

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte I.

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 14 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Stoffe, die im Schmelzen der Dissoziation unterliegen, suchte ich nach geeigneten Beispielen und nahm zu diesem Zweck eine Reihe von Schmelzdiagrammen zweier Komponenten auf, die nach Literaturangaben additionelle Verbindungen geben sollen oder von denen ihrer Natur und gegenseitigen Affinität diese Eigenschaft zu erwarten war. Zunächst untersuchte ich da die Lösungsgleichgewichte zwischen Naphthalin und verschiedenen Polynitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols einerseits, zwischen Anilin und diesen Polynitrokörpern andererseits.

Abgesehen davon, daß alle hier nachgewiesenen additionellen Verbindungen, wie die Abflachung des ihnen zukommenden Schmelzpunktmaximums ergibt, unter teilweisem inneren Zerfall schmelzen, ist die bemerkenswerte, wenn auch leicht verständliche Tatsache zu beobachten, daß mit steigender Anzahl der Nitrogruppen im allgemeinen die Neigung zur Bildung sogenannter »additioneller Verbindungen« zunimmt.

Angewandt wurden Nitroderivate von Benzol, Toluol und Phenol.

Es ergab sich, daß das den Verbindungen der Trinitroderivate sowohl mit Anilin als auch mit Naphthalin zukommende

Stück der Schmelzkurve den allergrößten Teil derselben ausmacht.

Diese Verbindungen bestehen also, wie wir sagen wollen, »über ein großes Intervall« der Schmelzkurve. Auch zeigen sie ein nur relativ gering abgeflachtes Maximum der Schmelzkurve und sind daher nach den von mir loc. cit. gegebenen Erörterungen relativ nur wenig in der Schmelze in ihre Komponenten gespalten.

Die analogen Dinitroderivate hingegen geben Verbindungen, denen ein ungleich kleinerer Teil der Schmelzkurve, also ein geringeres »Beständigkeitsintervall« zukommt. Das Maximum der Schmelzkurve erscheint in diesen Fällen ungleich stärker abgeflacht, als es bei den entsprechenden Trinitroderivaten der Fall ist. Es sind daher die Dinitroderivate jedenfalls in der Schmelze stärker dissoziiert als die analogen Trinitrokörper.

Einen äußerst interessanten Fall bietet das Gleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Naphthalin dar. Es realisiert, wie im experimentellen Teil an der Schmelzkurve Fig. 6 zu sehen ist, den von mir loc. cit. theoretisch erörterten Fall, daß der einer Verbindung, die in ihrer Schmelze weitgehend in ihre Komponenten zerfällt, angehörende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine Gerade gegeben ist, welche die beiden von der Theorie zwischen der Verbindung und ihren beiden Komponenten geforderten eutektischen Punkte verbindet. Wir erhalten in der Schmelzkurve also das gleiche Bild, als ob die Gemenge der beiden Komponenten, Dinitrobenzol und Naphthalin im besprochenen Falle, von Zusammensetzungen zwischen den beiden eutektischen Punkten isomorphe Mischungen bilden würden.

Zum Unterschiede seien derartige Fälle als Fälle »pseudoisomorpher Mischungen« bezeichnet.

Die Mononitroderivate geben weder mit Anilin noch mit Naphthalin Verbindungen; das Bild der Schmelzkurve ist in diesen Fällen das normale, annähernd zweier sich in einem eutektischen Punkt schneidender Geraden.

Eine Ausnahmestellung unter den untersuchten Dinitrokörpern nimmt das 1,2,4-Dinitrotoluol ein. Während dieses sowohl mit Naphthalin als Dinitrobenzol mit Anilin additionelle

Verbindungen liefern, ist dies zwischen Anilin und Dinitrotoluol nicht der Fall.

Im allgemeinen bestätigen die Versuchsergebnisse die naheliegende Annahme, daß die Neigung, additionelle Verbindungen zu bilden, mit dem Unterschiede zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten sich steigert. Es geben Trinitrokörper mit Naphthalin Verbindungen von höherem Beständigkeitsgrad als die entsprechenden Dinitrokörper, während den Mononitrokörpern die Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen überhaupt fehlt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Lösungsgleichgewichten zwischen Anilin und Polynitrokohlenwasserstoffen. Trinitrokörper geben mit Anilin Verbindungen, die sich noch durch geringere Abflachung des Schmelzpunktmaximums und größeres Beständigkeitsintervall auszeichnen als die analogen Verbindungen mit Naphthalin. Erstere zeigen daher größere Beständigkeit, was mit dem ungleich positiveren Charakter des Anilins gegenüber dem Naphthalin im Einklange steht.

Die untersuchten Dinitroderivate geben entsprechend ihrem schwächer negativen Charakter — das Dinitrotoluol mit Anilin ausgenommen — Verbindungen von geringerem Beständigkeitsgrade, d. h. stärkerem Zerfall in ihrer Schmelze als die entsprechenden Trinitroderivate.

Auch mit Anilin geben die Mononitrokörper keine additionellen Verbindungen.

Eine eigentümliche Stellung nimmt, wie erwähnt, das Dinitrotoluol ein, indem es mit Anilin keine Verbindung liefert, während Dinitrobenzol mit Anilin zu einer solchen zusammen tritt. Es läge zur Erklärung dieses Umstandes die Annahme nahe, daß infolge des Eintrittes der Methylgruppe das Dinitrotoluol einen positiveren Charakter annimmt als das Dinitrobenzol und infolge des hiedurch bedingten geringeren Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten die Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen aufgehoben wird. Es zeigen nämlich die Verbindungen der Nitroderivate des Toluols im allgemeinen eine geringere Beständigkeit als die analogen des Benzols. Gegen diese Erklärung spricht aber die Tatsache, daß Naphthalin,

das ja einen ungleich schwächer positiven Charakter als das Anilin besitzt, mit beiden Dinitrokörpern additionelle Verbindungen liefert.

Es sind neben der Stärke des positiven und negativen Charakters der Komponenten jedenfalls noch andere Faktoren maßgebend, die ihre Neigung, additionelle Verbindungen zu liefern, beeinflussen.

So dürfte vor allem auch die Stellung der Substituenten in den Komponenten von Einfluß sein, worauf auch Untersuchungen hindeuten, die bereits im Gange sind und über deren Resultat ich nächstens berichten will.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der im folgenden mitgeteilten Schmelzdiagramme war die bekannte, von mir in der früher zitierten Arbeit besprochene. Zu der einen reinen Komponente wurde allmählich die zweite in kleinen Portionen zugesetzt und nach jedesmaligem Zusatz durch wechselseitiges Schmelzen und Erstarrenlassen der Schmelzpunkt ermittelt, wobei die verschiedenen Bestimmungen um höchstens $0\cdot5^\circ$ differierten. Die Temperaturablesung erfolgte mit einem in ganze Grade geteilten Thermometer, auf dem die Zehntel noch zu schätzen waren. Die auf diese Weise erreichte Genauigkeit genügte vollends zur Konstruktion der mitgeteilten Zustandsdiagramme.

I. Gleichgewichte zwischen Naphthalin und Polynitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols.

Das für nachstehende Zwecke angewandte Naphthalin wurde durch Sublimation gereinigt, bis es einen konstanten Schmelz-, beziehungsweise Erstarrungspunkt besaß. Auf denselben Reinheitsgrad wurden auch die angewandten Tri-, Di- und Mononitroderivate des Benzols, Toluols und Phenols gebracht, teilweise durch Umkristallisieren aus Alkohol, teilweise durch fraktionierte Destillation.

1. Gleichgewicht zwischen α -Trinitrotoluol und Naphthalin.

Die Gleichgewichtsverhältnisse dieser beiden Stoffe wurden bereits in meiner Arbeit über das »Schmelzen dissoziierender Stoffe« mitgeteilt und sei hier nur kurz wiederholend erwähnt, daß das Schmelzdiagramm bei 50 Molekülprozenten ein mäßig abgeflachtes Maximum von einem Schmelzpunkt von 96.5° und zwei eutektische Punkte bei 12 und 85 Molekülprozenten vom Schmelzpunkt 72 beziehungsweise 71° aufweist.

α -Trinitrotoluol und Naphthalin bilden daher, wie auch von Hepp¹ mitgeteilt wurde, eine additionelle Verbindung. Entsprechend der Abflachung des Schmelzpunktmaximums ist sie, wenn auch in nicht allzu starkem Maße, in ihre Komponenten zerfallen und besteht über einen relativ großen Teil der Schmelzkurve von 12 bis 85 Molekülprozenten Trinitrotoluol.

Es kommt der Verbindung Trinitrotoluol-Naphthalin daher ein Beständigkeitsintervall von 73 Molekülprozenten zu.

2. Gleichgewicht zwischen 1,2,4-Dinitrotoluol und Naphthalin.

Von Hepp wurde eine Verbindung dieser beiden Stoffe in molekularem Verhältnis beschrieben, deren Existenz die Aufnahme eines Schmelzdiagramms auch bestätigte (siehe Tabelle 1 und Fig. 1).

Wie aus der Schmelzkurve ersichtlich ist, findet sich bei 50 Molekülprozenten ein merklich abgeflachtes Maximum von einem Schmelzpunkt von 59° .

Bei 28 Molekülprozenten liegt der eutektische Punkt zwischen Dinitrotoluol und der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin von einem Schmelzpunkt von 53° , bei 69 Molekülprozenten Naphthalin der eutektische Punkt zwischen Naphthalin und der Verbindung vom Schmelzpunkt von 56° .

Das Maximum der Schmelzkurve, das der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin entspricht, zeigt eine merklich stärkere Abflachung, als dies bei der Verbindung Trinitrotoluol-Naphthalin der Fall ist, was auf geringere Beständigkeit der ersteren in der Schmelze hindeutet. Der der Verbindung angehörige Teil

¹ Liebig's Annalen, 215, 379.

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin.*a) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrotoluol.*

Menge Dinitrotoluol: 10·717 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	71·5
0·466	4·2	5·8	68·0
1·488	12·2	16·5	62·5
2·422	16·8	22·4	58·0
3·733	25·8	33·1	57·0
4·617	30·1	38·0	58·0
6·264	36·9	44·7	60·0
8·746	45·0	53·8	60·0
10·738	50·1	58·8	59·0
13·444	55·6	64·0	58·0

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 10·869 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
0·932	92·1	94·2	78·0
2·630	80·5	85·5	72·0
4·920	68·8	75·9	65·0
6·619	62·1	70·0	58·5
10·198	51·6	59·5	59·0
14·018	43·7	52·5	60·0

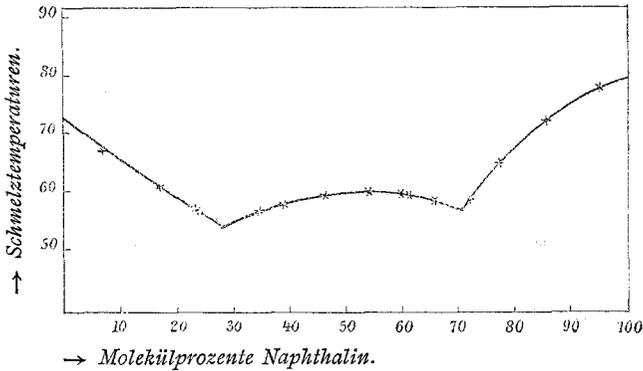


Fig. 1. Schmelzdiagramm von Gemengen von Dinitrotoluol und Naphthalin.

der Schmelzkurve umfaßt in diesem Falle auch ein geringeres Intervall, von 28 bis 69 Molekülprozenten, also nur 41 Molekülprozent.

3. Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Naphthalin.

Die Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes dieser beiden Stoffe ergab, daß zwischen ihnen keine Verbindung existiert. Das Bild der Schmelzkurve ist das normale zweier sich schneidender, annähernd gerader Linien mit einem eutektischen Punkt von einer Zusammensetzung von 38 Molekülprozenten Nitrotoluol und 62 Molekülprozenten Naphthalin und einem Schmelzpunkt von 27°.

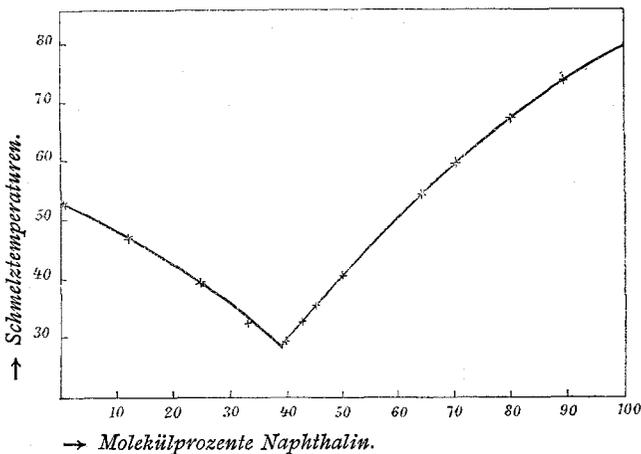


Fig. 2. Schmelzdiagramm von Gemengen von Nitrotoluol und Naphthalin.

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Nitrotoluol.*a) Zusatz von Nitrotoluol zu Naphthalin.*

Menge Naphthalin: 8·751 g.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
1·157	88·3	89·0	75·0
2·439	78·2	79·3	68·5
3·930	69·0	70·5	61·0
5·528	61·5	62·9	55·0
7·594	53·5	56·5	47·0
9·496	47·9	49·7	42·0
11·902	42·4	44·1	36·0
14·422	37·8	39·4	29·0

b) Zusatz von Naphthalin zu Nitrotoluol.

Menge Nitrotoluol: 8·223 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	52·0
0·986	10·7	11·4	46·0
2·270	21·5	22·8	39·0
3·716	31·1	32·6	32·0
5·423	39·7	41·4	32·5

4. Gleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Naphthalin.

Hepp hatte loc. cit. die Existenz von einer Verbindung zwischen je einem Molekül Trinitrobenzol und Naphthalin beschrieben. Die Schmelzkurve von wechselnden Gemengen dieser beiden Stoffe gab denn auch dementsprechend ein Maximum bei einer Zusammensetzung von 50 Molekülprozenten und einem Schmelzpunkt von 151° , neben zwei eutektischen Punkten. Von diesen lag der eine, der zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung besteht, bei einer Zusammensetzung von 12 Molekülprozenten Trinitrobenzol und 88% Naphthalin und hatte einen Schmelzpunkt von 114° , der andere zwischen der Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin und Naphthalin bei 8% Naphthalin und 92 Molekülprozenten Trinitrobenzol und besaß einen Schmelzpunkt von 77° . Die Verbindung zeigt daher ein beträchtliches Beständigkeitsintervall von 80 Molekülprozenten, das also noch größer ist als das der entsprechenden Trinitrotoluolverbindung.

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Naphthalin.

a) Zusatz von Trinitrobenzol zu Naphthalin.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
a) Menge Naphthalin: 12·418 g			
0·000	100·0	100·0	81·0
0·625	95·2	97·1	79·5
1·104	91·9	94·9	78·0
1·740	87·7	92·3	90·0

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
β) Menge Naphthalin: 9·474 g			
2·059	82·2	87·3	108·0
2·745	77·5	85·2	118·0
3·845	71·1	80·3	129·0
5·143	64·8	75·4	136·5
6·318	60·0	71·3	141·0
7·356	56·3	68·2	145·0
8·748	52·0	64·4	147·5
10·087	48·4	61·0	149·0
11·292	45·6	58·3	150·5
12·216	43·7	56·4	150·8

b) Zusatz von Naphthalin zu Trinitrobenzol.

Menge Trinitrobenzol: 10·108 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	122·0
0·182	1·8	2·9	120·0
0·563	5·3	8·5	116·0
1·292	11·3	17·5	128·0
2·257	18·1	26·9	140·5
3·272	24·4	35·1	146·5
5·183	33·9	46·0	151·0
7·153	41·4	54·1	151·0
10·092	50·0	62·5	148·5

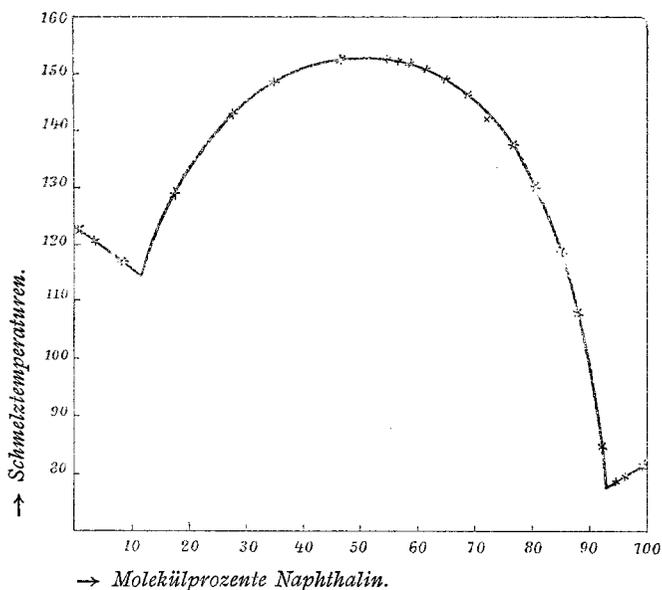


Fig. 3. Schmelzdiagramm von Naphthalin-Trinitrobenzolgemischen.

Ebenso zeigt das ersterer Verbindung zukommende Schmelzpunktsmaximum eine etwas geringere Abflachung, was auf einen höheren Beständigkeitsgrad der Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin hindeutet, als er der analogen Trinitrotoluol-Verbindung zukommt.

5. Gleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin.

Hepp hatte eine Verbindung von *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin beschrieben. Die Aufnahme des Schmelzdiagramms (Fig. 4) ergab ein äußerst interessantes Bild. Der zwischen einer Zusammensetzung von 40 und 55·5 Molekülprozenten Dinitrobenzol liegende Teil der Schmelzkurve stellt annähernd eine Gerade dar, die die beiden Punkte e_1 und e_2 verbindet; für den ersten Anblick hat es den Anschein, als ob innerhalb dieses Intervalles isomorphe Mischungen beständen, deren Eigenschaften — in diesem Falle der Schmelzpunkt — sich additiv aus ihren Komponenten, als welche Gemenge von 40 und 58 Molekülprozenten Dinitrobenzol beziehungsweise 60 und

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Dinitrobenzol.**a) Dinitrobenzolzusatz zu Naphthalin.**

Menge Naphthalin: 12·184 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Molekülprocente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·6
0·521	4·1	3·2	78·5
1·568	11·4	8·9	75·0
2·445	15·3	12·1	72·5
4·125	25·3	20·5	67·5
5·130	29·6	24·3	64·2
6·103	33·4	27·6	61·3
8·252	40·3	34·0	56·3
9·940	44·9	38·3	52·0 ¹
12·190	50·0	43·3	50·8 ²

b) Naphthalinzusatz zu Dinitrobenzol.

Menge Dinitrobenzol: 12·120 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Molekülprocente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	87·5
0·609	95·3	93·9	83·0
1·289	90·3	87·5	79·0
2·125	85·2	78·9	75·0
3·621	77·1	72·0	66·5
4·703	72·1	66·1	60·0
6·231	66·1	59·9	53·0
7·660	61·1	54·4	50·4
9·233	56·8	50·0	50·8
11·133	52·2	45·4	50·4
14·328	45·8	39·2	51·8
17·448	41·7	35·3	55·5

¹ Während des Gefrierenlassens sank der Schmelzpunkt allmählich, um bei 50·3 konstant zu bleiben.

² Während des Gefrierenlassens blieb das Thermometer konstant bei 50·8°.

c) Zusatz von Dinitrobenzol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 8·932 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Molekülprocente Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
7·152	44·7	38·1	51·7
8·348	48·6	41·9	50·4
8·892	50·0	43·3	50·5
9·585	53·1	46·3	50·6
11·039	55·3	49·1	50·8
12·473	58·4	51·7	50·8
14·546	62·1	55·5	50·6
15·849	64·1	57·7	50·5

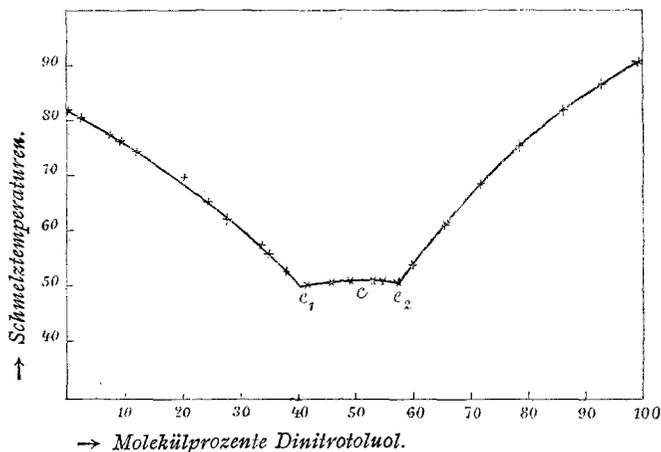


Fig. 4. Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Naphthalin.

42·0 Molekülprocente Naphthalin, beide vom Schmelzpunkt 50·3 und 50·5 fungieren. Genauere Messungen zeigten aber, daß der zwischen beiden Punkten e_1 und e_2 liegende, einer Zusammensetzung von 50 Molekülprozenten der beiden Komponenten dieses Gleichgewichtes entsprechende Punkt c einen konstanten Schmelzpunkt von 50·8° besitzen. Gemenge, die

sowohl mehr Dinitrobenzol als auch Naphthalin enthalten, also zwischen c und e_2 beziehungsweise zwischen c und e_1 liegen, zeigen etwas niedrigere Schmelzpunkte, die aber beim weiteren Gefrierenlassen nicht konstant bleiben, sondern allmählich bis zu Werten von $50\cdot5$ und $50\cdot3^\circ$ sinken und erst dann konstant bleiben. Wir haben es hier unzweifelhaft mit einer Verbindung zwischen *m*-Dinitrobenzol und Naphthalin zu tun, der der bei c liegende Schmelzpunkt von $50\cdot8^\circ$ zukommt; bei e_1 und e_2 liegen die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und Naphthalin einerseits, *m*-Dinitrobenzol andererseits. Die Verbindung ist in ihrer Schmelze weitgehend in ihre Einzelbestandteile gespalten, wie das enorm abgeflachte Maximum der Schmelzkurve andeutet und besteht nur über das geringe Intervall von $18\cdot0$ Molekülprozenten, so daß es dazu kommt, daß der der Verbindung Dinitrotoluol-Naphthalin angehörige Teil der Schmelzkurve annähernd das Bild einer Geraden gibt.

Da auf diese Weise leicht isomorphe Mischungen vorgetauscht werden können, habe ich derartige Fälle mit dem Namen pseudoisomorpher Mischungen belegt.

6. Gleichgewicht zwischen Mononitrobenzol und Naphthalin.

Die Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen der beiden Stoffe zeigte, daß eine Verbindung zwischen Nitrobenzol und Naphthalin nicht existiert (siehe Tabelle 5 und Fig. 5).

Es konnte nur ein eutektischer Punkt e einer Zusammensetzung von 14 Molekülprozenten Naphthalin und 86 Molekülprozenten Nitrobenzol vom Schmelzpunkt $-6\cdot8$ nachgewiesen werden. Gleichwohl deutet die starke Krümmung der Löslichkeitskurve des Naphthalins darauf hin, daß zwischen den beiden Stoffen eine gewisse Attraktion sich bemerkbar machen dürfte.

Bemerkt sei hier nur kurz, daß in diesem Falle wie auch weiterhin, außer wo ausdrücklich anders bemerkt, die unterhalb 0° liegenden Schmelz- beziehungsweise Erstarrungspunkte durch Einbringen des Gefäßes mit der Schmelze in Eis-Kochsalzkältemischung bestimmt wurden.

Tabelle 5.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Nitrobenzol.

a) Nitrobenzol; Zusatz von Naphthalin.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
α) Menge Nitrobenzol: 12·316 g			
0·000	0·0	0·0	+ 3·0
0·573	4·4	4·3	+ 1·0
1·247	9·2	8·9	— 2·0
2·259	15·5	15·0	— 3·5
3·492	22·1	21·4	+12·0
4·591	27·1	26·4	+19·0
6·796	35·6	34·7	+30·0
β) Menge Nitrobenzol: 9·396 g			
5·785	38·1	37·2	34·0
7·326	43·8	42·9	40·0
8·993	48·9	47·9	45·0
10·685	53·2	52·2	49·0
13·650	59·2	58·3	54·0

b) Naphthalin; Zusatz von Nitrobenzol.

Menge Naphthalin: 8·654 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81·0
1·977	81·4	80·8	70·0
3·160	73·3	72·5	64·0
5·229	62·3	61·4	56·0
7·031	55·2	54·2	50·0

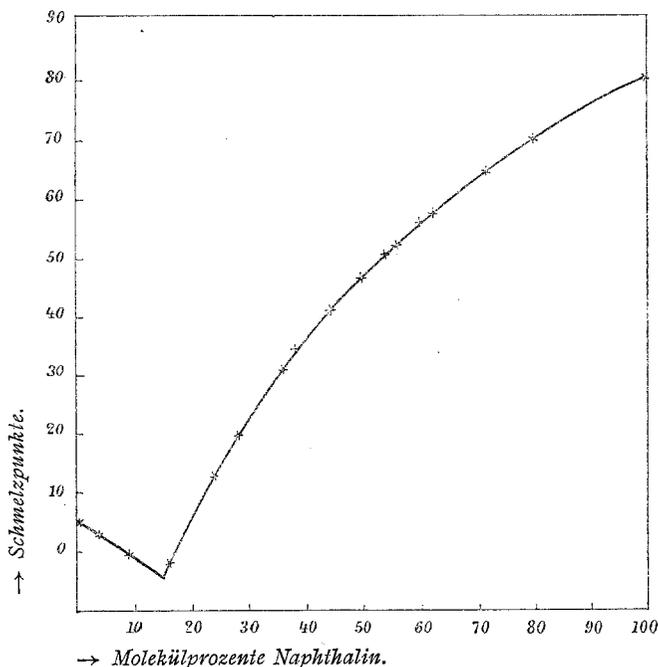


Fig. 5. Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrobenzol und Anilin.

7. Gleichgewicht zwischen 2, 4, 6-Trinitrophenol und Naphthalin.

Diese beiden Stoffe geben eine additionelle Verbindung. Das von mir loc. cit. gegebene Schmelzdiagramm von Pikrinsäure und Naphthalin zeigt ein mäßig abgeflachtes Schmelzpunktsmaximum bei 147° und 50 Molekülprozenten der beiden Komponenten. Der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve reicht über ein Intervall von 88 Molekülprozenten zwischen den beiden eutektischen Punkten bei 4 und 12 Molekülprozenten Naphthalin vom Schmelzpunkt 78° und 110° . Es zeigt diese Verbindung also ähnlich den übrigen untersuchten Verbindungen von Trinitroderivaten mit Naphthalin eine relativ große Beständigkeit gegenüber den aus Dinitrokörpern und Naphthalin zusammengesetzten Verbindungen, wie im weiteren zu sehen ist.

8. Gleichgewicht zwischen 2,4-Dinitrophenol und Naphthalin.

Nach den Angaben von Grüner¹ bilden diese beiden Stoffe eine Verbindung, was denn auch die Aufnahme des Schmelzdiagramms ergab.

Nach Fertigstellung meiner Untersuchungen veröffentlichten Saposchnikow und Helwig² Schmelzdiagramme zwischen 2,4-Nitrophenol und Naphthalin.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und Dinitrophenol.

a) Zusatz von Dinitrophenol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 11·267 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Molekülprozent Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·479	4·3	3·0	79·0
1·223	9·6	6·9	76·5
2·166	16·4	12·0	73·5
3·173	22·2	16·6	74·0
4·306	27·6	21·0	79·5
6·454	36·7	28·8	87·0
7·948	41·2	32·8	89·0
9·666	46·4	37·1	90·5
12·953	53·7	44·7	92·0
16·848	59·8	50·9	92·0
21·688	64·0	55·4	91·5

¹ Grüner, Zeitschrift für Chemie, herausgeg. von Beilstein, Hübner und Fittig, Bd. 4, p. 213 (1868).

² Saposchnikow und Helwig, Journal der Russischen phys.-chem. Gesellschaft, 35, p. 1075, 1904.

b) Zusatz von Naphthalin zu Dinitrophenol.

Menge Dinitrophenol: 12·503 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Molekülprozent Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	110·0
1·077	91·9	88·8	104·0
2·544	83·3	77·1	96·0
4·184	74·9	67·6	90·0
5·532	69·4	61·3	89·5
6·924	64·4	55·8	91·6
7·718	61·9	53·1	92·0
8·779	58·7	49·7	92·0
10·298	54·8	45·8	91·0
11·903	51·2	42·3	91·5
14·998	45·5	36·8	90·5
18·662	40·1	31·8	88·5

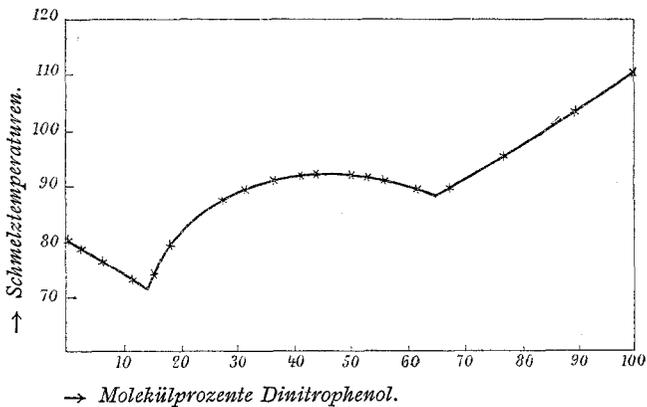


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Naphthalin-Dinitrophenolgemischen.

Die Versuchsergebnisse genannter Autoren stimmen mit meinen recht gut überein.

Sie finden bei 91.7° ein Maximum der Schmelzkurve bei 50 Molekülprozenten, der Verbindung 2,4-Dinitrophenol-Naphthalin entsprechend, bei 15 und 67.6 Molekülprozenten Dinitrophenol die beiden eutektischen Punkte vom Schmelzpunkt von 72 und 91° .

Ich beobachtete, wie aus umstehendem Schmelzdiagramm zu ersehen ist, das Maximum der Schmelzkurve bei 91.5° ; die eutektischen Punkte liegen bei 15 und 64 Molekülprozenten Dinitrophenol vom Schmelzpunkt 72 und 88° .

Wie wir sehen ist das Maximum der Schmelzkurve stark abgeflacht; es ist dies in stärkerem Maße der Fall als bei der analogen Trinitroverbindung. Das Beständigkeitsintervall reicht über 49 Molekülprozente.

Wir haben also auch bei den Nitroabkömmlingen des Phenols den Fall, daß die additionellen Verbindungen der Dinitroderivate weniger beständig sind als die der Trinitroderivate; die Monoderivate geben, wie wir im folgenden sehen werden, keine Verbindungen.

9. Gleichgewicht zwischen *p*- und *o*-Nitrophenol und Naphthalin.

Die beiden untersuchten Monoderivate geben mit Naphthalin Schmelzkurven von für den Fall, normalem Verlauf, daß die beiden Komponenten keine Verbindung eingehen (siehe Tabelle 7 und 8, Fig. 7 und 8).

Wir sehen, die Schmelzdiagramme stellen zwei sich schneidende Gerade mit einem eutektischen Punkte vor. Besonders im Falle *p*-Nitrophenol-Naphthalin (Fig. 8) verlaufen die Löslichkeitslinien der beiden Stoffe vollständig gerade, so wie dies in der Regel nur an anorganischen Beispielen zu beobachten ist, in welchen Fällen es möglich wird, aus den Schmelzwärmen der beiden Stoffe ohneweiters den Verlauf des Schmelzdiagramms zu berechnen. Der eutektische Punkt zwischen Naphthalin und *o*-Nitrophenol liegt bei einer Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Naphthalin und 70 Molekülprozenten *o*-Nitrophenol und hat einen Schmelzpunkt von 30° .

Tabelle 7.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *o*-Nitrophenol.

*a) Zusatz von *o*-Nitrophenol zu Naphthalin.*

Menge Naphthalin: 19·822 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	80·5
0·983	91·6	92·2	77·0
2·487	81·3	82·5	71·0
4·564	70·3	72·0	64·0
6·061	64·1	66·0	60·5
7·908	57·8	59·8	56·0
9·664	52·8	54·9	52·5
11·327	48·8	50·7	49·0
14·989	41·9	44·0	44·0
18·406	37·0	39·0	39·5
22·230	32·8	34·6	34·8
25·961	29·4	31·1	31·0

*b) Zusatz von Naphthalin zu *o*-Nitrophenol.*

Menge *o*-Nitrophenol: 16·895 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	45·0
0·949	5·3	5·7	42·0
2·226	11·2	12·0	39·0
4·773	22·2	23·5	34·0
6·300	27·2	28·8	31·0
7·121	29·7	31·4	32·0
8·071	32·3	34·1	34·0

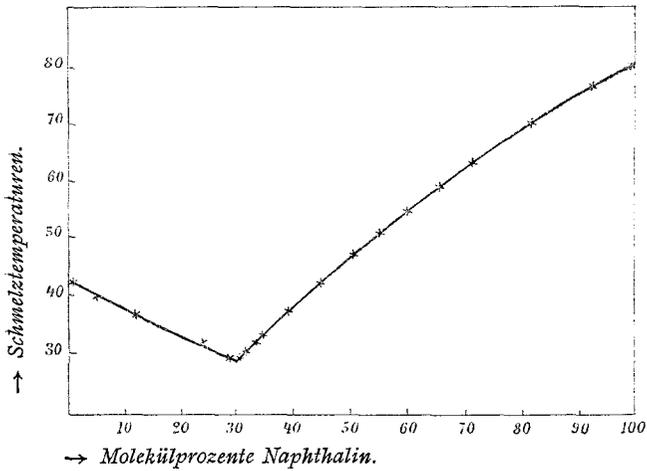
Fig. 7. Schmelzdiagramm von Naphthalin-*o*-Nitrophenolgemischen.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Naphthalin und *p*-Nitrophenol.

a) Zusatz von Naphthalin zu *p*-Nitrophenol.

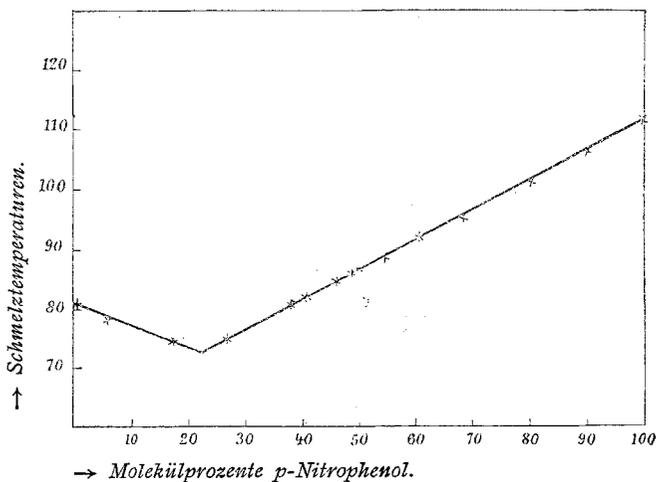
Menge *p*-Nitrophenol: 9·666 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Nitrophenol	Molekülprozent Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	113·0
0·992	90·7	90·0	107·0
2·230	81·2	79·9	102·0
4·078	70·4	68·6	95·5
5·755	62·7	60·7	92·0
7·161	57·4	55·4	89·0
9·034	51·7	49·6	87·0
11·085	46·6	44·6	84·5
12·948	42·8	40·8	82·5

b) Zusatz von *p*-Nitrophenol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 13·493 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gewichtspro-zente Nitrophenol	Molekülpro-zente Nitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·5
0·993	6·7	6·3	78·0
3·246	19·4	18·1	75·0
5·351	29·1	26·9	75·0
8·934	39·8	38·1	81·0
12·513	48·1	46·1	85·0

Fig. 8. Schmelzdiagramm von Naphthalin-*p*-Nitrophenolgemischen.

Der eutektische Punkt zwischen *p*-Nitrophenol und Naphthalin liegt bei einer Zusammensetzung von 23 Molekülprozent *p*-Nitrophenol und 77 Molekülprozent Naphthalin und einem Schmelzpunkt von 73°.

II. Gleichgewichte zwischen Anilin und Nitrokörpern.

Das angewandte Anilin wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt, bis es einen konstanten Siedepunkt von 182° hatte.

1. Gleichgewicht zwischen *s*-Trinitrobenzol und Anilin.

Von Hepp war eine Verbindung dieser beiden Stoffe in Form roter Nadeln beschrieben worden.¹ Die Aufnahme der Schmelzkurve von Gemengen von Trinitrotoluol und Anilin bestätigten die Existenz einer Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen.

Tabelle 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Trinitrobenzol.

Menge Trinitrobenzol: 9·558 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Molekülprocente Trinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·2
0·683	93·4	86·1	109·0
1·353	87·6	75·6	110·0
2·674	78·2	61·0	123·0
3·486	73·3	54·5	125·0
4·552	67·7	47·9	125·0
5·966	61·6	41·2	124·0
7·415	56·3	36·0	121·0
13·762	41·0	23·3	107·0

¹ Hepp, Liebig's Annalen, 215, 313 (1882).

b) Zusatz von Trinitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 13·070 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Molekülprocente Trinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·098	0·7	0·3	— 6·0
0·206	1·5	0·7	— 6·0
0·635	4·6	2·0	+ 16·0
1·520	10·4	4·8	+ 46·0
2·963	18·5	9·0	+ 71·0
4·784	26·8	13·8	+ 88·0
7·268	36·2	19·8	102·0
9·962	43·3	25·0	110·5

Bei 50 Molekülprozenten bemerken wir ein Maximum der Schmelzkurve von 125°, das der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin entspricht. Die relativ geringere Abflachung gegenüber dem Verlauf der Schmelzkurve Trinitrobenzol-Naphthalin zeigt, daß die erstere Verbindung jedenfalls beständiger sein dürfte als die Verbindung Trinitrobenzol-Naphthalin, welcher Umstand mit der stärker positiven Natur des Anilins gegenüber dem Naphthalin im Einklange steht.

Von den beiden von der Theorie geforderten kryohydatischen Punkten konnte nur der zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin existierende festgelegt werden. Es liegt bei einer Zusammensetzung von 82 Molekülprozenten Trinitrobenzol und 18 Molekülprozenten Anilin und zeigt einen Schmelzpunkt von 101°. Beim Ersatz von 2 Molekülprozenten Anilin durch Trinitrobenzol war der Schmelzpunkt schon um 20° gestiegen. Wie aus der Tabelle 9, b, Zeile 2 und 3 zu ersehen ist, sinkt der Schmelzpunkt vom reinen Anilin beim Ersatz von 0·3 Molekülprozenten, um bei einem Ersatz von 0·7 Molekülprozenten durch Trinitrobenzol wieder

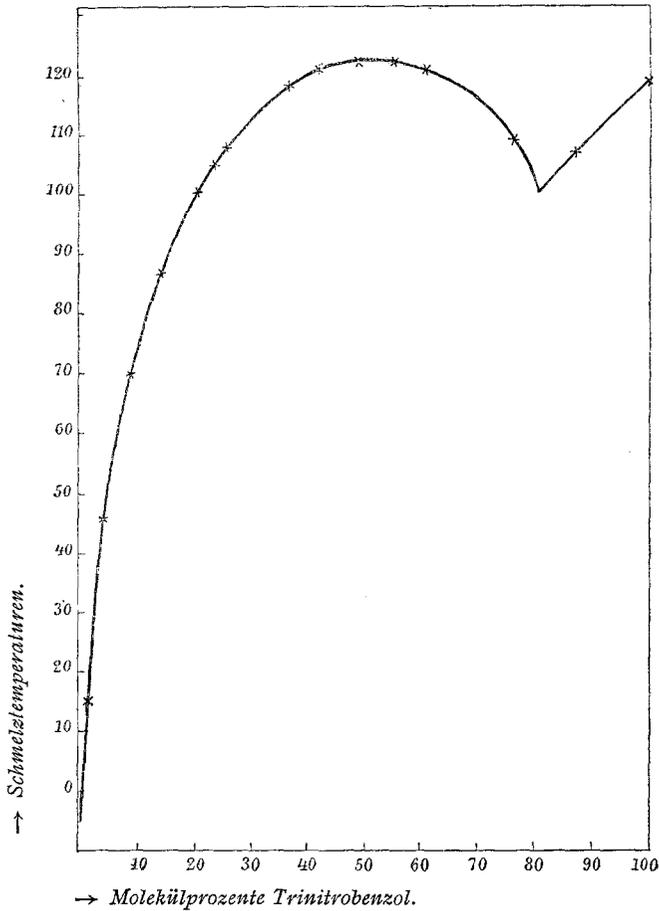


Fig. 9. Schmelzdiagramm von Trinitrobenzol-Anilingemischen.

zu steigen. Der eutektische Punkt zwischen Anilin und der Verbindung Trinitrobenzol-Anilin muß daher eine Zusammensetzung besitzen, die innerhalb eines Gemenges von 0·3 und 0·7 Molekülprozenten Trinitrotoluol liegt. Die Verbindung beherrscht einen relativ großen Teil der Schmelzkurve von zirka 81·5 Molekülprozenten, hat daher, wie ich eingangs als Bezeichnung vorschlug, ein großes Beständigkeitsintervall.

2. Gleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Anilin.

In der Literatur finden sich keine Angaben über die Existenz einer Verbindung zwischen diesen beiden Stoffen.

Aufschluß über das Bestehen einer solchen Verbindung gibt uns sofort die Aufnahme des Schmelzdiagramms.

Tabelle 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrobenzol und Anilin.

a) Zusatz von Dinitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 8·684 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprozent Dinitrobenzol	Molekülprozent Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·143	1·6	0·9	— 6·0
0·240	2·7	1·5	— 6·0
0·684	7·3	4·2	— 8·0
1·110	11·3	6·6	— 2·0
2·217	21·3	13·3	+14·0
3·900	31·0	19·9	+25·5

b) Zusatz von Anilin zu Dinitrobenzol.

Menge Dinitrobenzol: 8·959 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Dinitrobenzol	Molekülprozent Dinitrobenzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	91·0
0·476	94·9	91·1	85·5
1·106	89·0	81·8	80·0
2·559	77·8	66·0	65·0
4·106	68·5	54·6	53·0
5·769	60·8	46·2	41·5
8·367	51·7	39·0	39·0
10·688	45·6	31·8	37·0
13·344	41·1	28·3	33·0
18·849	32·2	20·8	26·5

Wir sehen, daß die Schmelzkurve von einer Zusammensetzung von 100 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol, dem Punkt *a* an, stetig fällt, um bei 48 Molekülprozenten einen scharfen Knick *c* zu zeigen. Wir befinden uns also zwischen *a* und *c* auf der Löslichkeitskurve reinen *m*-Dinitrobenzols. Von *c* nach *e* befinden wir uns auf einer anderen Löslichkeitskurve, der, wie wir sehen werden, einer Verbindung Dinitro-

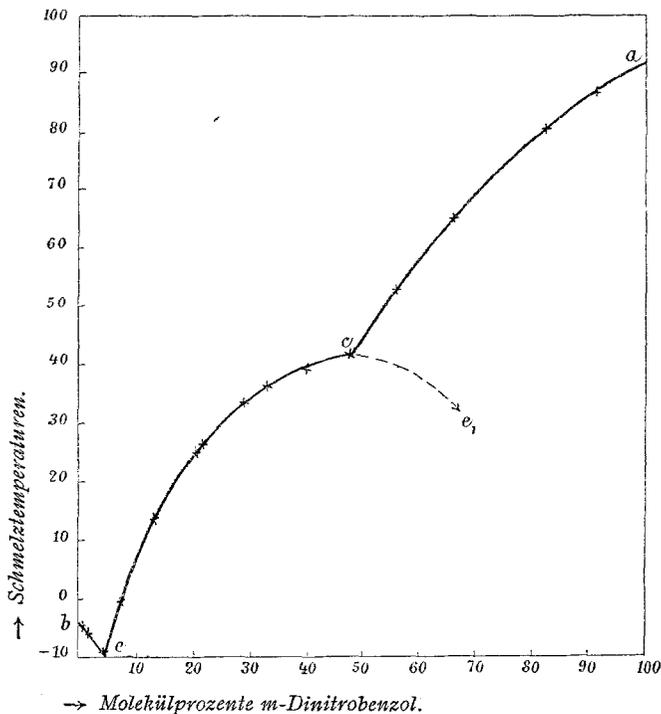


Fig. 10. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *m*-Dinitrobenzol.

benzol-Anilin zukommenden Löslichkeitslinie. Das Stück *be* stellt die Löslichkeitskurve reinen Anilins vor.

Wir haben hier einen analogen Fall, wie er von Kurilow¹ bei der Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen β -Naphtol und Pikrinsäure beobachtet wurde. Die Löslichkeitslinie reinem *m*-Dinitrobenzols überdeckt den der Verbindung

¹ Kurilow, Zeitschrift für physik. Chemie, 25, 547 und 673 (1897).

zwischen den beiden Komponenten, hier *m*-Dinitrobenzol-Anilin zukommenden Teil der Schmelzkurve, so daß es weder zur Ausbildung eines Schmelzpunktmaximums bei 50 Molekülprozenten, noch einem eutektischen Punkte kommt. Lediglich ein Knick *c* zeigt an, daß wir uns auf zwei verschiedenen Löslichkeitslinien bewegen. Durch extrapolatorische Verlängerung des Teiles *ec* nach *e*₁ können wir uns ein Bild der Schmelzkurve machen, wenn dieses Übergreifen der Schmelzkurve nicht einträte.

Als Beweis, daß wir es wirklich mit einer Verbindung zwischen Anilin und Dinitrobenzol zu tun haben, dient folgender Versuch: Für den Fall der Existenz einer Verbindung muß beim Gefrierenlassen einer Schmelze von einer Zusammensetzung, die zwischen *e* und *c* liegt, diese Verbindung von einem Schmelzpunkt von zirka 40° auskristallisieren, während im gegenteiligen Falle sich Kristalle reinen *m*-Dinitrobenzols vom Schmelzpunkt von 91° ausscheiden müßten.

Ein Gemenge von 20 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol und 80 Molekülprozenten Anilin schieden denn auch in der Tat Kristalle vom Schmelzpunkt 40° aus.

Das Gemenge wurde nämlich etwa zur Hälfte erstarren gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und von der so erhaltenen Kristallmasse in bekannter Weise der Schmelzbeziehungsweise Erstarrungspunkt zu obgenanntem Werte bestimmt.

Es existiert also eine Verbindung zwischen Dinitrobenzol und Anilin. Man kann aber nur einen eutektischen Punkt, den zwischen Anilin und der Verbindung, festlegen. Er liegt bei einer Zusammensetzung von 4 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol und 96 Molekülprozenten Anilin und hat einen Schmelzpunkt von -8°.

Der zweite von der Theorie verlangte eutektische Punkt zwischen der Verbindung und reinem *m*-Dinitrobenzol fällt mit dem Punkt *c* zusammen.

Betrachten wir den Gang des der Verbindung Dinitrobenzol-Anilin zukommenden realisierbaren Teiles der Schmelzkurve *ce* und vergleichen ihn mit dem analogen Teile der Schmelzkurve der Verbindung Trinitrobenzol und Anilin, so

sehen wir, daß er bedeutend stärker abgeflacht ist als letzterer. Wir sehen also auch hier, daß die Verbindungen der Trinitroderivate in der Schmelze beständiger sind als die der entsprechenden Dinitroderivate. So ist auch das Beständigkeitsintervall der Verbindung ein geringes, eines von nur 44 Molekülprozenten.

3. Gleichgewicht zwischen Nitrobenzol und Anilin.

Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe liegen hier relativ niedrig, und zwar von Nitrobenzol bei $+3^{\circ}$, von Anilin bei -5.5° . Da wechselseitiger Zusatz beider Stoffe zueinander die Schmelztemperaturen weiterhin erniedrigt, mußte infolge der auftretenden tiefen Temperaturen die Versuchsanordnung etwas geändert werden.

Das Gefäß, in welchem der Schmelzpunkt der durch Zusatz von Anilin zu reinem Nitrobenzol beziehungsweise von Nitrobenzol zu reinem Anilin entstehenden Gemenge bestimmt wurde, brachte ich in einen Luftmantel, der durch ein Gemisch von Äther und Kohlensäure gekühlt war. Unter stetem Rühren mit einem Glasrührer wurde das zu untersuchende Gemenge zum Erstarren und durch Herausnehmen aus dem Luftmantel bei der Zimmertemperatur wieder zum Schmelzen gebracht.

Die Temperaturablesung erfolgte mittels eines selbstgefertigten Eisen-Konstantanthermoelementes. Die eine Lötstelle desselben wurde in schmelzendem Eis dauernd auf 0° erhalten, die andere in das Gemenge, dessen Erstarrungstemperatur zu bestimmen war, gebracht. Der durch diese Temperaturdifferenz erzeugte Thermostrom bewirkte, durch ein Siemens-Halske'sches Spiegelgalvanometer geschickt, einen Ausschlag des den Spiegel tragenden Glockenmagneten, der durch ein in einer Entfernung von 2 m aufgestelltes Fernrohr mit Skala abgelesen wurde.

Auf Grund der bekannten Tatsache, daß die durch den Ausschlag des Spiegelgalvanometers gemessene Intensität eines Thermostromes proportional ist der Temperaturdifferenz der Lötstellen des Thermoelementes, nahm ich behufs der Messung

der Erstarrungspunkte folgende Eichung vor: Beide Lötstellen wurden in schmelzendes Eis gebracht. Der sich hierbei im Fadenkreuz einstellende Teilstrich entspricht der Temperatur von 0° . Sodann wurde die eine Lötstelle in siedende Kohlensäure, die durch Mischen von Äther mit fester Kohlensäure erzeugt wurde, eingebracht, die andere Lötstelle im schmelzenden Eise belassen. Das Fadenkreuz verschob sich um 210 Teilstriche. Da nach Literaturangaben siedender Kohlensäure eine Temperatur von -78° zukommt, muß man den bei einem beliebigen Erstarrungspunkt beobachteten Galvanometerausschlag dementsprechend mit $\frac{78}{210}$ multiplizieren, um die Erstarrungstemperatur in Graden Celsius zu erfahren. Da es ja nur auf eine Genauigkeit von höchstens Zehntelgraden ankommt, setzte ich den Galvanometerausschlag direkt der Temperatur proportional, ohne für den Ausschlag irgend eine Winkelkorrektur anzubringen.

Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder. In der vierten Spalte von links ist die Anzahl der Teilstriche des Galvanometerausschlages bei der Erstarrungstemperatur gegeben; durch Multiplikation mit $\frac{78}{210}$ erhalten wir den Wert des Erstarrungspunktes in Celsiusgraden, der in der fünften Spalte eingetragen ist.

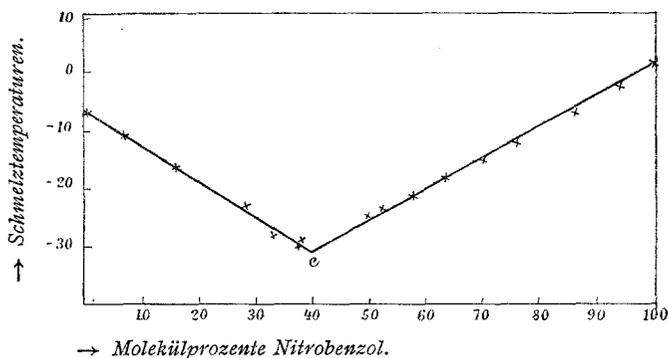


Fig. 11. Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und Nitrobenzol.

Tabelle 11.

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und Nitrobenzol.*a) Zusatz von Anilin zu Nitrobenzol.*

Menge Nitrobenzol: 13·034 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente Nitrobenzol	Molekülprocente Nitrobenzol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	+ 7·5	+ 2·8
0·646	95·3	94·0	— 2·5	— 0·9
1·847	87·6	86·3	—16·5	— 6·1
3·121	80·6	76·0	—28·0	—10·4
4·364	74·9	69·5	—39·5	—14·7
9·014	59·1	52·4	—70·0	—22·7
16·294	44·4	37·9	—84·0	—29·8
20·564	38·8	32·6	—74·0	—27·5

b) Zusatz von Nitrobenzol zu Anilin.

Menge Anilin: 9·418 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprocente Nitrobenzol	Molekülprocente Nitrobenzol	Galvanometerausschlag	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	—16·5	— 6·1
0·952	9·2	7·2	—27·0	—10·0
2·353	20·0	16·0	—42·0	—15·6
5·007	34·7	28·9	—60·0	—22·3
7·664	44·9	38·3	—78·0	—29·0
9·283	49·6	42·9	—80·0	—29·7
12·693	57·4	50·6	—65·0	—24·1
16·378	63·2	57·0	—55·5	—20·4
20·661	68·7	62·6	—46·5	—17·3

Wie aus dem Verlauf der Schmelzkurve ersichtlich ist, geben Anilin und Nitrobenzol keine Verbindung. Das Bild der Schmelzkurve ist das zweier sich schneidender Gerader mit einem eutektischen Punkte, von einer Zusammensetzung von 41 Molekülprozenten Nitrobenzol und 59 Molekülprozenten Anilin und einem konstanten Schmelzpunkt von $29 \cdot 8^\circ$.

4. Gleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Anilin.

Eine Verbindung von Trinitrotoluol und Anilin war gleichfalls von Hepp¹ beschrieben worden. Die Aufnahme des Schmelzdiagramms zeigte, daß eine Verbindung zwischen je einem Molekül dieser beiden Stoffe existiert.

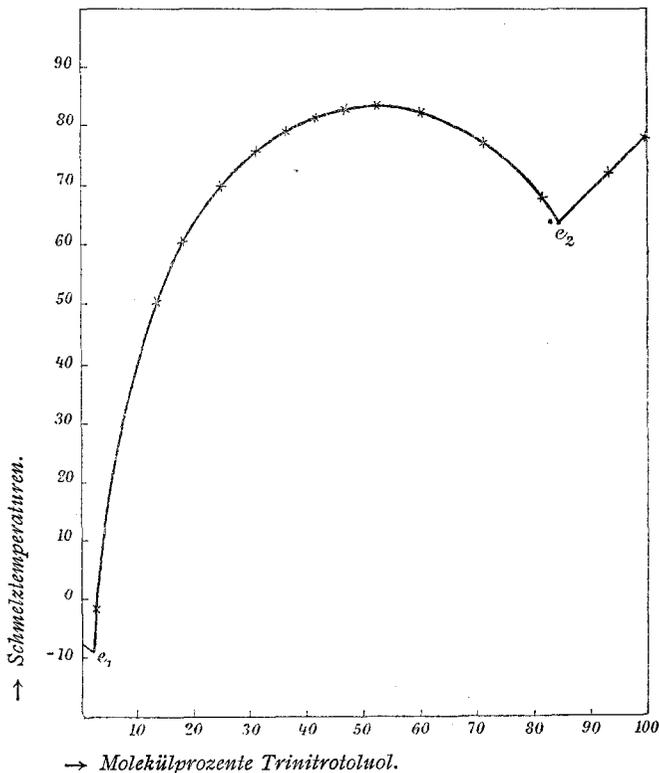


Fig. 12. Schmelzdiagramm von Trinitrotoluol-Anilingemischen.

¹ Liebig's Annalen, 215, 313 (1882).

Tabelle 12.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Trinitrotoluol.

Menge Trinitrobenzol: 10·559 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Trinitrotoluol	Molekülprozent Trinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	82·0
0·654	96·5	91·9	74·5
1·838	85·2	70·2	78·0
2·939	77·7	58·8	84·0
4·125	71·9	51·2	85·0
5·349	66·4	44·8	85·0
6·360	62·4	40·5	84·0
7·920	57·1	35·3	81·5
10·381	50·4	29·4	77·0

b) Zusatz von Trinitrotoluol zu Anilin.

Menge Anilin: 10·071 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozent Trinitrotoluol	Molekülprozent Trinitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·442	4·2	1·8	— 1·0
1·715	14·5	6·5	+35·0
3·126	23·7	11·3	+52·0
4·837	32·4	16·4	+62·0
7·510	42·7	23·4	+71·0
10·159	50·3	29·3	+77·0

Wir sehen, daß die Abflachung des Schmelzpunktmaximums merklich stärker ist als bei der analogen Trinitrobenzol-Verbindung, erstere Verbindung daher im Schmelzen in weit stärkerem Maße in ihre Komponenten zerfällt. Gleichwohl reicht der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve über ein großes Intervall von e_1 bis e_2 , den beiden eutektischen Punkten zwischen der Verbindung Trinitrotoluol-Anilin und ihren Einzelkomponenten Trinitrotoluol und Anilin; sie liegen bei einer Zusammensetzung von 85 Molekülprozenten beziehungsweise 1·5 Molekülprozenten Trinitrotoluol und zeigen einen Schmelzpunkt von 60 beziehungsweise -8° .

5. Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Anilin.

Analog der oben beschriebenen Verbindung Dinitrobenzol-Anilin wäre zu erwarten gewesen, daß auch Dinitrotoluol mit Anilin zu einer Verbindung zusammen tritt.

Ich nahm daher ein Schmelzdiagramm von wechselnden Gemengen dieser beiden Stoffe auf.

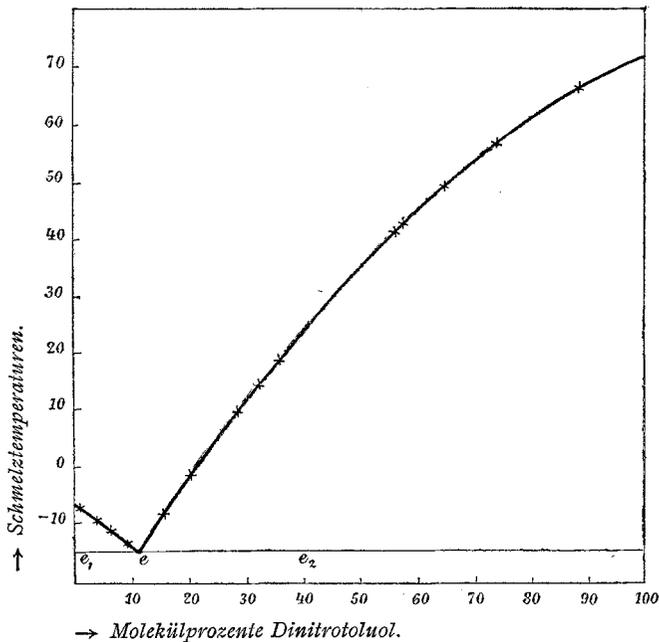


Fig. 13. Schmelzdiagramm von Dinitrotoluol-Anilingemischen.

Tabelle 13.

Gleichgewicht zwischen Dinitrotoluol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Dinitrotoluol.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Dinitrotoluol	Molekülprozent Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
α) Menge Dinitrotoluol: 13·286 g.			
0·000	100·0	100·0	71·0
0·876	93·8	89·0	65·0
2·417	84·6	74·0	56·0
3·780	77·9	64·2	49·0
5·524	70·7	55·2	41·0
6·814	66·1	49·9	37·0
8·424	61·2	44·6	31·0
10·644	55·5	39·0	24·0
12·648	51·7	35·3	20·0
β) Menge Dinitrotoluol: 7·531 g.			
2·884	72·3	57·2	42·0
3·945	65·6	48·7	36·5
5·739	56·7	40·1	26·0
8·034	48·4	32·4	15·0
14·692	33·9	20·8	0·0

b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Anilin.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprozent Dinitrotoluol	Molekülprozent Dinitrotoluol	Schmelzpunkt
α) Menge Anilin: 9·065 g.			
0·009	0·0	0·0	— 5·5
0·259	2·8	1·4	— 6·0
1·031	10·2	5·5	— 9·0
4·169	31·5	19·0	— 1·0
6·782	42·8	27·7	— 9·0
β) Menge Anilin: 13·692 g.			
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·887	6·1	3·2	— 8·0
2·467	15·3	8·4	—11·5
5·045	26·6	15·8	— 6·0
7·083	34·1	20·9	+ 0·0

Wir sehen jedoch, daß bei 50 Molekülprozenten oder in der Nähe von 50 Molekülprozenten weder ein Maximum der Schmelzkurve noch ein Knick derselben zu beobachten ist. Die Löslichkeitskurve von Dinitrotoluol verläuft stetig, wenn auch etwas gekrümmt. Das Schmelzdiagramm weist nur einen eutektischen Punkt bei einer Zusammensetzung von 11 Molekülprozenten Dinitrotoluol und 89 Molekülprozenten Anilin vom Schmelzpunkt -13° auf.

Es deutet dieses Bild des Schmelzdiagramms also darauf hin, daß zwischen den beiden Stoffen keine Verbindung existiert.

Daß dies wirklich der Fall ist, wurde noch auf zwei Wegen bewiesen.

Hätte ich den vielleicht nur schwach ausgeprägten Knick der Schmelzkurve übersehen, der eine Verbindung der beiden Komponenten andeutete, so müßten bei der teilweisen Kristallisation eines Gemenges von Dinitrobenzol und Anilin von einer Zusammensetzung zwischen 11 und 40 Molekülprozenten des ersteren Stoffes sich nicht Kristalle von reinem Dinitrotoluol, sondern solcher der Verbindung Dinitrotoluol-Anilin ausscheiden, denen ein Schmelzpunkt von zirka 35° , der Schmelzpunkt eines Gemenges beider Stoffe von 50 Molekülprozenten, zukommt.

Ein Gemenge von 35.3 Molekülprozenten Dinitrotoluol und 64.7 Molekülprozenten Anilin ließ ich etwa zur Hälfte erstarren und saugte rasch den ausgeschiedenen Kristallbrei ab. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 70° , war also reines Dinitrotoluol.

Der zweite Weg, um in einem Schmelzdiagramm Verbindungen nicht zu übersehen, ist der von Tamman vorgeschlagene, die Bestimmung der sogenannten »eutektischen Horizontalen«. Läßt man ein Gemenge zweier Stoffe erstarren, so wird während des Erstarrens die Temperatur immer sinken, weil mit Ausscheidung des einen Stoffes die Mutterlauge immer weniger von ihm enthält. Schließlich hat die Mutterlauge die Zusammensetzung des eutektischen Punktes. Während des Erstarrens eines solchen Gemenges bleibt die Temperatur jedoch konstant. Beim Erstarrenlassen verschiedener Gemenge zweier Stoffe, die keine Verbindung eingehen, wird daher schließlich der Erstarrungspunkt immer bei der Schmelztemperatur des eutektischen Punktes, in unserem speziellen Falle bei -13° , konstant bleiben.

Tragen wir diese konstanten Temperaturen in unsere Zeichnung ein, so erhalten wir dann die Gerade e_1ee_2 , die »eutektische Horizontale«. Existiert zwischen beiden Stoffen eine Verbindung, so müßten wir entsprechend den für diesen Fall vorhandenen zwei eutektischen Punkten auch zwei eutektische Horizontale beobachten können.

Das Experiment ergab aber nur eine eutektische Horizontale; es ist kein Zweifel darüber, daß zwischen diesen beiden Stoffen keine Verbindung existiert.

6. Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

Wie in Analogie mit dem Gleichgewicht Anilin-Nitrobenzol zu erwarten war, existiert zwischen diesen beiden eine Verbindung nicht.

Tabelle 14.

Gleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Nitrotoluol.

Menge Nitrotoluol: 9·885 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Nitrotoluol	Molekülprozent Nitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	51·3
0·238	97·7	96·6	49·5
1·743	85·0	79·0	39·5
2·612	79·3	72·2	35·0
3·783	72·4	64·0	30·0
5·246	65·3	56·1	24·5
6·280	61·2	51·6	21·0
8·099	55·0	45·4	16·0
10·029	49·6	40·1	10·0
13·080	43·1	34·0	5·0
21·633	31·4	23·7	— 5·5

b) Zusatz von Nitrotoluol zu Anilin.

Menge Anilin: 10·475 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Nitrotoluol	Molekülprozent Nitrotoluol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 5·5
0·550	5·0	3·5	— 8·0
1·840	14·9	10·6	— 13·0

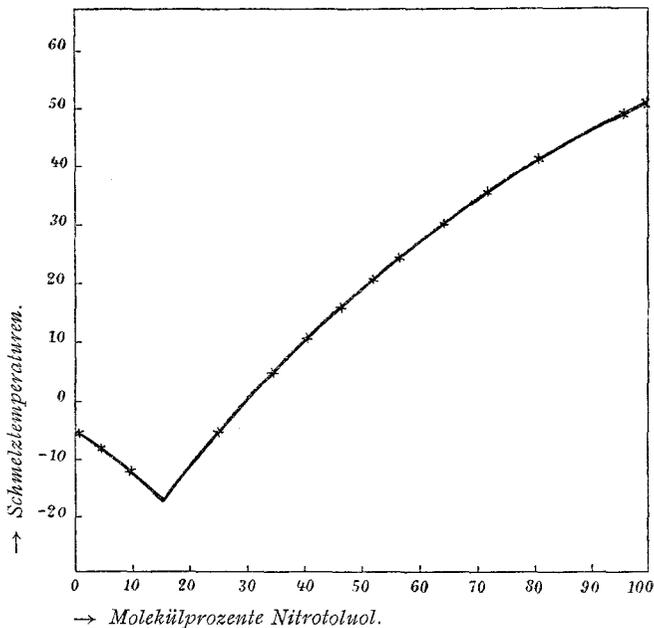


Fig. 14. Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrotoluol und Anilin.

Die Schmelzkurve setzt sich aus zwei sich schneidenden Geraden zusammen. Wir beobachten nur einen eutektischen Punkt bei einer Zusammensetzung von 15 Molekülprozenten Nitrotoluol und 85 Molekülprozenten Anilin von einem Schmelzpunkt von -17° .

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß die Verbindungen der Trinitroderivate mit Naphthalin und Anilin eine größere Beständigkeit zeigen als die analogen Verbindungen der Dinitroderivate, während die Mononitroderivate keine Verbindungen geben. Eine Ausnahmestellung nimmt das Dinitrotoluol ein, das mit Anilin keine Verbindung liefert.

2. Es wird der interessante Fall am Gleichgewicht Naphthalin-Dinitrobenzol beobachtet, daß der einer Verbindung beider Stoffe zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd

durch eine Gerade gegeben ist und wird dieser Fall als Fall »Pseudoisomorpher Mischungen« bezeichnet.

3. Die Neigung zweier Stoffe, zu einer Verbindung zusammenzutreten, ist in erster Linie durch die Größe des Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter der Komponenten gegeben; doch dürfte auch die Stellung der Substituenten von Einfluß sein.
