

## 366. J. W. Brühl: Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange.

[Vorläufige Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 2. August.)

Die in Lösungen stattfindenden Erscheinungen der Tautomerisation haben sich als sehr brauchbar erwiesen, um die Lösungsvorgänge an sich zu untersuchen.

Benutzt wurden zu diesem Zwecke die von Claisen entdeckten Methyl- und Aethyl-Ester der Mesityloxydoxalsäure, von welchen je zwei durch Erwärmung gegenseitig in einander überführbare desmotrope Formen, die  $\alpha$ - oder Enol- und die  $\beta$ - oder Keto-Form, bekannt sind und in Lösung studirt wurden.

1. Die Untersuchungsmethode war die spectrometrische, und es wurde namentlich die Umwandlung der Enolform in die Ketoform bei dem Aethylester eingehend beobachtet. Hierbei ergab sich eine sehr grosse Verschiedenheit des Refraktionsvermögens und eine ganz enorme, ca. 400 pCt. erreichende Veränderung des Dispersionsvermögens, sodass die fortschreitende Ketisirung des Enols leicht feststellbar war.

2. Es wurde der Einfluss der chemischen Natur des Mediums auf das Verhalten des gelösten Enols an Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff,  $\alpha$ -Bromnaphtalin, Methylalkohol und Aethylalkohol geprüft, und zwar sowohl der Einfluss der Lösung an sich, als auch derjenige fortschreitender Verdünnung und zeitlicher Einwirkung, alles bei annähernd gleicher Zimmertemperatur.

3. Es ergab sich, dass im ersten Stadium der Lösung weder in Folge der Natur des Mediums, noch in Folge der Verdünnung eine tautomere Umwandlung stattfindet. Das heisst: im vorliegenden Falle ist der Lösungsvorgang an sich ebenso wenig wie derjenige fortgesetzter Verdünnung von einer Ketisation des gelösten Enols begleitet. Frische und gleich concentrirte Lösungen in verschiedenen Medien zeigen zwar keineswegs gleiche spectrometrische Werthe und dieselben bleiben auch bei wachsender Verdünnung nicht unverändert. Die auftretenden optischen Abweichungen sind aber verhältnissmässig gering und von verschiedenem Vorzeichen, also derart, dass sie wenn auch nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise auf physikalische Einflüsse zurückgeführt werden müssen, etwa auf eine Lockerung von homogenen Molekularcomplexen des gelösten Stoffes und eventuell auch solchen des Mediums, und vielleicht auch auf eine anziehende Wirkung zwischen den Molekularcomplexen oder den Molekeln des

---

<sup>1)</sup> Die ausführliche Abhandlung, in welcher die Resultate, von denen hier die hauptsächlichsten mitgetheilt werden, begründet sind, wird demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen.

gelösten Körpers und denjenigen des Lösungsmittels. Hierdurch müsste eine Aenderung der Aetherdichtigkeit, also auch des optischen Verhaltens der lösenden und der gelösten Substanz, wie dies thatsächlich stattfindet, hervorgerufen werden. Der Vorgang der Lösung an sich, im ersten Stadium, und derjenige weiterer Verdünnung ist also bei dem vorliegenden Enol in der Hauptsache analog demjenigen der Verdampfung, wobei ebenfalls eine Spaltung von Molekularaggregaten oder von Molekeln stattfindet. Indessen ist der Vorgang der Lösung doch nicht ausschliesslich ein physikalischer, mechanischer, indem für die Art und den Grad der Dissociation des gelösten Körpers nicht lediglich, wie bei der Verdampfung, die Concentration maassgebend ist. Es machen sich vielmehr bei dem Lösungsvorgange auch schon im ersten Stadium ausser der Concentration noch andere Einflüsse geltend, und zwar solche der chemischen Eigenschaften der Medien, obwohl allerdings nur in nebensächlicherem Maasse.

4. Der zeitliche Verlauf der Wirkungen der verschiedenen Lösungsmittel auf das gelöste Enol bei annähernd gleicher Temperatur (ca. 20°) ergab, dass von allen untersuchten Medien das Chloroform den geringsten Einfluss ausübt. Das Chloroform ist für das vorliegende Enol ein ausgezeichnetes Conservierungsmittel, und es scheint, dass diese tautomere Form sich in chloroformischer Lösung ebenso lange unverändert erhält wie im homogenen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur. Es bedarf einer Zeit von ca. 2½ Monaten bis selbst in den verdünntesten Chloroformlösungen der Beginn einer Ketisirung nur eben merkbar wird.

Bei den Benzollösungen findet man nach ca. 60 Tagen eine noch schwache, aber immerhin deutlich nachweisbare Ketisirung; ungefähr in demselben Maasse wirkt das  $\alpha$ -Bromnaphtalin, während der Einfluss des Schwefelkohlenstoffs zwar auch noch schwach, jedoch etwas stärker, als derjenige von Benzol und Bromnaphtalin ist. Die Lösungen des Enols in jedem dieser drei Medien enthalten nach Verlauf von einigen Monaten noch die weitaus grösste Menge des Gelösten in unverändertem Zustande und nur ein verhältnissmässig kleiner Antheil des Enols wird während dieses Zeitraumes in die Ketoform umgewandelt.

Ganz anders verhalten sich Aethylalkohol und Methylalkohol. Die beginnende Tautomerisation des in diesen Medien gelösten Enols ist schon nach einigen Tagen nachweisbar und nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten ist nahezu die gesamte Menge des Enols in die Ketoform umgelagert, wie durch das enorm und fast bis auf die Werthe der Ketoform gesunkene Refractions- und Dispersions-Vermögen nachgewiesen wird.

Unter den untersuchten Medien kann man also drei verschiedene Arten unterscheiden. Zur ersten, von ausserordentlich geringer

chemischer Activität, gehört das Chloroform, zur zweiten Kategorie, deren Repräsentanten eine noch sehr schwache und langsam erfolgende Tautomerisation bewirken, zählen Benzol, Bromnaphtalin und Schwefelkohlenstoff, und die dritte Art bilden die alkoholischen Medien, bei welchen die Umwandlung des gelösten Enols eine verhältnissmässig sehr schnelle ist.

Die Versuche an den alkoholischen Medien lehren aber nicht allein, dass die Reactionsgeschwindigkeit je nach der Natur der angewandten Medien eine sehr verschiedene ist, sondern sie ergeben weiter, dass das System der Lösungen des vorliegenden tautomerisirbaren Körpers keineswegs einem derartigen Gleichgewichtszustande zustrebt, in welchem beide desmotrope Formen in einem bestimmten Verhältnisse coexistiren und sich etwa alsdann continuirlich in einander umwandeln. Der Vorgang wird vielmehr erst dann stationär, wenn die Umlagerung der einen Form in die andere, des Enols in das Keton, eine vollständige geworden ist.

5. Der schon früher von mir als wahrscheinlich bezeichnete Zusammenhang zwischen der tautomerisirenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer dissociirenden und dielektrischen Kraft hat sich durchaus bestätigt gefunden. Die Alkohole, welche unter den hier studirten Medien die Tautomerisation bei weitem am meisten begünstigen, zeigen auch das grösste Dissociationsvermögen und die grössten Dielektricitätsconstanten. Bei Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Bromnaphtalin ist die dissociirende und dielektrische Kraft ebenso wie die tautomerisirende ausserordentlich viel schwächer. Eine zahlenmässige Proportionalität findet aber, wie zu erwarten war, in keiner dieser Bezeichnungen statt.

6. Der festgestellte Zusammenhang unter den tautomerisirenden, dissociirenden und dielektrischen Kräften der Medien giebt nun auch Aufschluss über den Vorgang der desmotropen Umwandlungen in Lösungen.

Die Enole sind hydroxylhaltige, schwache Säuren und Elektrolyte. Wenn nun ein derartiger Körper in einem Medium aufgelöst wird, welches sehr schwach dissociirende, insbesondere nur geringe ionisirende Kraft besitzt, so werden wohl die Molekularcomplexe des gelösten Körpers zerfallen können, eine Ionisation wird aber nicht oder nur in äusserst geringem Maasse stattfinden. Ein solches Medium ist das Chloroform, und seine Rolle im Lösungsvorgange ist demnach, wenn auch nicht vollkommen, so doch vorwiegend diejenige des Vacuums bei der Verdampfung. Besteht aber das Medium aus einer Substanz von stärker dissociirender, nicht nur aggregatspaltender, sondern auch schon merklich ionisirender Kraft, so wird der vorliegende schwache Elektrolyt, das Enol, namentlich bei genügender Verdünnung, zum Theil ionisirt. Wäre nun das Enol ein gewöhnlicher Elektrolyt,

so würde dieser Zustand stationär bleiben. Das Anion, nämlich der mit dem Hydroxylwasserstoff in der Enolmolekel ursprünglich verbunden gewesene Rest, enthält aber im vorliegenden Falle, dem Hydroxylwasserstoff benachbart, eine Aethylenbindung,  $C = C - O -$ , welche die besondere, den Enolen eigenthümliche Tendenz besitzt, Wasserstoff an sich zu reißen und hierdurch in die aliphatische Bindung,  $C - CH = O$ , überzugehen. Indem also der abdissoziirte Kationwasserstoff zu dieser Umwandlung benutzt wird und hierbei seine positive Ladung abgibt, verliert gleichzeitig der Anionhydroxylsauerstoff seine negative Ladung und verwandelt sich in Carbonylsauerstoff. Hierdurch scheidet der ionisirte Antheil des Enols aus dem elektrolytischen System aus, da er in die elektrisch neutrale, nicht dissociirbare Ketoform übergeführt wird. Zur Herstellung des gestörten Gleichgewichts wird nun eine neue Anzahl von Enolmolekeln ionisirt, dann wieder ketisirt und so fort, bis schliesslich die Umwandlung eine vollständige geworden ist. Dieser Vorgang verläuft natürlich um so rascher, je grösser die Ionisationskraft des betreffenden Mediums ist. Das Benzol, der Schwefelkohlenstoff und das Bromnaphthalin wirken erheblich stärker ionisirend und also auch ketisirend, als das Chloroform, aber noch viel intensiver wirken die durch weit grössere dielektrische und ionisirende Kraft sich auszeichnenden Alkohole.

Die tautomerisirende Kraft der Medien bildet demnach auch ein Maass ihrer ionisirenden Kraft, und es ergeben sich zugleich weitere Schlüsse über das elektrolytische Verhalten der in verschiedenen Medien gelösten Enole, welches von demjenigen gewöhnlicher Elektrolyte wesentlich abweichen muss.

7. Da die Tautomerisation ebenso wie die Spaltung von Molekularaggregaten und die Ionisation sowohl durch Erwärmung, als auch durch Vermittelung der Energie gewisser Lösungsmittel bewirkt werden kann, so folgt daraus, dass irgend ein Zusammenhang zwischen Wärmeenergie und Medialenergie bestehen sollte.

Eine solche Correlation ergab sich in der That im weitesten Umfange, zunächst zwischen der Verdampfungswärme und der Medialenergie, und zwar ebenso für die anorganischen wie für die organischen Lösungsmittel. Die Verdampfungswärme derselben ist um so grösser, je grösser ihre Dielektricitätsconstante und überhaupt ihre Medialenergie. An der Spitze steht in allen diesen Eigenschaften das Wasser. Eine strenge Proportionalität besteht aber zwischen der Verdampfungswärme und den übrigen Eigenschaften ebensowenig, als zwischen der Dielektricitätsconstante und der aggregatspaltenden oder ionisirenden Kraft.

Aus der Verdampfungswärme lässt sich bekanntlich unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze diejenige Fraction der

Wärmemenge berechnen, welche zu innerer Arbeit benutzt wird, und man kann auch unter obiger Voraussetzung ohne wesentlichen Fehler diese sogenannte Disgregationswärme der Verdampfungswärme selbst proportional setzen, woraus dann weiter folgt, dass die Medialenergie der Lösungsmittel ihrer Disgregationswärme correlativ ist.

Der nämliche Zusammenhang ergab sich auch zwischen der Medialenergie und der Schmelzwärme, welche ebenfalls der Disgregationswärme annähernd proportional gesetzt werden darf. Das Wasser zeigt bei weitem die höchste Schmelzwärme, während die schwachen Dielektrica und Dissociationsmittel, wie die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenverbindungen, geringe Schmelzwärmen aufweisen.

Sogar die specifische Wärme der Lösungsmittel im flüssigen Zustande, obwohl eine sehr complicirte Constante, aus welcher sich die zu innerer Arbeit benutzte Disgregationswärme nicht berechnen lässt, bestätigt die nachgewiesene Correlation zwischen Medialenergie und Wärmecapacität. Die beiden Dissociationsmittel, das Wasser und das Ammoniak, zeigen wie die höchste Verdampfungs- und Schmelz-Wärme, so auch die höchste specifische Wärme, dann folgen die Alkohole, die Fettsäuren, Nitrile etc., und im weiten Abstände davon kommen das Benzol und seine Homologen, die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe und der Schwefelkohlenstoff, also die schwachen Dielektrica. Hinsichtlich der specifischen Wärme im flüssigen Zustande bilden jedoch die Paraffine eine Ausnahme, indem sie, obwohl ihre Medialenergie gering und auch ihre Verdampfungs- und Schmelz-Wärme (Disgregationswärme) schwach ist, doch ziemlich grosse specifische Wärme zeigen. Die Ausnahmestellung ist wahrscheinlich einem Nebenumstande zuzuschreiben, nämlich dem hohen Wasserstoffgehalte der Paraffine, da der Wasserstoff selbst von allen Körpern bei weitem der grössten Wärmemenge zur Temperaturerhöhung bedarf, obwohl die Disgregationswärme desselben wie auch diejenige der Paraffine, im Verhältniss zur Disgregationswärme anderer Elemente und Verbindungen, nur gering ist.

8. Also diejenigen Lösungsmittel, bei welchen durch die Verdampfungs- und Schmelz-Wärme, und in der Regel auch durch die specifische Wärme im flüssigen Zustande grosse Cohäsionskräfte angezeigt werden, zeichnen sich durch bedeutende Medialenergie aus. Es sind dies nun vorzugsweise associirte Körper, wie Wasser, Ammoniak, Alkohole, Fettsäuren, Nitrile etc. — überhaupt im Grossen und Ganzen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen, welche zur Bildung von Molekularaggregaten neigen. Bei diesen muss ein erheblicher Theil des in Form von Wärme zugeführten Energieinhalts zur Disgregation der complexen Molekeln benutzt werden. Ein anderer Theil wird aber zur Verrichtung von Arbeit innerhalb der Molekeln, zur Lockerung des Atomzusammenhangs, verwandt, und unter geeigneten

Umständen wird daher auch die Disgregationswärme nicht associirter Lösungsmittel und somit ihre Medialenergie eine erhebliche sein können.

Wie man nun auch den Zusammenhang der Wärmecapacität oder der Disgregationswärme der Lösungsmittel mit ihrer Medialenergie erklären mag, auf alle Fälle wird der Nachweis desselben von praktischem Werthe sein.

9. Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass eine tautomerisirbare Verbindung, welche im homogenen Zustande ein Enol ist, in geeigneten Medien gelöst, mehr oder weniger rasch in die Ketoform übergehen kann. Diese Umwandlung muss durch Zufügung von Ketonreagentien, wie Hydroxylamin, Hydrazinen etc. nothwendig beschleunigt werden, indem das Gleichgewicht durch Beseitigung der Ketoform, Vereinigung derselben mit dem Reagens, gestört wird. Ebenso können sich aber eventuell auch Enolreagentien, wie Säureanhydride, Phenylisocyanat u. s. w., aus einer im homogenen Zustande in der Ketoform bestehenden Verbindung die Enolform herstellen, namentlich in Gegenwart derartige Umwandlungen begünstigender Lösungsmittel. Da somit chemische Reagentien sich aus tautomerisirbaren Körpern, insbesondere in Lösungen, diejenige desmotrope Form schaffen können, welche sich dem betreffenden Enol- oder Keton-Reagens anpasst, so folgt daraus, dass eine lediglich chemische Prüfung in vielen Fällen keinen sicheren Schluss über die jeweilige, im homogenen Zustande vorliegende, desmotrope Form eines tautomerisirbaren Körpers zulässt.

10. Die Ketone verhalten sich kryoskopisch normal, die Enole dagegen, gerade so wie die Phenole, je nach Art, Zahl und Stellung der Substituenten, bald normal und bald anormal. Aus dem normalen Verhalten eines tautomerisirbaren Körpers, z. B. eines Camphers, lässt sich demnach niemals schliessen, ob ein Keton oder ein Enol vorliegt, und die kryoskopische Methode ist somit zur Diagnose von Terpenketonen und Terpenenolen, wie überhaupt zur Unterscheidung desmotroper Formen, gänzlich unbrauchbar.

11. Die elektrolytische Methode wird, wenn sie erst auf diesem Gebiete näher geprüft worden ist, gewiss zur Kennzeichnung von Tautomeriefällen anwendbar sein. Namentlich wird man sich aber neben der chemischen Prüfung der bewährten spectrometrischen Methode zur Diagnose bedienen können.

Heidelberg, im Juli 1899.

---