

Über die Molekülverbindungen der Phenole

IV. Das Verhalten der binären Systeme mit Phenol und Phenoläthern

Von

G. Weißenberger, F. Schuster und K. Schuler

Aus dem II. chemischen Institut der Universität in Wien.

Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1924.

Die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen¹ an den Kresolen und am Zyklohexanol regten dazu an, auch die binären Systeme mit Phenol und dessen Äthern in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Nach den aufgefundenen Beziehungen war zu schließen, daß die sauerstoffhaltigen Komponenten mit Phenol wieder die bekannten Dampfdruckerniedrigungen ergeben würden, während bei den Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen Dampfdruckerhöhungen zu erwarten waren.

Die Arbeitsmethode, die wir bisher mit Erfolg verwendet hatten, wurde unverändert beibehalten, die Arbeitstemperatur betrug 15° C. Wir bedienten uns zur Messung des Gasvolumens eines mit Einteilung versehenen Gasaspirators, der die Ablesung kleiner Volumina mit hinreichender Genauigkeit gestattete. Zur Messung der Oberflächenspannung wurde die Steighöhenmethode herangezogen.

Die verwendeten Präparate stammten von Kahlbaum und Merck. Sie wurden in der üblichen Weise so lange der Reinigung

Tabelle 1.

Phenol—Methylalkohol

	<i>p</i> _{ber.}	<i>p</i> _{gef.}	△
0·30	16	8·5	
0·50	24	14	10
0·75	31	22	9
1·00	36	28	8
1·50	43	37	— 6
2·00	48	44	— 4
2·50	51	40	— 2

Tabelle 2.

Phenol—Äthylalkohol

	<i>p</i> _{ber.}	<i>p</i> _{gef.}	△
0·51	11	6·1	—4·9
0·78	14	9·4	—4·6
1·03	17	13	—4
1·56	20	16	—4
2·00	22	19	—3
3·10	25	24	—1

unterworfen, bis ihre Prüfung ergab, daß sie zur Vornahme der Messungen in allen ihren physikalischen Konstanten geeignet waren. Die Resultate der Messungen sind in den vor- und nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 3.

Phenol—Aceton

	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$	Δ
0·25	29	8	21
0·50	48	15	—33
0·61	54	22	—32
0·82	64	33	—31
0·98	70	43	—27
1·20	77	54	—23
1·51	85	68	—17
2·00	95	85	—10

Tabelle 4.

Phenol—Äthyläther

	$p_{\text{ber.}}$	$p_{\text{gef.}}$	Δ
0·35	92	26	—66
0·50	121	51	—70
0·64	139	74	—65
0·77	154	93	—61
1·00	179	131	—48
1·48	211	189	—22

Die in den vorstehenden vier Tabellen wiedergegebenen Resultate sind von besonderer Wichtigkeit. Schmidlin und Lang¹ haben durch Auflösung von trockenem, pulverisiertem Phenol in Aceton und darauffolgende Abkühlung eine Molekülverbindung erhalten, die in langen Nadeln kristallisierte und deren Zusammensetzung zu $(2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot (\text{CH}_3\text{COCH}_3)$ ermittelt werden konnte. Mit Hilfe der thermischen Analyse des binären Systems Phenol-Aceton konnten sie nachweisen, daß diese Verbindung die einzige ist, welche die beiden Komponenten eingehen. Wie Tabelle 3 zeigt, haben wir den charakteristischen Punkt der Dampfdruckkurve des gleichen Systems (Δ_{max}) bei $c = 0\cdot5$ gefunden, d. h. an der Stelle, welche der Zusammensetzung der Molekülverbindung entspricht. Dieser Punkt ist sehr scharf ausgeprägt. Es ist wohl bekannt, daß der Ort von Δ_{max} nicht streng mit dem Ort der Verbindung zusammentreffen muß, daß also Verschiebungen eintreten können. Man darf daher aus der Lage des Δ_{max} nicht ohne weiteres auf die Molekülverbindung schließen. Wir haben auch bisher immer nur davon gesprochen, daß unsere Ergebnisse das Bestehen einer Molekülverbindung wahrscheinlich machen. Auf Grund der Darstellung der Molekülverbindung gewinnen aber unsere Resultate eine andere Bedeutung. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Lage des Δ_{max} beim System Phenol-Aceton den Ort der Molekülverbindung angibt und damit stimmen auch alle anderen Ergebnisse überein. Bei der gleichen Konzentration weist das System z. B. die größte Dichte auf. Nun zeigt aber eine ganze Gruppe von Systemen genau das gleiche Verhalten und wir müssen aus Analogiegründen schließen, daß auch dort Molekülverbindungen vorliegen, wo wir ihre Gegenwart bisher nur als wahrscheinlich bezeichnet haben.

¹ Ber. 43, 2806 (1910); 45, 901 (1912).

Wir sind nunmehr auch in die Lage versetzt, die Formeln dieser Verbindungen anzugeben. Sie folgen alle einem einheitlichen Typus, der offenbar in der Konstitution begründet ist und bestehen stets aus zwei Molekülen des Phenols und einem Molekül der zweiten Komponente, wobei wir bisher nur bei solchen Systemen die Anzeichen von Molekülverbindungen aufgefunden haben, welche als zweite Komponente einen Alkohol, ein Keton oder einen Äther enthalten.

Wir können also als nachgewiesen betrachten: Die Molekülverbindungen des angegebenen Typus zwischen Phenol und den drei isomeren Kresolen einerseits und den Alkoholen, Ketonen und Äthern anderseits.

Über das Bindungsverhältnis in diesen Molekularverbindungen läßt sich sehr wenig aussagen. Pfeiffer und andere Autoren nehmen an, daß der Wasserstoff des Phenols koordinativ an den Sauerstoff der anderen Komponente gebunden ist. Dies kann zutreffen, doch muß nach Ersatz des Wasserstoffs durch einen Alkylrest ein anderes Nebervalenzzentrum wirksam werden, wie wir an den Phenoläthern gefunden haben.

Es ist nun interessant, die relative Stärke der Nebervalenzkräfte zu vergleichen, soweit sie sich in den Werten für Δ_{\max} ausdrücken. Von den drei sauerstoffhaltigen Körperklassen zeigen die Äther die kräftigsten Dampfdruckerniedrigungen, dann folgen die Ketone und schließlich die Alkohole. Die Dampfdruckerniedrigung bei den binären Systemen sind folgende:

	Äthylalkohol	Aceton	Äther	Anmerkung
Phenol	4·9	33	70	$t = 15^\circ$
<i>m</i> -Kresol	3·6	31	69	$t = 18^\circ$
<i>p</i> -Kresol.	4·8	34	74	$t = 18^\circ$
<i>o</i> -Kresol	5·5	35	78	$t = 18^\circ$

Wie ersichtlich, schwanken die Werte von Δ_{\max} bei den verwandten Systemen nur wenig. Immerhin kann man sagen, daß der Eintritt einer Methylgruppe in Metastellung die gegenseitige Einwirkung etwas abschwächt, die Parastellung der Methylgruppe erhöht die Wirkung und ebenso wird sie von einer Methylgruppe in der Orthostellung vermehrt. Die Orthostellung wirkt am stärksten.

Es scheint, daß innerhalb einer Reihe selbst wieder beträchtliche Unterschiede bestehen. Aus den Tabellen entnehmen wir folgendes Beispiel (Δ_{\max} bei 15°):

	Methylalkohol	Äthylalkohol
Phenol	11	4·9

Die Dampfdruckerniedrigung äußert sich beim Methylalkohol doppelt so stark als bei dem nächsten Homologen. Danach wäre zu schließen, daß beim Ansteigen in einer homologen Reihe die Wirkung rasch abfällt.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Dampfdruckwerte bei den Systemen mit Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.

Tabelle 5.

Phenol—Benzol

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·75	25	43	+18
1·00	29	49	+20
1·51	35	52	+17
2·00	39	54	+15
2·52	42	55	+13

Tabelle 6.

Phenol—Toluol

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·74	7·1	12	+ 4·9
1·00	8·4	14	+ 5·6
1·55	10	15	+ 5
2·00	11	16	+ 5
3·00	13	16	+ 3

Tabelle 7.

Phenol—Chloroform

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·55	46	57	+11
0·77	56	67	+11
1·00	64	73	+ 9
1·33	73	77	+ 4
1·55	78	80	+ 2
2·00	86	87	+ 1

Tabelle 8.

Phenol—Tetrachlorkohlenstoff

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·74	31	55	+24
1·02	36	61	+25
1·49	43	65	+22
1·95	47	67	+20
2·49	51	67	+16
3·00	54	68	+14

Tabelle 9.

Phenol—Schwefelkohlenstoff

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·75	105	195	+90
1·02	122	216	+94
1·25	136	224	+88
1·50	146	224	+78
2·00	163	226	+63
2·50	174	226	+52
3·00	183	227	+44

Ebenso wie bei den Kresolen erhalten wir auch beim Phenol mit den Kohlenwasserstoffen durchwegs positive Kurven von demselben Typus. Δ_{\max} liegt hier immer beim Molverhältnis 1:1, mit alleiniger Ausnahme der Systeme, in denen eine Komponente das Chloroform ist. Diese Verbindung hat ein besonders starkes Nebenvalenzfeld, das gewisse Ausnahmen mit sich bringt, worüber wir weiter unten noch sprechen werden.

Es ist noch nicht klar, ob die Wirkung der Phenole und der Kohlenwasserstoffe aufeinander bloß die einer Abstoßung ist oder ob die Dampfdruckerhöhung die Resultierende aus verschiedenen, einander überlagernden Vorgängen darstellt. Wir neigen der ersteren Ansicht zu, da es sonst schwer zu erklären wäre, warum bei allen Systemen dieser Gruppe Δ_{\max} immer bei $c = 1$ liegt. Interessant ist ein Vergleich der relativen Höhe von Δ_{\max} bei den einzelnen Systemen, z. B.:

	Benzol	
Phenol	20	$t = 15^\circ$
<i>m</i> -Kresol	24	$t = 18^\circ$
<i>p</i> -Kresol.	19	$t = 18^\circ$
<i>o</i> -Kresol.	13	$t = 18^\circ$

Man erkennt deutlich den Einfluß der Substitution, der sich im selben Sinne geltend macht, wie oben bei den sauerstoffhaltigen Komponenten. *m*-Kresol wirkt etwas stärker als Phenol, die *p*- und die *o*-Verbindung äußern ihren Einfluß schwächer. Es ist die genau umgekehrte Reihenfolge, in welcher sie bei den Molekülverbindungen auftreten. Die Verhältnisse sind ebenfalls dieselben.

Ebenso wie wir oben bei den Alkoholen gesehen haben, fällt auch bei den Kohlenwasserstoffen die Wirkung in den homologen Reihen rasch ab, z. B.

	Benzol	Toluol	
Phenol	20	5·6	$t = 15^\circ$

Das Verhalten der Phenole scheint also sowohl den sauerstoffhaltigen Substanzen gegenüber als auch gegenüber den Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten von ähnlichen Gesetzmäßigkeiten beeinflusst zu sein. Die Wirkungen sind gleichartig, nur das Vorzeichen ist verschieden.

In der Absicht, einen Beitrag zur Lösung der Frage nach der Bindungsstelle zu bringen, an welcher die Nebenvalenzkräfte bei den Phenolen angreifen, haben wir auch das Anisol im Verhältnis zu verschiedenen Komponenten untersucht. Die Ergebnisse waren:

Tabelle 10.

Anisol-Aceton

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·61	54	70	+16
1·00	71	88	+17
2·00	95	114	+19
2·50	101	121	+20
3·00	106	126	+20
3·50	110	130	+20
4·00	114	132	+18

Tabelle 11.

Anisol—Äthyläther

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·50	118	152	+34
1·00	179	215	+36
1·50	212	250	+38
2·00	236	274	+38
2·50	253	287	+34
3·00	265	289	+24
4·00	283	295	+12

Tabelle 12.

Anisol—Tetrachlorkohlenstoff

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·50	24	30	+6
0·74	31	38	+7
1·02	36	42	+6
1·50	43	49	+6
2·00	48	52	+4
3·00	54	57	+3
4·00		59	+2

Tabelle 13.

Anisol—Schwefelkohlenstoff

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·25	49	80	+31
0·50	81	116	+35
0·75	105	138	+33
1·00	122	153	+31
1·50	146	172	+26
2·00	163	184	+21

Tabelle 14.

Anisol—Chloroform

	<i>p</i> ber.	<i>p</i> gef.	△
0·50	43	34	—9
0·77	56	47	—9
1·00	64	56	—8
1·20	70	62	—8
1·50		70	—7
2·00	86	81	—5
3·00	96	96	—

Während also die Phenole mit den Alkoholen, Ketonen und Äthern Molekülverbindungen des bekannten Typus eingehen, ist die Fähigkeit dazu beim Anisol gänzlich verschwunden. Der Ersatz des Wasserstoffs im Phenol durch eine Methylgruppe hebt seine Nebenvalenzbetätigung gegen die Alkohole, Ketone und Äther auf. Daraus folgt, daß der Wasserstoff an dem Zustandekommen der

Molekülverbindung beteiligt sein muß, was für die Anschauung Pfeiffers spricht.

Es muß aber doch noch eine andere Bindungsstelle in Frage kommen. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß das Anisol sehr kräftigen Komponenten gegenüber, wie z. B. im System mit Chloroform, noch einen Rest von Valenzbetätigung zeigt. Die Dampfdruckkurve des Systems Anisol—Chloroform ist negativ. Hier geht die Nebervalenzwirkung wahrscheinlich vom Sauerstoffatom der Methoxylgruppe aus.

Das Verhalten des Chloroforms in unseren Systemen ist schon früher aufgefallen. Eine ganze Anzahl von Molekülverbindungen, welche Chloroform enthalten, ist lange bekannt. In diesen Verbindungen zeigt das Chloroform eine beträchtliche Bindungsstärke, die keinem anderen Chlorsubstitutionsprodukt des Methans oder seiner Homologen zukommt. Tetrachlorkohlenstoff verhält sich ganz neutral und auch die Chlorderivate des Äthans zeigen keine ähnlichen Eigenschaften. Wir haben das abnormale Verhalten bei allen binären Systemen beobachtet, welche Chloroform als zweite Komponente enthielten und können es nur so erklären, daß wir annehmen, das Chloroform sei besonders befähigt, kleine Beträge von Restaffinitäten wirksam zu verwerten.

Die Molekülverbindung mit Anisol entspricht vollkommen dem bekannten Phenoltypus: $(2 C_6H_5O \cdot CH_3) \cdot (CHCl_3)$. Daß wir hier wieder auf den Phenoltypus stoßen, ist auch ein Anlaß zur Annahme, daß bei Bildung dieser Molekülverbindung dieselben Verhältnisse herrschen wie bei den Phenolen, daß wir also auch bei den Molekülverbindungen der Phenole mit mehreren Bindungsstellen rechnen müssen.¹ Von diesen ist die Valenzbetätigung des Wasserstoffatoms am kräftigsten, die des Sauerstoffatoms tritt in den Phenolen gänzlich zurück. Nach erfolgtem Ersatz des Wasserstoffatoms, durch die Methylgruppe müssen sich aber die Verhältnisse verschieben, denn Chloroform geht mit unsubstituierten Phenolen keine Molekülverbindung ein. Erst wenn das Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt ist, werden die Beziehungen zwischen den beiden Verbindungen geweckt. Umgekehrt bilden die Äther, Ketone und Alkohole wohl mit den unsubstituierten Phenolen die bekannten Komplexe, nicht aber mit dem Anisol. Es scheint daraus zu folgen, daß für das Chloroform das Kraftfeld des Sauerstoffs, für die anderen Verbindungsklassen das Kraftfeld am Wasserstoff maßgebend ist. In den Phenolen selbst überwiegt das Kraftfeld am Wasserstoff und die Nebervalenzbetätigung des Sauerstoffs ist gering. Nach Ersatz des Wasserstoffs wird jedoch das Kraftfeld des Sauerstoffs stärker und kann sich selbständig betätigen.

Wir haben auch die Oberflächenspannungen und die innere Reibung unserer Systeme in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration

¹ Vgl. Ztschr. f. u. allg. Chem. 137, 275 (1924).

untersucht. Die Resultate sind nachstehend zusammengefaßt. Die Versuchstemperatur betrug überall 15°

Tabelle 15.

Phenol—Methylalkohol

	σ
0·40	0·576
0·51	0·578
0·75	0·557
1·00	0·541
1·50	0·513
2·00	0·500

Tabelle 16.

Phenol—Äthylalkohol

	σ
0·38	0·449
0·52	0·447
0·78	0·441
1·16	0·431
1·55	0·427
2·01	0·422
3·14	0·414

Tabelle 17.

Phenol—Aceton

	σ
0·30	0·466
0·50	0·451
0·98	0·430
1·51	0·416
2·01	0·401
2·95	0·380

Tabelle 18.

Phenol—Äthyläther

	σ
0·35	0·416
0·52	0·409
0·75	0·392
1·02	0·372
1·48	0·349
2·00	0·333

Tabelle 19.

Phenol—Benzol

	σ
0·50	0·440
1·00	0·428
1·51	0·412
2·00	0·410
2·50	0·408
3·00	0·400

Tabelle 20.

Phenol—Toluol

	σ
0·75	0·410
1·00	0·405
1·50	0·401
2·00	0·400
3·00	0·400

Tabelle 21.

Phenol—Chloroform

	σ
0·55	0·347
0·77	0·328
1·00	0·311
1·55	0·287
2·03	0·278
2·50	0·270
3·00	0·263

Tabelle 22.

Phenol—Tetrachlorkohlenstoff

	σ
0·74	0·300
1·02	0·284
1·49	0·271
1·95	0·264
2·49	0·257
2·98	0·250

Tabelle 23.
Phenol—Schwefelkohlenstoff

	σ
0·75	0·413
1·02	0·401
1·25	0·391
1·50	0·383
2·00	0·376
3·00	0·373

Tabelle 24.
Anisol—Aceton

	σ
0·50	0·497
0·75	0·476
1·00	0·465
1·50	0·443
2·00	0·431
2·50	0·423
3·00	0·416
3·50	0·412
4·00	0·407

Tabelle 25.
Anisol—Äthyläther

	σ
0·50	0·455
0·75	0·408
1·05	0·384
1·53	0·363
2·05	0·344
2·50	0·337
3·06	0·332
4·18	0·324

Tabelle 26.
Anisol—Chloroform

	σ
0·51	0·525
1·02	0·520
1·50	0·518
2·04	0·516
2·50	0·515
3·00	0·514

Tabelle 27
Anisol—Tetrachlorkohlenstoff

	σ
0·50	0·522
0·75	0·520
1·01	0·520
1·52	0·519
2·03	0·518
3·05	0·518

Tabelle 28.
Anisol—Schwefelkohlenstoff

	σ
0·25	0·536
0·50	0·532
1·00	0·530
1·50	0·530
2·00	0·530

Von allen diesen Kurven weist nur die des Systems Phenol—Methylalkohol einen charakteristischen Punkt bei $c = 0\cdot5$ auf, also bei jener Konzentration, die der Zusammensetzung der Molekülverbindung entspricht. In diesem Punkt erreicht die Oberflächenspannung ein Maximum, das sich in einer scharfen Spitze ausdrückt. Beiderseits der Spitze fällt die Oberflächenspannung steil ab. Man kann dieses Verhalten leicht durch die Gegenwart einer neuen Molekülart, jener der Molekülverbindung, erklären. Alle übrigen Kurven weisen keine unmittelbaren Anzeichen eines unregelmäßigen Verlaufes auf. Die vielfachen Unterschiede in ihrer Lage sind wohl

auch durch Konstitutionseigentümlichkeiten hervorgerufen, können aber gegenwärtig noch nicht klar übersehen werden.

Die innere Reibung der untersuchten Systeme enthält die nachstehende Tabellenreihe.

Tabelle 29.

Phenol—Methylalkohol

<i>c</i>	η
0·40	5·15
0·51	4·46
0·75	3·27
1·00	2·74
1·50	2·06
2·00	1·66

Tabelle 30.

Phenol—Äthylalkohol

<i>c</i>	η
0·31	6·21
0·51	4·10
0·77	3·25
1·14	2·52
1·50	2·12
2·00	1·82
3·40	1

Tabelle 31.

Phenol—Aceton

<i>c</i>	η
0·37	2·90
0·61	1·90
0·98	1·30
1·51	0·93
2·00	0·76
2·50	0·66
3·00	0·61

Tabelle 32.

Phenol—Äthyläther

<i>c</i>	η
0·35	4·01
0·52	2·69
0·64	2·14
1·02	1·33
1·48	0·87
2·00	0·64

Tabelle 33.

Phenol—Benzol

<i>c</i>	η
0·50	2·66
1·01	1·60
0·75	1·97
1·51	1·24
2·02	1·08
2·52	0·97
3·03	0·91

Tabelle 34.

Phenol—Toluol

<i>c</i>	η
0·74	2·08
1·55	1·19
1·02	1·60
2·07	1·01
2·59	0·92
3·11	0·90

Tabelle 35.

Phenol—Chloroform

<i>c</i>	η
0·55	3·10
1·00	1·94
0·77	2·32
1·55	1·41
2·03	1·17
3·04	0·96

Tabelle 36.

Phenol—Tetrachlorkohlenstoff

<i>c</i>	η
0·74	3·65
1·02	2·91
1·49	2·24
1·95	1·99
2·49	1·69
2·98	1·56

Tabelle 37.

Phenol—Schwefelkohlenstoff

	η
0·75	2·07
1·00	1·51
1·15	1·28
1·50	1·12
2·00	0·91
3·00	0·79

Tabelle 38.

Anisol—Aceton

	η
0·50	0·720
0·75	0·663
1·00	0·634
1·50	0·580
2·07	0·536
2·50	0·506
3·07	0·482

Tabelle 39.

Anisol—Äthyläther

	η
0·50	0·635
0·75	0·516
1·05	0·512
1·53	0·456
2·05	0·426
2·50	0·415
3·06	0·409

Tabelle 40.

Anisol—Chloroform

	η
0·40	0·910
0·51	0·891
1·02	0·832
1·50	0·791
2·04	0·758
3·00	0·732

Tabelle 41.

Anisol—Tetrachlorkohlenstoff

	η
0·50	0·980
0·75	0·971
1·01	0·964
1·50	0·953
2·03	0·945
3·05	0·934

Tabelle 42.

Anisol—Schwefelkohlenstoff

	η
0·25	0·820
0·50	0·727
1·00	0·635
1·50	0·597
2·00	0·583
3·00	0·553

Sämtliche Kurven der inneren Reibung sind negativ. Im einzelnen zeigen sie große Unterschiede, die auf Konstitutionseinflüsse zurückgeführt werden können. Es ist jedoch nicht möglich, aus ihrem Verlauf Anhaltspunkte für das Bestehen der Molekülverbindungen abzuleiten.

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, Schuster Fritz, Schuler K.

Artikel/Article: [Über die Molekülverbindungen der Phenole. IV. Das Verhalten der binären Systeme mit Phenol und Phenoläthern. 425-435](#)