

# Über die Molekülverbindungen der Phenole

## III. Das Verhalten binärer Systeme mit hydrierten Phenolen

Von

G. Weißenberger und F. Schuster

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Vorgelegt in der Sitzung am 16. Oktober 1924

In zwei vorangegangenen Untersuchungen<sup>1</sup> ist gezeigt worden, daß die Phenole einigen leichtflüchtigen organischen Substanzen gegenüber Nebervalenzen zu betätigen vermögen, was sich z. B. in einer starken Erniedrigung des Dampfdruckes der binären Gemische ausdrückt, die einerseits aus einem Phenol, andererseits aus einem jener flüchtigen Stoffe bestehen.

P. Pfeiffer<sup>2</sup> ist der Anschauung, daß in derartigen Komplexen der saure Phenolwasserstoff die koordinative Bindung vermittelt. Die Komplexe, um welche es sich im vorliegenden Fall handelt, haben nun große Ähnlichkeit mit den Chinhydronen, die bereits eingehend untersucht sind, und die dort gemachten Beobachtungen lassen es erwünscht erscheinen, die Annahme, daß der Hydroxylwasserstoff Träger der Nebervalenz sei, einer weiteren Prüfung zu unterziehen.

Die Chinhydrone, deren erster Vertreter von F. Wöhler<sup>3</sup> entdeckt worden ist, sind Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, deren Zweck es war, die Konstitution dieser Verbindungen aufzuklären. Es gelang jedoch erst R. Willstätter und J. Piccard<sup>4</sup>, die richtigen Formeln festzulegen und nachzuweisen, daß Nebervalenzverbindungen vorliegen. Die genannten Autoren sehen den Sitz der Residualaffinität beim Chinon am Carbonylsauerstoff, bei den Phenolen hingegen an der Hydroxylgruppe. Sie lassen dabei die Frage offen, ob der Sauerstoff oder der Wasserstoff der Hydroxylgruppe die Bindung übernimmt. K. H. Meyer<sup>5</sup> kommt auf Grund der Untersuchungen von Molekülverbindungen aus Chinon und einwertigen Phenolen ebenfalls zu dem Schluß, daß der Ort der Absättigung bei den Chinonen am Ketonsauerstoff liegt und daß bei den Phenolen die Hydroxylgruppe als Bindungsstelle in Frage kommt.

<sup>1</sup> Sitzungsber. W. Acad. (2) 133, 187 (1924); Ber. 45, 281 (1924).

<sup>2</sup> Organische Molekülverbindungen. Stuttgart, 1922.

<sup>3</sup> Lieb. Ann. 45, 354 (1843).

<sup>4</sup> Ber. 41, 1458 (1908).

Ber. 42, 1149 (1909); 43, 157 (1910).

W. Schlenk<sup>1</sup> gelang es jedoch, aus Dimethyl- und Diäthylhydrochinonäthern mit Chinonen dunkelfarbige Schmelzen herzustellen und damit zu beweisen, daß der Hydroxylwasserstoff der Phenole nicht als Träger der Nebenvalenz in Betracht kommen kann. In den Molekülverbindungen der Phenole mit Chinonen treten also die Nebenvalenzen, welche die Komplexbildung veranlassen, bei den Phenolen vermutlich am Hydroxylsauerstoff oder am Benzolkern auf. Die Komplexe, welche sich aus Phenolen und den eingangserwähnten organischen Stoffen bilden, verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich den gleichen Kräften und es ist daher die Annahme berechtigt, daß sich bei ihnen die Nebenvalenzen ähnlich geltend machen.

Um zur Klärung dieser Frage beizutragen, haben wir versucht, in gleicher Weise, wie dies in den vorhergehenden Untersuchungen beschrieben ist, die Eigenschaften binärer Gemische zu untersuchen, welche die betreffenden organischen Stoffe einerseits, andererseits jedoch an Stelle der Phenole deren Hydrierungsprodukte enthielten, bei denen der Sechsring durch Wasserstoffanlagerung vollkommen abgesättigt war.

Zur Durchführung der Versuche wurde die bereits angegebene Apparatur benutzt, doch wurden im einzelnen einige Abänderungen vorgenommen. An Stelle der Kapillarwaschflasche setzten wir eine gewöhnliche Waschflasche, in deren Eintauchrohr von unten her ein gut passender Glasstab eingeführt war. Diese Kombination ließ mehr Luft durchtreten als die Kapillare, jedoch immer nur kleine Bläschen, so daß sich der Luftstrom genau regulieren ließ. Die Arbeitstemperatur war 20°. Der Thermostat, in welchem die Sättigungsgefäße hingen, gestattete eine Konstanthaltung der Temperatur auf  $\pm 0.1^\circ$ . Die Sättigungsgefäße wurden in ihrer unteren Erweiterung mit Glaskugeln vom Durchmesser 2.5 mm gefüllt und hierauf mit je 5 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Mischung beschickt. Die handliche Form der Sättigungsgefäße (U-Rohr mit zwei kugelförmigen Erweiterungen in einem der beiden Schenkel) gestattete eine rasche und gründliche Reinigung derselben. Zur Vermeidung eines großen schädlichen Raumes schlossen wir einen Blasenähler an, dessen Eintrittsrohr in eine feine Spitze ausgezogen war und der mit dem jeweils untersuchten Gemisch beschickt wurde.

Auch die Messung des Luftvolumens erfuhr eine Änderung. Zur Erhöhung der Genauigkeit war es erwünscht, auch sehr kleine Volumteile noch messen zu können und dieser Forderung genügten Gasuhren nicht, wiewohl wir Instrumente höchster Empfindlichkeit anwendeten, die eigens für diesen Zweck konstruiert wurden.<sup>2</sup> Wir arbeiteten schließlich mit einem Glasaspirator, der aus drei miteinander oben und unten verbundenen Röhren bestand. Zwei dieser Röhren waren weit; die mittlere, enge, hatte die Form einer Bürette und war in derselben Weise wie eine solche ausgestattet. Sie trug eine Teilung, die gestattete, 5 cm<sup>3</sup> genau abzulesen und Zwischenwerte zu schätzen. Der ganze Aspirator war 90 cm hoch. Über das untere Mundstück wurde ein Schlauch mit einem Schraubenquetschhahn gezogen, wodurch man den Wasseraustritt regulieren konnte.

Die einzelnen Apparaturteile wurden durch Vakuumschlauch miteinander verbunden.

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 368, 277 (1909).

<sup>2</sup> An dieser Stelle wollen wir auch der Firma F. Manoschek A. G. in Wien unseren Dank für die freundliche Überlassung verschiedener Gasuhren aussprechen.

Die bei den Messungen durch die Apparatur geleitete Luftmenge betrug in jedem Fall mindestens  $400 \text{ cm}^3$ . Sie wurde je nach dem Dampfdruck der zu untersuchenden Mischung so eingestellt, daß die Gewichtsabnahme der beiden Sättigungsgefäße nicht geringer als  $0.1 \text{ g}$  und nicht höher als  $0.35 \text{ g}$  war. Die Erfahrung hatte gezeigt, daß dies die günstigsten Meßbedingungen darstellt. Die Geschwindigkeit des Luftstromes wurde so gehalten, daß in einer Stunde etwa  $500 \text{ cm}^3$  Luft die Apparatur passierten. Unter diesen Umständen beträgt die Gewichtsabnahme des zweiten Sättigungsgefäßes nur etwa bis  $7\%$  der Gewichtsabnahme des ersten Gefäßes und dieses Verhältnis ist zugleich ein Kriterium für den guten Verlauf des Versuches.

Wir haben wiederholt die Fehlergrenze bestimmt, die bei solchen Messungen auftritt und haben gefunden, daß der Fehler bei Dampfdrucken bis  $100 \text{ mm Hg}$  etwa  $2\%$  betragen kann. Darüber hinaus steigt der Fehler an, erreicht aber auch bei beträchtlich höheren Drucken nicht  $5\%$ .

Alle Bestimmungen der vorliegenden Versuchsreihe wurden mehrmals ausgeführt und aus den Resultaten wurde das Mittel gezogen. Die erhaltenen Werte sind also wahrscheinlich mit einem kleineren Fehler behaftet, als obige Grenze angibt.

Zur Berechnung des Dampfdruckes aus den Messungen diene die Formel:

$$p_{20} = 18282 \frac{g}{l \cdot M}$$

Darin bedeuten:

$p_{20}$  = Dampfdruck bei  $20^\circ$  in  $\text{mm Hg}$ .

$g$  = Gewichtsabnahme der Sättigungsgefäße in Grammen.

$l$  = Luftvolumen in Litern, reduziert auf Normalbarometerstand.

$M$  = Molekulargewicht der flüchtigen Substanz in Grammen.

Der Zahlenfaktor errechnet sich in Berücksichtigung von Luftdruck, Temperaturkorrektion und Molvolumen ( $760.22 \cdot 414 \cdot \frac{293}{273}$ ).

Die Zähigkeit der binären Systeme wurde mit zwei Viskosimetern gemessen, wie bereits früher beschrieben.<sup>1</sup> Alle Messungen wurden bei  $20^\circ$  ausgeführt. Das eine Instrument besaß bei einer Füllung von  $8 \text{ cm}^3$  einen Wasserwert von  $49.7$  Sekunden, das andere bei  $9 \text{ cm}^3$  Füllung einen solchen von  $15.2$  Sekunden. Die Versuchsfehler betragen nicht mehr als  $1\%$ . Wir wiederholten alle Bestimmungen drei bis viermal und nahmen daraus den Mittelwert.

<sup>1</sup> loc.

Zur Messung der Oberflächenspannung benutzten wir anfangs noch das Stalagmometer. Die besondere Natur der vorliegenden Substanzen ließ es jedoch wünschenswert erscheinen, eine andere Methode anzuwenden und wir gingen daher zur Steighöhenmethode über. Das zu untersuchende Flüssigkeitsgemisch befand sich in einem kleinen, 50  $\text{cm}^3$  fassenden Glasgefäß, das vollgefüllt und verschlossen im Thermostaten auf die Temperatur von  $20^\circ$  gebracht wurde. Nach vollendeter Temperatureinstellung wurde die mit einer willkürlichen Einteilung versehene, sorgfältig gereinigte Kapillare eingesenkt, durch Eintauchen benetzt und dann hochgehoben.

Der Wasserwert der Kapillare, in deren Einheiten abgelesen, betrug  $6\cdot94$ . Der Versuchsfehler war etwas größer als  $1\%$ . Alle Bestimmungen wurden drei- bis viermal wiederholt und der Mittelwert errechnet.

Als Versuchsmaterial wurden folgende Stoffe benutzt:

1. Zyklhexanol, beige stellt von der Firma Dr. Ludwig Schön in Wien.
2. *o*-, *m*- und *p*-Methylzyklhexanol, beige stellt von der Firma Riedel A. G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt).
3. Verschiedene leichtflüchtige organische Substanzen, geliefert von den Firmen Merk, Darmstadt, und Kahlbaum, Berlin.

Nach der bei einzelnen Produkten erforderlichen Reinigung zeigten sie die Konstanten:

Substanz	$Kp$	$D_{18}$
Zyklhexanol	..... $160^\circ$	0·950
<i>o</i> -Methylzyklhexanol.	... 165	0·930
<i>m</i> -Methylzyklhexanol	172·5	0·918
<i>p</i> -Methylzyklhexanol.	173	0·919
Methylalkohol.	66	0·793
Aceton ..	56	0·795
Essigsäureäthylester	75	0·902
Benzol	80	0·878
Chloroform	61·5	1·478

Sämtliche Produkte waren demach genügend rein, um für die beabsichtigten Untersuchungen verwendet werden zu können.

A. Die Dampfdruckmessungen wurden in der beschriebenen Weise durchgeführt und ergaben Resultate, die in den nachstehenden Tabellen zusammengefaßt sind.

Tabelle 1.

Zyklohexanol — Benzol

	$p'$	$p$	$\triangle$
0·13	8	18	10
0·25	15	28	13
0·50	25	41	16
0·75	32	49	17
1·00	37	56	19
1·50	45	63	18
2·00	50	67	17
3·00	56	71	15
4·00	60		12
$\infty$			

Tabelle 2.

*o*-Methylzyklohexanol — Benzol

	$p'$	$p$	$\triangle$
0·25	15	30	15
0·50		44	19
0·75	32		20
1·00	37	58	21
1·50	45	64	19
2·00	50	68	18
2·50	53	70	17
3·00	56	71	15
4·00	60		12
$\infty$			

Tabelle 3.

*m*-Methylzyklohexanol — Benzol

	$p'$	$p$	$\triangle$
0·25	15	31	16
0·50	25	46	21
0·75	32·0	54·8	22·8
1·00	37	60	23
1·50	45	67	
2·00	50	71	21
3·00	56	74	18
4·00	60		15
$\infty$			

Tabelle 4.

*p*-Methylzyklohexanol — Benzol

	$c$	$p'$	$p$	$\triangle$
0·25	15	32	17	
0·50		48	23	
0·75	32	57	25	
1·00	37	63	26	
1·50	45	69	24	
2·00	50			
3·00	56			19
4·00	60			15
$\infty$				

Tabelle 5.

Zyklohexanol — Essigsäureäthylester

	$p'$	$p$	$\triangle$
0·25	15	27	12
0·50	24	38	14
0·75	31·2	44·8	13·6
1·00	36	49	13
1·50	44	54	10
2·00	49	57	8
3·00		60	
4·00	58	62	4
$\infty$		73	

Tabelle 6.

Zyklohexanol — Aceton

	$p'$	$p$	$\triangle$
0·25	36	69	33
0·50	60	101	41
0·75		122	45
1·00	90	136	46
1·50	108	151	43
3·00	135	165	30
5·18	151	168	17
$\infty$		180	

Tabelle 7.

Zyklohexanol—Methylalcohol

	$p'$	$p$	$\Delta$
0·50	32	41	9
0·75	41	51	10
1·00	48	59	11
1·50	58	68	10
2·00	64	74	10
3·00	72	81	9
4·00	77	85	8
$\infty$		96	

Tabelle 8.

Zyklohexanol—Chloroform

	$p'$	$p$	$\Delta$
0·50	54	54	0
0·74	68	74	6
0·99	80	92	12
1·48	96	111	15
2·01	107	123	16
2·50	115	133	18
3·00	120	140	20
4·02	128	145	17
$\infty$		160	

In den Tabellen bedeuten:

$c$  = molare Konzentration, d. h. Anzahl der Mole des flüchtigen Stoffes pro Mol des hydrierten Phenols;

$p'$  = nach der Formel von Raoult-van't Hoff errechneter hypothetischer Partialdruck in *mm* Hg;

$p$  = experimentell ermittelter Partialdampfdruck in *mm* Hg;

$\Delta = p - p'$

Der hypothetische Partialdampfdruck  $p'$  wurde nach der Formel

$$p' = P_{20} \frac{c}{c+1}$$

berechnet, worin  $P_{20}$  den Dampfdruck des reinen flüchtigen Stoffes bei 20° bedeutet. Für  $P_{20}$  wurden der Rechnung folgende Werte zugrunde gelegt:

Methylalkohol	96·0 <i>mm</i> Hg (W. Ramsay und S. Young <sup>1</sup> )
Aceton	179·6 <i>mm</i> Hg (V. Regnault <sup>2</sup> )
Essigsäureäthylester	72·8 <i>mm</i> Hg (S. Young und G. L. Thomas <sup>3</sup> )
Benzol	74·7 <i>mm</i> Hg (S. Young <sup>4</sup> )
Chloroform	160·5 <i>mm</i> Hg (V. Regnault <sup>5</sup> )

Die Dampfdrucke der reinen Zyklohexanole wurden nach der Strömungsmethode von uns selbst bestimmt und betragen bei 20°:

<sup>1</sup> Phil. Trans. 178 A, 313 (1887).

Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

<sup>3</sup> J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).

<sup>4</sup> J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).

<sup>5</sup> Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

Zyklohexanol	0.42 <i>mm</i> Hg
<i>o</i> -Methylzyklohexanol	0.64 <i>mm</i> Hg
<i>m</i> -Methylzyklohexanol	0.28 <i>mm</i> Hg
<i>p</i> -Methylzyklohexanol	0.36 <i>mm</i> Hg

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß man den Partialdruck der schwerflüchtigen Komponente in den Gemischen ohne großen Fehler vernachlässigen kann.

In den Tabellen sind die errechneten und die gemessenen Partialdampfdrucke auf ganze Zahlen abgerundet, da die erste Dezimale wegen des Versuchsfehlers nicht mehr ganz sicher ist.

Wie ersichtlich, geben alle untersuchten leichtflüchtigen Stoffe mit den Zyklohexanolen Partialdampfdrucke, welche größer sind als die hypothetischen Drucke. Die Abweichungen der Dampfdruckkurve sind positiv, die Nebenvalenzbetätigung, die bei den Phenolen so ausgeprägt zu beobachten war, ist also bei ihren Hydrierungsprodukten verschwunden. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß der Benzolkern an der Äußerung der Nebenvalenzkräfte bei den Phenolen beteiligt ist, sei es nun direkt dadurch, daß von allen oder einzelnen Kohlenstoffatomen Partialvalenzen ausgehen, oder sei es, daß er die Bindungsart des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe beeinflußt und dieses Sauerstoffatom befähigt, Nebenvalenzen geltend zu machen.

Bei der Auflösung der untersuchten flüchtigen Stoffe in den Zyklohexanolen tritt offenbar eine Verminderung der Anziehung zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes untereinander ein und infolgedessen steigt der Dampfdruck. Verfolgt man nun die Dampfdruckzunahme, die Differenz zwischen dem hypothetischen Wert und dem gemessenen, so bemerkt man, daß diese Differenz durch ein Maximum geht, welches einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis entspricht. Es scheint also, daß ein bestimmtes Molverhältnis die Molekülanziehung am meisten beeinflußt. Dieses Verhältnis liegt in der Mehrzahl der Fälle bei 1:1, nur beim Essigsäureäthylester liegt es bei 1:2 Zyklohexanol:Essigsäureäthylester. Bei Chloroform treten verwinkelte Beziehungen auf, die sich noch nicht klar übersehen lassen und vielleicht auf das Vorhandensein zweier ausgezeichnete Punkte, bei dem Molverhältnis 1:1 und 1:3 hinweisen.

Wenn man die Dampfdruckdifferenzkurven der binären Systeme mit Benzol verfolgt, so erhält man für  $\Delta_{\max}$  die nachstehende Reihe:

Zyklohexanol	19	<i>m</i> -Methylzyklohexanol	23
<i>o</i> -Methylzyklohexanol	21	<i>p</i> -Methylzyklohexanol <sup>1)</sup>	26

Die aufspaltende Kraft gegenüber Benzol steigt also mit dem Eintritt einer Methylgruppe in den Zyklohexanring an und wächst bei den drei isomeren Methylzyklohexanolen von der *o*- über die *m*- zur *p*-Stellung. Es ist dies die umgekehrte Reihenfolge, mit welcher die Phenole ihre Nebenvalenzen betätigen.

B. Die innere Reibung wurde in der eingangs geschilderten Weise bei 20° gemessen und mit jenen Werten verglichen, welche sich aus der Mischungsregel ergeben würden:

$$\eta = \frac{\eta_1 v_1 + \eta_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

Die Resultate sind nachstehend wiedergegeben:

Tabelle 9.

Zyklohexanol—Methylalkohol

c	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		14·5
0·50	12·3	5·2
0·75	11·4	3·6
1·00	10·7	2·9
1·50	9·4	2·3
2·00	8·5	1·7
3·00	7·1	1·3
4·00	6·1	1·2
$\infty$		0·61

Tabelle 10.

Zyklohexanol—Aceton

c	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		14·5
0·25	12·4	4·2
0·50	10·9	2·3
0·75	9·7	1·6
1·00	8·7	1·3
1·50	2·3	0·82
3·00	5·0	0·68
5·18	3·4	0·61
$\infty$		0·37

Tabelle 11.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester

c	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		14·5
0·25	11·8	3·7
0·50	10·0	2·0
0·75	8·7	1·4
1·00	7·7	1·2
1·50	6·3	0·95
2·00	5·4	0·80
3·00	4·2	0·76
4·00	3·5	0·72
$\infty$		0·48

Tabelle 12.

Zyklohexanol—Benzol

c	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		14·5
0·25	12·1	5·2
0·50	10·4	2·9
0·75	9·1	2·1
1·00	8·2	1·7
1·50	6·8	1·3
2·00	5·8	1·1
3·00	4·6	0·96
4·00	3·8	0·86
$\infty$		0·64

Tabelle 13.

Zyklohexanol—Chloroform

c	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		14·5
0·50	10·7	3·6
0·74	9·4	2·4
0·99	8·5	1·9
1·48	6·1	1·3
2·01	7·1	1·2
2·50	5·4	1·16
3·00	4·8	1·13
4·02	4·0	1·10
$\infty$		0·58

Tabelle 14.

o-Methylzyklohexanol—Benzol

c	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		21·7
0·50	16·1	3·2
1·00	12·9	1·8
1·50	10·8	1·5
2·00	9·3	1·3
3·00	7·3	1·1
4·00	6·1	1·0
$\infty$		0·64

Tabelle 15.

*m*-Methylzyklohexanol—Benzol

	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		22·8
0·50	16·9	4·2
1·00	13·5	2·1
1·50	11·3	1·6
2·00	9·7	1·5
3·00	7·7	1·2
4·00	6·4	1·1
$\infty$		0·64

Tabelle 16.

*p*-Methylzyklohexanol—Benzol

	$\eta_{\text{ber.}}$	$\eta_{\text{gef.}}$
0·00		30·4
0·50	22·6	5·3
1·00	18·0	2·4
1·50	15·0	1·8
2·00	12·9	1·6
3·00	10·1	1·4
4·00	8·3	1·3
$\infty$		0·64

In den Tabellen bedeuten :

$c$  = molare Konzentration ;

$\eta_{\text{ber.}}$  = relative innere Reibung, nach der Mischungsregel berechnet;

$\eta_{\text{gef.}}$  = gemessene relative innere Reibung, bezogen auf Wasser bei 20°

Die Zahlenwerte der Tabellen wurden mit Rücksicht auf den Versuchsfehler auf eine Dezimale abgerundet. Nur dort, wo auch die zweite Dezimale verlässlich ist, erscheint sie wiedergegeben. Erstmalig bestimmt wurden die relativen inneren Reibungen in bezug auf Wasser ( $\eta_{20}$ ) für:

Zyklohexanol	14·5
<i>o</i> -Methylzyklohexanol	21·7
<i>m</i> -Methylzyklohexanol	22·8
<i>p</i> -Methylzyklohexanol	30·4

Für die verwendeten flüchtigen Stoffe ergab sich  $\eta_{20}$  zu:

Benzol	0·64
Methylalkohol	0·61
Chloroform	0·58
Essigsäureäthylester	0·48
Aceton	0·37

Die Kurven der inneren Reibung der untersuchten Gemische sind stark negativ in bezug auf die hypothetische Kurve nach der Mischungsregel. Dieses Ergebnis bestätigt die Resultate der Dampfdruckmessungen. Wenn durch Mischung der beiden Komponenten eine Herabsetzung der Anziehung zwischen den Molekülen stattfindet, muß auch die innere Reibung sinken. Dieser Parallelismus läßt sich ganz deutlich verfolgen. Greift man z. B. die Zyklohexanol-dampfdruckkurven und die Zyklohexanolviskositätskurven heraus, so erkennt man, daß bei ersteren die größte Dampfdruckerhöhung im System mit Aceton auftritt, die geringste in dem mit Methylalkohol. Entsprechend wird die innere Reibung am stärksten er-

niedrigt im System mit Aceton, am geringsten in dem mit Methylalkohol. Die folgende Gegenüberstellung von  $\Delta_{\max}$  einerseits und  $\eta_1$  für die gleiche molare Konzentration  $c = 1$  andererseits zeigt dies deutlich:

Substanz	$\Delta_{\max}$	$\eta$
Methylalkohol	11	2·9
Chloroform	12	1·9
Benzol.	19	1·7
Aceton.	46	1·3

C. Die Oberflächenspannung eines Gemisches läßt sich aus der der Komponenten nach der von W. H. Whatmough<sup>1</sup> angegebenen Formel rechnen:

$$\sigma = \frac{\sigma_1 v_1 + \sigma_2 v_2}{v_1 + v_2} \cdot R$$

worin  $R$  der Kontraktionsfaktor ist. Diese Formel ist im nachstehenden benutzt worden, zu welchem Zweck für jedes Gemisch die Dichte bestimmt wurde. Die in den Tabellen enthaltenen Werte sind auf Wasser bezogen.

Tabelle 17.

Zyklohexanol—Methylalkohol

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·474
0·50	0·448	0·439
0·75	0·438	0·425
1·00	0·429	0·415
1·50	0·415	0·399
2·00	0·404	0·385
3·00	0·388	0·366
4·00	0·376	0·353
$\infty$		0·312

Tabelle 18.

Zyklohexanol—Aceton

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·474
0·25	0·450	0·436
0·50	0·433	0·416
0·75	0·419	0·401
1·00	0·403	0·388
1·50	0·392	0·369
3·00	0·365	0·351
5·18	0·348	0·346
$\infty$		0·313

Tabelle 19.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·474
0·25	0·445	0·412
0·50	0·425	0·390
0·75	0·411	0·378
1·00	0·400	0·369
1·50	0·385	0·357
2·00	0·375	0·352
3·00	0·361	0·349
4·00	0·353	0·347
$\infty$		0·321

Tabelle 20.

Zyklohexanol—Benzol

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·474
0·25	0·460	0·445
0·50	0·451	0·433
0·75	0·444	0·431
1·00	0·439	0·432
1·50	0·431	0·415
2·00	0·425	0·410
3·00	0·418	0·405
4·00	0·414	0·403
$\infty$		0·396

<sup>1</sup> Z. phys. Ch. 39, 129 (1902).

Tabelle 21.

*o*-Methylzyklohexanol—Benzol

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·430
0·50	0·421	0·406
0·75	0·418	0·403
1·00	0·416	0·404
1·50	0·412	0·398
2·00	0·410	0·397
3·00	0·407	0·397
4·00	0·405	0·397
$\infty$		0·396

Tabelle 22.

Zyklohexanol—Chloroform

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·474
0·50	0·444	0·439
0·74	0·434	0·424
0·99	0·427	0·414
1·48	0·416	0·404
2·01	0·408	0·399
2·50	0·402	0·396
3·00	0·398	0·394
4·02	0·392	0·391
$\infty$		0·365

Tabelle 23.

*p*-Methylzyklohexanol—Benzol

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·420
0·50	0·414	0·406
0·75	0·412	0·404
1·00	0·410	0·406
1·50	0·408	0·400
2·00	0·406	0·399
3·00	0·404	0·398
4·00	0·402	0·397
$\infty$		0·396

Tabelle 24.

*m*-Methylzyklohexanol—Benzol

	$\sigma'$ ber.	$\sigma'$ gef.
0·00		0·407
0·50	0·404	0·399
0·75	0·403	0·398
0·99	0·402	0·398
1·50	0·401	0·397
2·00	0·401	0·397
3·00	0·400	0·397
4·00	0·399	0·397
$\infty$		0·396

In den Tabellen bedeuten:

 $c$  = molare Konzentration; $\sigma'_{\text{ber.}}$  = relative Oberflächenspannung bei 20° in bezug auf Wasser berechnet nach Whatmough; $\sigma'_{\text{gef.}}$  = gemessene relative Oberflächenspannung.

Der absolute Wert der Oberflächenspannung des Wassers wurde nach der Steighöhenmethode bei 18°

von P. Volkmann<sup>1)</sup>J. Domke<sup>2)</sup>R. P. Worley<sup>3)</sup>und W. O. Harkins und F. E. Brown<sup>4)</sup>

zu 73·1 dyn/cm

73

72·7

73·1

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 66, 164 (1898).<sup>2)</sup> Wiss. Abh. Norm.-Eich.-Komm. 38 (1902).<sup>3)</sup> J. Chem. Soc. 105, 226 (1914).<sup>4)</sup> J. Am. Chem. Soc. 41, 499 (1919).

gemessen. Das Mittel daraus ist  $73 \cdot 0$ . F. Freundlich<sup>1</sup> gibt nun für die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temperatur die Formel:

$$\sigma_t = \sigma_0 [1 - \gamma (t - t_0)]$$

und P. Volkmann<sup>2</sup> und C. Forch<sup>3</sup> ermittelten  $\gamma$  zu  $0 \cdot 002$ . Daraus folgt für  $\sigma_{20}$  der Wert  $72 \cdot 7 \text{ dyn/cm}$ . Legt man diesen Wert der Rechnung zugrunde, so erhält man für die absoluten Oberflächenspannungen bei  $20^\circ$  nach unseren Messungen folgende Zahlen ( $\sigma_{20}$ ):

Zyklohexanol	34·5 dyn/cm
<i>o</i> -Methylzyklohexanol	31·3
<i>p</i> -Methylzyklohexanol	30·5
<i>m</i> -Methylzyklohexanol	29·6
Methylalkohol	22·7
Aceton	22·8
Essigsäureäthylester	23·3
Benzol	28·8
Chloroform	26·5

Die gefundenen Oberflächenspannungskurven sind sämtlich stark negativ, d. h. die gemessene Oberflächenspannung ist erheblich geringer als die errechnete. Da die Oberflächenspannung mit dem Binnendruck, beziehungsweise der molekularen Anziehung zusammenhängt, kann man auch darin eine Bestätigung der bei den Dampfdruckmessungen gegebenen Erklärung sehen.

Die Oberflächenspannungskurven der Systeme mit Benzol zeigen sämtlich einen ausgezeichneten Punkt beim stöchiometrischen Verhältnis 1 1, korrespondierend mit dem Wert von  $\Delta_{\max}$  bei den entsprechenden Dampfdruckkurven.

<sup>1</sup> Kapillarchemie, Leipzig, 1922.

<sup>2</sup> Wied. Ann. 56, 483 (1895).

<sup>3</sup> Ann. Phys. (4), 17, 749 (1905).

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://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, Schuster Fritz

Artikel/Article: [Über die Molekülverbindungen der Phenole. III. Das Verhalten binärer Systeme mit hydrierten Phenolen. 413-424](#)