3·72	0·49
4·17	0·48
5·56	0·45
∞	0·29

Tabelle 14.
p-Kresol = Aceton

	η
0·06	13·85
0·47	3·83
0·50	3·20
0·60	2·79
0·99	1·88
1·41	1·19
2·08	0·82
3·29	0·57
4·23	0·50
5·56	0·43
∞	0·29

Tabelle 15.
m-Kresol = Aceton

0·28	6·10
0·47	3·04
0·71	2·10
1·00	1·50
1·41	1·09
1·67	0·87
2·34	0·72
2·84	0·64
4·24	0·53
7·07	0·47
∞	0·29

Tabelle 16.
o-Kresol = Äther

	η
0·33	4·23
0·42	3·30
0·45	2·80
0·59	2·09
1·00	1·26
2·01	0·63
2·82	0·54
4·03	0·42
5·71	0·34
∞	0·24

Tabelle 17
p-Kresol = Äther

	η
0·18	10·85
0·34	4·75
0·55	2·48
1·02	1·29
1·50	0·77
2·13	0·62
3·02	0·50
4·10	0·43
4·24	0·42
5·38	0·35
∞	0·24

Tabelle 18.
m-Kresol = Äther

	η
0·25	4·70
0·48	3·31
0·72	2·05
1·03	1·35
1·44	1·05
2·05	0·77
3·08	0·54
5·12	0·36
11·27	0·30
∞	0·24

Trotzdem also die Einwände Berl und Schwebels berücksichtigt wurden, konnten bei den erhaltenen Kurven keinerlei Unregelmäßigkeiten konstatiert werden. Allerdings haben nicht alle Kurven die gleiche Gestalt, doch erklärt sich dies daraus, daß sowohl die einzelnen Lösungsmittel, als auch die Kresolisomeren nicht die gleiche innere Reibung besitzen. Es kann zwar die Viskosität von reinem *o*- und *p*-Kresol nicht bestimmt werden, weil diese Körper bei der Versuchstemperatur fest sind, doch kann daraus, daß die verschiedenen Kurven desselben Isomeren in ihrer Gestalt ähnlich sind, der Schluß gezogen werden, daß die verschiedene innere Reibung der drei Kresole eine Ungleichheit im Verlaufe der Kurve bedingt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie man sich jedoch durch Übereinanderlegen der Kurven überzeugen kann, lassen sich wieder die drei Gruppen der Ortho-, Meta- und Paraverbindung unterscheiden.

Aus dem Verlauf der Kurven folgt, daß sich die Bildung von Molekülverbindungen keineswegs durch eine starke Veränderung in der inneren Reibung ausdrücken muß. Es sind zwar viele Fälle bekannt, in denen eine Verbindungsbildung sich in der Viskositätskurve durch ein Maximum oder ein Minimum ausdrückt, mitunter werden sogar Spitzen beobachtet, aber es sind auch ebenso viele Fälle bekannt, wo die Kurven der Zähigkeit nichts von dem Vorhandensein einer Verbindung verraten. Man darf daher daraus, daß die Viskositätskurven keine merkwürdigen Punkte zeigen, nicht den Schluß ziehen, daß Molekülverbindungen nicht vorhanden sind. Die bloße Prüfung der inneren Reibung eines Gemisches, wie sie die Brüder Rechenberg durchgeführt haben, ist ungeeignet, eine Aussage über das valenzchemische der Komponenten zu stützen.

Die innere Reibung der Molekülverbindungen liegt also nahe an der des Gemisches. Ebenso liegt das spezifische Gewicht der Molekülverbindungen sehr nahe an dem der Mischung oder ist mit ihm identisch, denn selbst an den Stellen der Kurve, wo die Gegenwart der Molekülverbindungen angenommen werden muß, konnte kein Anzeichen einer Abweichung von der berechneten Kurve beobachtet werden.

Als weiteres Mittel zur Verfolgung der Veränderlichkeit einer Eigenschaft mit der Konzentration wurde die Messung der Oberflächenspannung gewählt. Die Oberflächenspannung reagiert im allgemeinen empfindlich gegen die Anwesenheit fremder Molekülarten, jedoch zumeist durch Erniedrigung. Auch Spuren von Verunreinigungen haben diese Wirkung. Daher ist ein Abfall der Oberflächenspannung kein einwandfreier Beweis für die Bildung einer Molekülverbindung, da er durch viele Einflüsse zustande gekommen sein kann. Im Gegensatz dazu spricht eine Zunahme der Oberflächenspannung sehr für die Bildung einer Molekülverbindung, da einerseits eine derartige Beeinflussung nur sehr selten stattfindet und nicht angenommen werden kann, daß sie durch Verunreinigungen hervorgerufen wurde.

Bei den im Verlaufe dieser Untersuchungen vorgenommenen Messungen wurde die Methode des Tropfenzählens herangezogen, die darauf beruht, daß sich mit der Änderung der Oberflächenspannung auch die Zahl der aus dem gleichen Volumen einer Flüssigkeit gebildeten Tropfen ändert.

Die Änderung, die in der Oberflächenspannung einer Lösung mit dem Wechsel der Konzentration derselben eintritt, wird in der Oberflächenspannungs-Konzentrations-(σ-c-)Kurve wiedergegeben. Die erhaltenen Werte finden sich in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 19.
o-Kresol = Alkohol

0·0	0·459
0·50	0·446
0·78	0·440
1·20	0·434
1·48	0·431
1·81	0·425
2·45	0·418
3·36	0·409
4·22	0·407
5·44	0·399
∞	0·301

Tabelle 20.
p-Kresol = Alkohol

0·0	0·437
0·37	0·428
0·92	0·418
1·84	0·405
2·57	0·396
3·67	0·388
5·50	0·383
∞	0·301

Tabelle 21.
m-Kresol = Alkohol

0·0	0·437
0·37	0·430
0·70	0·425
0·92	0·421
1·31	0·415
1·85	0·407
3·68	0·390
5·50	0·377
∞	0·301

Tabelle 22.
o-Kresol = Aceton

0·0	0·459
0·50	0·439
1·04	0·431
2·05	0·417
2·60	0·402
3·48	0·401
4·17	0·396
5·56	0·391
∞	0·315

Tabelle 23.
p-Kresol = Aceton

0·0	0·437
0·30	0·447
0·50	0·450
0·65	0·447
0·99	0·444
1·60	0·438
2·10	0·431
3·29	0·409
4·23	0·401
5·56	0·392
∞	0·315

Tabelle 24.
m-Kresol = Aceton

0·0	0·437
0·28	0·442
0·50	0·447
0·70	0·445
1·01	0·437
1·41	0·431
2·34	0·415
2·84	0·410
4·24	0·402
5·05	0·395
∞	0·315

Tabelle 25.
o-Kresol = Äther

	σ
0·0	0·459
0·43	0·420
1·00	0·398
1·39	0·386
2·01	0·376
2·82	0·367
4·03	0·354
5·71	0·349
∞	0·226

Tabelle 26.
p-Kresol = Äther

	σ
0·0	0·437
0·60	0·416
1·02	0·399
1·52	0·383
2·12	0·367
3·02	0·351
4·24	0·334
∞	0·226

Tabelle 27
m-Kresol = Äther

0·0	0·437
0·25	0·425
0·51	0·418
0·75	0·410
1·03	0·399
1·44	0·388
2·05	0·367
3·08	0·349
11·27	0·319
∞	0·226

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus diesen Resultaten geht zunächst hervor, daß die Oberflächenspannung der untersuchten Gemische durch die Gegenwart der Molekülverbindungen nicht vermindert wird. Dadurch ist auch bewiesen, daß die Fernhaltung von Verunreinigungen bei Durchführung der Messungen gelungen ist. Bemerkenswert ist aber, daß in einigen Fällen eine Erhöhung der Oberflächenspannung feststellbar war.

In bezug auf die jeweils untersuchten Mischungen müssen also die Molekülverbindungen als oberflächeninaktive Stoffe bezeichnet werden.

Nach Gibbs[37] kann eine kleine Menge eines gelösten Stoffes die Oberflächenspannung des Lösungsmittels wohl stark erniedrigen, nicht aber stark erhöhen. Es verlaufen demgemäß die Kurven weitaus der meisten Lösungen unterhalb der Verbindungslinie der σ-Werte der beiden Komponenten, und zwar in Form einer Kettenlinie; manche besitzen ein Minimum, sehr wenige aber nur ein Maximum, worüber Freundlich[38] eingehend berichtet.

Es war nun nach allem die Möglichkeit vorhanden, daß die bei den Dampfdruckmessungen aufgefundenen Molekülverbindungen sich auch in den σ-c-Kurven bemerkbar machen würden.

Tatsächlich gelang es, die Existenz einiger der bestehenden Komplexe auch auf diesem Wege zu bestätigen, wie zum Beispiel aus Fig. 6 hervorgeht.

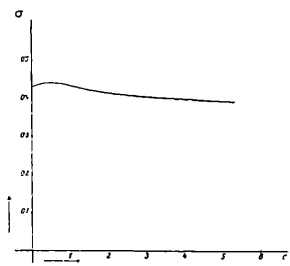

Fig. 6.

Die Figur stellt die σ-c-Kurve des Systems *m*-Kresol = Aceton dar. Sowohl bei dieser Kurve als auch bei der des Systems *p*-Kresol = Aceton sind bemerkenswerte Erscheinungen zu beobachten. Während, wie oben ausgeführt, die Oberflächenspannungen mit steigender Acetonkonzentration normalerweise abnehmen sollten, steigt in den beiden Fällen dieser Wert an, um bei dem Punkte 0·5 Mol Aceton / 1 Mol Kresol ein Maximum zu erreichen, von da an wieder zu sinken und bei zirka 2 Mol Aceton / 1 Mol Kresol in die normale Kurvenform einzubiegen. Wie daraus ersichtlich, tritt hier der seltene Fall ein, daß die Oberflächenspannung des Gemisches über die der beiden Komponenten steigt. Es stehen also die Ergebnisse dieser Messungen in voller Übereinstimmung mit den bei den Dampfdruckmessungen gewonnenen Resultaten. Ferner zeigen die Kurven *m*-Kresol-Äther und *p*-Kresol-Äther insofern eine Anomalie, als ihr Verlauf von Beginn bis zu den Punkten 1 Mol Äther pro 1 Mol Kresol fast geradlinig ist und sie erst von dort an wieder in die Kurvenform übergehen. Wenn auch hier keine ausgeprägten charakteristischen Punkte auftreten, liegt doch die Annahme nahe, daß diese Erscheinung ein Ausdruck der in diesem Bereiche bestehenden Komplexverbindungen sei.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die anderen, auf Grund der Meßresultate gezeichneten Kurven nehmen einen normalen Verlauf, woraus folgt, daß die Bildung der betreffenden Molekülverbindungen nicht mit einer Änderung der Oberflächengröße verbunden ist.

Die σ-Werte für reines *o*- und *p*-Kresol, die bei der Meßtemperatur normal feste Körper sind, wurden an den unterkalteten Schmelzen gemessen und stimmen genau mit denen überein, die durch Extrapolation der Kurven erhalten wurden.

Es zeigt sich dabei, daß nicht alle drei Kresolisomeren die gleiche Oberflächenspannung besitzen; in absoluten Werten (dyn/*cm*) beträgt sie bei

o-Kresol.	.33·5
m-	.31·9
p-	.33·5

unter der Annahme eines σ-Wertes von 73·0 Dyn pro *cm* für Wasser.

Der Vergleich der gewonnenen Resultate führt zu einigen Schlüssen, betreffend der komplexbildenden Kraft der Kresole. Das wichtigste Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen ist in dem Nachweis zu erblicken, daß die drei isomeren Kresole tatsächlich befähigt sind, Nebenvalenzen zu betätigen und die Nebenvalenzkräfte anderer organischer Verbindungen auszunützen.

Wie vorauszusehen war, ist die Intensität der Wirkung bei den drei Isomeren verschieden. Da die Nebenvalenzbetätigung wohl im überwiegenden Maß der besonderen Struktur der Hydroxylgruppe im Benzolring zuzuschreiben ist, müssen alle Umstände, welche die Hydroxylgruppe beeinflussen können, auch in der komplexbildenden Kraft der Verbindung zum Ausdruck kommen. Es ist aus vielen anderen Erfahrungen bekannt, daß die Stellung eines Substituenten die Funktionen der Hydroxylgruppe verändert, daher war auch anzunehmen, daß je nach der Stellung der Methylgruppe die Wirkungsintensität des Kresols eine verschiedene sein müsse. Tatsächlich zeigte sich, daß die Kraft zur Bindung von Nebenvalenzen in der Reihenfolge von Ortho- über Para- nach Metakresol hin abnimmt. Die Orthostellung gibt also Anlaß zur stärksten Betätigung des Kraftfeldes, nach ihr die Parastellung. Diesen beiden Stellungen kommt mit Rücksicht auf die Valenzverteilung im Benzolring stets eine merkliche Beeinflussung des ersten Substituenten zu. Am schwächsten wirkt das Metakresol, im Einklang mit der Tatsache, daß der Metastellung auch in anderen Belangen eine mehr neutrale Rolle zukommt.

Es ist interessant, darauf hinzuweisen, daß die Intensitätsunterschiede bei den drei Kresolen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit als gleich groß bezeichnet werden müssen. Der Abfall der Wirkung vom Ortho- zum Parakresol ist ungefähr ebenso groß

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wie der von der Para- zur Metaverbindung. Die drei Isomeren stellen also gleichzeitig drei Stufen von gleicher Höhe in der abfallenden Reihe der Valenzbetätigung dar und dieser Umstand hängt offenbar mit den Symmetrieverhältnissen des Benzolkernes zusammen. In der weiteren Verfolgung der Untersuchungen erweist es sich als wünschenswert, ein Maß der Insensität der Valenzbetätigung zu besitzen, damit die Verhältnisse auch quantitativ festgehalten werden können. Dieses Maß braucht kein absolutes zu sein, es genügt, relative Angaben über die komplexbildende Kraft machen zu können, um quantitative Schlüsse zu ziehen. Es ist gezeigt worden, daß bei den drei Kresolen Unterschiede in der Betätigungsstärke auftreten. Der Vergleich der verschiedenen Resultate ergibt nun, daß diese Unterschiede durchwegs untereinander im selben Verhältnis stehen. Man muß daraus schließen, daß die relative Intensität, mit der die Kresole wirken, stets die gleiche ist, und daß die Unterschiede, welche sich bei den verschiedenen Verbindungen ergeben, in der Nebenvalenzbetätigung eben dieser hinzutretenden Komplexteile liegen. Die Kresole sind also geeignet, ein quantitatives Maß für die Stärke der Nebenvalenzfelder anderer organischer Verbindungen zu liefern.

Von den gemessenen physikalischen Eigenschaften ist die Dampfdruckerniedrigung, die Differenz zwischen dem jeweils errechneten und dem experimentell bestimmten Dampfdruck, am besten geeignet, das gesuchte Maß zu geben, da sie sehr genau ermittelt werden kann und leicht reproduzierbar ist. Dieses Maß ergibt die benötigte Vergleichszahl in Millimetern Quecksilber. Man sieht aus den Tabellen und den dazugehörigen Kurven, daß Äthyläther ein weit stärkeres Kraftfeld hat als Aceton und dieser wieder stärker als Alkohol. An dieser Meßzahl läßt sich auch der Unterschied in der Kraft der drei Isomeren ziffernmäßig wiedergeben. Es ergeben sich daraus Schlüsse über die Einwirkung der Substitution auf die Hydroxylgruppe, die jedoch erst in der richtigen Weise ausgewertet werden können, wenn eine größere Anzahl von Untersuchungen über verwandte Verbindungen vorliegen werden.

Die Viskosität der Molekülverbindung ist nur wenig von der des Gemisches der beiden Komponenten verschieden. Immerhin zeigt die Streckung der Viskositätskurve im Konzentrationsgebiet der reinen Verbindung eine geringe Erhöhung der Viskosität an. Die Verbindungsbildung geht ohne Dilatation oder Kontraktion vor sich und auch das spezifische Gewicht des Komplexes ist nicht merklich von dem der Mischung verschieden. Selbst die Oberflächenspannung, welche sonst immer ein empfindlicher Indikator für das Vorhandensein einer neuen Molekülart ist, zeigt nur eine geringfügige Veränderung an. Bloß in zwei Fällen treten beträchtliche Erhöhungen auf. Aus diesen Ergebnissen erklärt sich der Mißerfolg verschiedener früherer Autoren, welche auf Grund von Einzeluntersuchungen solcher Art eine Aussage über die Komplexverbindungen der Kresole machen wollten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Literaturangaben.

1 Soc. *75*, 710 (1899).

2 Vgl. die Darstellung bei Walden. B. *34*, 4185 (1901); B. *35*, 1764 (1905).

3 B. *32*, 2601 (1899).

4 B. *34*, 2769, 3612 (1901).

5 B. *34*, 4115 (1901).

6 Am. Soc. *32*, 542 (1910); C. 1910, I. 1724.

7 C. 1906, II. 1715; C. 1906, I. 334, 335; C. 1906, I. 1869; C. 1906, II. 1838.

8 A. 322, 296 (1902).

9 B. *41*, 3465 (1908).

10 B. *43*, 1051 (1910).

11 J. 1846, 252.

12 F. P. 502. 957, Schw. P. 88.987 und 84.063, E. P. 128.640.

13 Zeitschr. f. angew. Chemie. *35*, 189, 1922.

14 Zeitschr. f. angew. Chemie. *35*, 397 (1922).

15 Kremann, Monatshefte f. Chemie. *35* 1295ff. (1914).
Bramley, Journ. Chem. Soc. *109*, 10 (1916).

16 Rozsa, Zeitschr. f. Elektroch. *17*, 994 (1911).

17 Bramley, Journ. Chem. Soc. *109*, 10 (1916).

18 Berl und Schwebel, Zeitschr. f. angew. Chemie. *35*, 389 (1922).

19 Bunte und Frei, Gas- und Wasserfach. *65*, Heft 18.

20 Krieger, Ch. Ztg. *46*, 468 (1922).

21 Weissenberger, Kunststoffe. *13*, Heft 4 (1923).

22 Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen. Verlag Enke, Stuttgart 1922.

23 Schmidlin und Lang, B. *43*, 2806 (1910) und B. *45*, 901 (1912).

24 Auwers, Zeitschr. f. phys. Chemie. *12*, 689 (1893); Beckmann, ibid. *2*, 715 (1899); Paterno, ibid. *2*, 946 (1899); *3*, 113 (1889); *4*, 497 (1889); Magnanini, ibid. *3*, 348 (1889); van Bijlert, Zeitschr. f. phys. Chemie. *8*, 343 (1891); Lecat, La Tension de Vapeur des Melanges des Liquides, Bruxelles; Verlag Lamartin (1918); Hatcher und Skirrow, Journ. Am. Chem. Soc. *39*, 1939 (1917).

25 Frowein, Zeitschr. f. phys. Chemie. *1*, 1 (1887); *17*, 52 (1895).

26 Ostwald-Luther, Physiko-Chem. Messungen. Engelmann, Leipzig 1910, 3. Aufl., p. 293.

27 Siehe 26.

28 Kahlbaum, Zeitschr. f. phys. Chem. *26*, 603 (1898).

29 Weissenberger, Kunststoffe. *13*, Heft 4 (1923).

30 Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie. Bd. *7*, p. 254 (1919).

31 Ostwald-Wolski, Kleines Praktikum d. Kolloidchemie. Verlag Steinkopff. Leipzig. 2. Aufl.

32 Siehe 23.

33 Siehe 13.

34 Masson und Mc. Evan, Journ. Soc. Chem. Ind. *40*, 32 (1921).

35 Siehe 14.

36 Siehe 18.

37 Gibbs, Thermod. Studien, p. 321.

38 Freundlich, Kapillarchemie. Akad. Verlag Leipzig.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Weißenberger Georg, Piatti L.

Artikel/Article: Über die Molekülverbindungen der Phenole. I. Das Verhalten der Kresole gegen Alkohol, Äther und Aceton. 187-206