

Werk

Titel: Anwers, K.: Ueber das kryoskopische Verhalten substituierter Phenole in Naphtalin

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0213

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtbereiche der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung
der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

herausgegeben von

Dr. W. Sklarek.

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 28. März 1896.

Nr. 13.

K. Anwers: Ueber kryoskopische Molecular-
gewichtbestimmungen in Benzol. (Zeit-
schrift für physikalische Chemie. 1894, Bd. XII, S. 689.)

Derselbe: Zur Frage der Constitutionsbestim-
mung auf kryoskopischem Wege. (Ebenda.
1895, Bd. XV, S. 33.)

Derselbe: Ueber das kryoskopische Verhalten
substituierter Phenole in Naphtalin. (Ebenda.
1895, Bd. XVIII, S. 595.)

Seitdem durch die Arbeiten der Herren Raoult und Beckmann die Bestimmung des Moleculargewichts einer organischen Substanz mit Hilfe der Gefrierpunktmethode eine leicht ausführbare Operation geworden ist, hat man sich dieses Hilfsmittels in den chemischen Laboratorien in immer steigendem Maasse bedient, um die Moleculargrösse neu entdeckter oder noch nicht genügend erforschter Verbindungen festzustellen. Hat sich im allgemeinen bei diesen zahlreichen Anwendungen die Vortrefflichkeit der Methode glänzend bewährt, so hat sich doch andererseits bald herausgestellt, dass sie in gewissen Fällen versagt, d. h. zu unrichtigen Werthen für das Moleculargewicht der betreffenden Substanzen führt.

Eine eingehendere Erforschung dieser Verhältnisse hat gezeigt, dass, von vereinzelt Fällen abgesehen, diese zunächst anscheinend regellosen Ausnahmen in bestimmter Weise sowohl durch die Natur der Lösungsmittel wie durch die Constitution der gelösten Substanz bedingt werden. Man kann hierbei die gesammten Ausnahmefälle in zwei grosse Gruppen theilen.

Erstens tritt ein abnormes kryoskopisches Verhalten meist dann auf, wenn Lösungsmittel und gelöste Substanz eine ähnliche Constitution besitzen. So verhält sich z. B. das dem Benzol chemisch so nahe stehende Thiophen, C_4H_4S , in einer Lösung von Benzol kryoskopisch gänzlich abnorm, während das aus zwei Thiophenresten zusammengesetzte Dithienyl, $C_4H_3S-C_4H_3S$, in Benzol keinerlei kryoskopische Abweichungen zeigt. Löst man dagegen das Dithienyl statt in Benzol in Diphenyl, $C_6H_5-C_6H_5$, einem Körper, der ersichtlich eine verwandte Constitution besitzt, so beobachtet man ähnliche abnorme Erscheinungen wie bei einer Lösung von Thiophen in Benzol. Die specielle Untersuchung einer Anzahl dergleichen Fälle hat ergeben, dass Körper von ähnlicher

Constitution die Neigung besitzen, zusammenzukrystallisiren. Es scheidet sich daher beim beginnenden Erstarren der Lösung nicht wie gewöhnlich reines Lösungsmittel ab, sondern ein Gemisch, eine „feste Lösung“, desselben mit einem Theile der gelösten Substanz. Da hierdurch die Concentration der Lösung, die zur Bestimmung des Moleculargewichts bekannt sein muss, wesentlich geändert wird, so ist es klar, dass in solchen Fällen die Methode nicht anwendbar ist.

Vielleicht noch umfangreicher ist die zweite Gruppe der Ausnahmen. Sie umfasst die verschiedenen Klassen der hydroxylhaltigen Verbindungen, doch mit gewissen Einschränkungen. Zunächst wechselt das kryoskopische Verhalten auch dieser Substanzen mit dem Lösungsmittel. Nur bei Anwendung von Lösungsmitteln indifferenten Charakters, in erster Linie von Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Naphtalin, Phenanthren und anderen, treten abnorme Erscheinungen auf, während in Lösungen von Säuren, Phenolen u. s. w. die Hydroxylverbindungen normale Erniedrigungen des Erstarrungspunktes hervorrufen, gerade so wie hydroxylfreie Substanzen.

Die hier in Betracht kommenden Abweichungen von dem allgemeinen kryoskopischen Gesetz schienen sich nach den Versuchen des Herrn Raoult unter einem sehr einfachen Ausdruck zusammenfassen zu lassen. Man konnte nämlich anscheinend den Satz aufstellen, dass das Moleculargewicht von Alkoholen, Phenolen und Säuren in Benzol und ähnlichen Mitteln nach der kryoskopischen Methode ungefähr doppelt so gross gefunden wird, als es der chemischen Formel der Verbindungen entspricht. Mit anderen Worten: alle diese Körper scheinen in Benzollösung in Form von Doppelmoleculen zu existiren.

Spätere Untersuchungen, besonders der Herren Beckmann und Paternò, zeigten jedoch, dass jener Satz in dieser Allgemeinheit nicht richtig ist. Auf der einen Seite wurde allerdings nachgewiesen, dass auch die Oxime, welche die hydroxylhaltige Gruppe $N.OH$ enthalten, in indifferenten Mitteln sich in gleichem Sinne abnorm verhalten, wie etwa die Alkohole; andererseits wurde dagegen festgestellt, dass die Phenole im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme im allgemeinen als kryoskopisch normale Körper aufzufassen seien. Das zuerst ausschliesslich

untersuchte, gewöhnliche Phenol, die Carbonsäure, schien mit seinem abnormen Verhalten vereinzelt dazustehen.

Ausserdem wiesen die genannten Forscher nach, dass die Concentration der Lösung bei diesen kryoskopischen Anomalien eine grosse Rolle spielt, indem bei sehr starker Verdünnung auch die meisten Hydroxylverbindungen normale Moleculargewichtswerthe liefern.

Weitere Beiträge zu der Frage nach dem kryoskopischen Verhalten organischer Verbindungen, in erster Linie von Hydroxylkörpern, in indifferenten Mitteln, brachten die in der Ueberschrift genannten Arbeiten des Herrn Auwers. Sie zeigen, dass die Verhältnisse noch complicirter liegen, als die Untersuchungen der früheren Forscher vermuthen liessen, decken aber gleichzeitig neue Gesetzmässigkeiten auf.

Ehe wir auf Grund dieser Arbeiten den jetzigen Stand der Frage darlegen, sei auf ein graphisches Hilfsmittel hingewiesen, welches zur Veranschaulichung des kryoskopischen Verhaltens eines Körpers sehr geeignet ist. Denken wir uns, wir hätten eine Reihe von kryoskopischen Bestimmungen mit der benzolischen Lösung einer Substanz angestellt, wobei die Concentration der Lösung allmählig von etwa 0,5 Proc. bis etwa 10 Proc. gesteigert ist. Tragen wir nun die Concentrationen, bei denen wir Bestimmungen ausgeführt haben, in ein Coordinatensystem als Abscissen ein, die bei den betreffenden Concentrationen gefundenen Moleculargewichtswerthe als Ordinaten und verbinden dann die einzelnen auf diese Weise erhaltenen Punkte mit einander, so erhalten wir eine Curve, die das kryoskopische Verhalten der Substanz bei verschiedenen Concentrationen unmittelbar zum Ausdruck bringt. Da man das Moleculargewicht eines „kryoskopisch normalen“ Körpers in stark verdünnter wie in concentrirter Lösung ungefähr dem wahren Werthe entsprechend findet, so stellt die „kryoskopische Curve“ eines derartigen Körpers eine gerade Linie dar, die horizontal oder ganz schwach ansteigend in der dem wahren Moleculargewicht entsprechenden Höhe verläuft.

Dies vorausgeschickt, ist es möglich, das kryoskopische Verhalten der verschiedenen Klassen organischer Verbindungen in indifferenten Mitteln kurz zu charakterisiren.

Zuerst sei bemerkt, dass auch nach den Untersuchungen des Herrn Auwers, von einigen wenigen, bis jetzt vereinzelt stehenden Beobachtungen abgesehen, die Anomalien im allgemeinen auf die hydroxylhaltigen Verbindungen beschränkt sind. Eine Ausnahme bilden allein die Säurederivate primärer organischer Basen, die vollkommen das gleich zu schildernde, typische Verhalten der Alkohole zeigen. Diese Ausnahme ist jedoch vielleicht nur eine scheinbare. Auf Grund gewisser rein chemischer Beobachtungen hat man nämlich in neuerer Zeit für diese Säurederivate neben der alten Formel $R.C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$

das Schema $R.C \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix}$ aufgestellt, wonach also diese Verbindungen eine Hydroxylgruppe enthalten. Damit würde das auffallende in dem kryoskopischen Verhalten der Säureamide verschwinden, dieses vielmehr den aus chemischen Thatsachen gezogenen Schlüssen als Stütze dienen.

Bezüglich der Alkohole hat Herr Auwers im wesentlichen die Ergebnisse der Versuche der Herren Beckmann und Paternò bestätigen können. In starker Verdünnung findet man das Moleculargewicht dieser Körper dem einfachen Werthe entsprechend, mit zunehmender Concentration wachsen dagegen die Werthe rasch, so dass man bei einer Concentration von 5 bis 10 Proc. oft vielfache des normalen Werthes findet. Dem entsprechend erscheint die kryoskopische Curve der Alkohole als eine meist gleichförmig, mehr oder weniger steil ansteigende, gerade Linie. Eine Erklärung für diese Thatsachen finden wir in der Annahme, dass bei sehr starker Verdünnung in einer beispielsweise benzolischen Lösung nur Einzelmoleküle der Alkohole existiren, diese aber bei stärkerer Concentration mehr und mehr zu Molecularaggregaten zusammentreten.

Von dieser allgemeinen Regel weichen indessen, wie Herr Auwers gefunden hat, in bemerkenswerther Weise diejenigen Alkohole und sonstigen aliphatischen Hydroxylkörper ab, bei denen sich das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom befindet. Derartige Körper verhalten sich wie hydroxylfreie Verbindungen, d. h. normal. Dies gilt z. B. für die früher als Formylketone aufgefassten, jetzt als Oxy-methylenketone erkannten Körper. Obwohl z. B. dem Formyl- oder richtiger Oxymethylencampher sicher nicht die Formel $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CH-CHO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$, sondern $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup C=CH.OH \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$ zukommt, wird das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe kryoskopisch in keiner Weise angedeutet. Dieser Umstand verhindert leider, die viel umstrittene Frage nach der Constitution des Acetessigesters, Diacetylacetons und vieler ähnlicher Verbindungen auf kryoskopischem Wege zu lösen.

Säuren haben sich bisher in indifferenten Mitteln ausnahmslos als abnorm erwiesen. Ihre kryoskopischen Curven zeigen ein regelmässig wiederkehrendes Bild: sie steigen rasch an und nähern sich schnell einem Maximum, das etwa dem doppelten Moleculargewicht entspricht; der weitere Verlauf der Curve erfolgt dann annähernd horizontal. Daraus geht hervor, dass die Säuren in diesen Mitteln überwiegend als Doppelmoleküle existiren; nur bei sehr weit getriebener Verdünnung findet ein Zerfall in Einzelmoleküle statt.

Sehr ähnlich ist das Verhalten der Oxime, nur dass ihre Curven langsamer dem dimolecularen Maximum zustreben, der Zerfall in Einzelmoleküle bei ihnen also schon bei weniger starker Verdünnung eintritt. Ausnahmen von dieser Regel scheinen vorhanden zu sein, doch lässt sich zur Zeit noch nicht beurtheilen, ob sie allgemeiner Natur sind.

Das grösste Interesse, speciell vom rein chemischen Standpunkte aus, bieten die Phenole. Das einfachste Phenol verhält sich abnorm wie ein Alkohol, die übrigen früher untersuchten Phenole zeigten nur geringe oder gar keine Anomalien; so dass man, wie bereits bemerkt, die Phenole im Gegensatz zu den Alkoholen für kryoskopisch normale Körper ansah.

Durch die neuesten Untersuchungen von Herrn Auwers, die der grösseren lösenden Kraft wegen nicht wie die früheren in Benzol, sondern in Naphthalin ausgeführt wurden, ist jedoch festgestellt worden, dass man von einem bestimmten kryoskopischen Verhalten aller Phenole nicht reden kann, dass dieses vielmehr in bemerkenswerther Weise von der Constitution der einzelnen Phenole abhängt.

Von Einfluss auf das kryoskopische Verhalten eines Phenols ist sowohl die Stellung seiner Substituenten zum Phenolhydroxyl wie ihre chemische Natur: erstere ist maassgebend dafür, ob ein Phenol sich kryoskopisch normal oder abnorm verhält, letztere bestimmt die Stärke der eventuellen Anomalie.

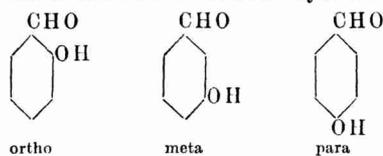
Nach den bisher angestellten Versuchen gelten folgende Regeln:

1. Orthosubstituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituirte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraderivaten.

2. Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, CHO, den stärksten Einfluss aus; es folgt die Carboxylgruppe, CO₂R, darauf die Nitrogruppe, NO₂; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle.

3. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die des Meta- oder Parasubstituenten.

Der Einfluss der Stellung der Substituenten tritt besonders stark bei den drei Monoxybenzaldehyden



zu Tage. Im folgenden sind die Moleculargewichtswerthe zusammengestellt, welche bei der Untersuchung einer 1-, 5- und 8procentigen Lösung der drei Aldehyde gefunden werden.

	1 Proc.	5 Proc.	8 Proc.
ortho	125	128	131
meta	134	175	210
para	150	225	274

Das wahre Moleculargewicht ist 122. Construiert man sich aus diesen Zahlen die entsprechenden Curven, so findet man, dass die Curve der Orthoverbindung nahezu horizontal verläuft, die des Metaderivates ziemlich, die der Paraverbindung sehr steil ansteigt.

Zur Erläuterung des verschieden starken Einflusses der Substituenten diene folgende Zusammenstellung:

In 10procentiger Lösung weicht das kryoskopisch bestimmte Moleculargewicht von dem wahren ab

beim p-Kresol		um 31 Proc.
„ p-Chlorphenol		„ 23 „
„ p-Nitrophenol		„ 48 „
„ p-Oxybenzoesäure-äthylester		„ 78 „
„ p-Oxybenzaldehyd		„ 148 „

Abgesehen von der kleinen Verschiebung am Anfang wächst der Einfluss der Substituenten in der oben angegebenen Reihenfolge.

Als Beleg für die dritte Regel genügt es anzuführen, dass das stark abnorme p-Nitrophenol,

, durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in Orthostellung zum Hydroxyl in das kryoskopisch völlig normale Dinitrophenol,

verwandelt wird. Die orthoständige Nitrogruppe vernichtet also den Einfluss der paraständigen.

Abgesehen von dem theoretischen Interesse, welches die geschilderten Gesetzmässigkeiten bieten, wird man, wie leicht ersichtlich, das kryoskopische Verhalten eines Phenols vielfach künftigh auch zur Bestimmung seiner Constitution verwerthen können.

Eine bestimmte Erklärung für die besprochenen Thatsachen wird noch nicht gegeben. Herr Auwers hält es für möglich, dass diese Erscheinungen auf stereochemische Ursachen zurückzuführen seien. Es ist denkbar, dass die orthoständigen Substituenten durch ihre Raumerfüllung verhindern, dass sich zwei Phenolmolecüle mit ihren Hydroxylgruppen zu einem Doppelmolecüle vereinigen. Da somit in der Lösung nur Einzelmolecüle vorhanden sind, werden dem entsprechend normale Werthe für das Moleculargewicht gefunden. Meta- und paraständige Substituenten können dagegen wegen ihrer grösseren Entfernung vom Hydroxyl die Verkettung nicht hemmen; daraus erklären sich die abnormen Moleculargewichtswerthe bei diesen Derivaten.

Andererseits deutet aber Herr Auwers auch auf die Möglichkeit hin, dass diejenigen Phenole, welche sich kryoskopisch wie hydroxylfreie Körper normal verhalten, thatsächlich keine Hydroxylgruppen besitzen, sondern in Lösung in Form der desmotropen

Ketoverbindungen existiren. Eine analoge