

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(III. Mitteilung)

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen der Herren **E. Benesch, W. Decolle, P. Dolch, K. Kaas, F. Pilch** und **F. Scherenziss.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 10 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

In einer früheren Mitteilung hatte ich gemeinsam mit O. Rodinis<sup>1</sup> unter anderem gezeigt, daß die Fähigkeit von Naphthalin, mit den isomeren Dinitrobenzolen und Dinitrotoluolen Verbindungen zu bilden, außer von der Elektroaffinität der betreffenden Nitroverbindung, in erster Linie von der Stellung der beiden Nitrogruppen abhängt. Es hatte sich damals als Spezialfall einer bei mehreren analogen Fällen zu Recht bestehenden Regel ergeben, daß, während *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphthalin Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis liefern, *o*-Dinitrobenzol diese Fähigkeit nicht besitzt und von den damals untersuchten vier Dinitrotoluolen nur diejenigen, bei denen die beiden Nitrogruppen weder zueinander noch beide zugleich zur CH<sub>3</sub>-Gruppe in Orthostellung sich befinden, d. i. bei 1:2:4- und 1:3:5-Dinitrotoluol. Wir erklärten dieses unterschiedliche Verhalten durch sterische Valenzbehinderung, die bei diesen Orthostellungen auftritt.

Es war nun von einem gewissen Interesse, die Additionsfähigkeit der isomeren Dinitrobenzole und Dinitrotoluole gegen-

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 125 (1906).

über anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, etwa Benzol und Phenanthren zu untersuchen und zu erfahren, ob die oben erwähnte Regel auch hier zu Recht besteht. Zumal wäre es von besonderem Interesse gewesen, für das System *m*-Dinitrobenzol-Naphthalin, bei welchem die äquimolekulare Verbindung dieser Stoffe im Schmelzfluß so weitgehend dissoziiert, daß der ihr zukommende Teil nahezu eine Horizontale darstellt — es ist dies ein von mir zum erstenmal beobachteter Fall<sup>1</sup> — ein Analogon zu finden. Bei dem System *m*-Dinitrobenzol-Phenanthren, bei dem ziemlich analoge Temperaturverhältnisse obwalten, wie beim System *m*-Dinitrobenzol-Naphthalin, wäre von vornherein ein analoges Verhalten nicht ausgeschlossen.

Ich habe deshalb im vorigjährigen und diesjährigen physikalisch-chemischen Praktikum einige Herren veranlaßt, die diesbezüglichen Schmelzdiagramme aufzunehmen, über welche Versuche im experimentellen Teile unter Angabe des betreffenden Beobachters berichtet wird.

Als allgemeines Ergebnis ist zu verzeichnen, daß aus dem Verlauf der Schmelzkurven keinerlei Andeutungen dafür zu finden sind, daß irgendeines der drei isomeren Dinitrobenzole mit Benzol sowohl, als irgendeines der drei zur Untersuchung verwendeten isomeren Dinitrotoluole (1,2,4, 1,2,6 und 1,3,4) als auch mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentreten. Von den drei isomeren Dinitrobenzolen gibt mit Phenanthren nicht nur das *o*-Dinitrobenzol, sondern auch das *m*-Dinitrobenzol keine Verbindung. Nur das *p*-Dinitrobenzol tritt mit Phenanthren, wie aus dem Verlauf des Schmelzdiagrammes und geeigneten Zeit-Abkühlungskurven zu ersehen ist, zu einer Verbindung zusammen, die sich aus 3 Molekülen Phenanthren und 1 Molekül *p*-Dinitrobenzol zusammensetzt. Ihr Existenzbereich ist nur klein, es liegt zwischen 69 und 79 Molekülprozenten Phenanthren. Wir kommen also zum Schlusse, daß von den nunmehr untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem, zwei und drei Benzolkernen der zweikernige, das Naphthalin, am fähigsten ist zur Bildung von Verbindungen. Während Naphthalin mit Ausnahme oben

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1283 (1905).

erwähnter Fälle sterischer Valenzbehinderung mit Dinitrobenzol und Dinitrotoluol Verbindungen liefert, geht Benzol wie Phenanthren diese Fähigkeit ab. Erst wenn wir die Elektroaffinität der erwähnten Dinitrokörper durch Einführung einer weiteren Nitrogruppe erhöhen, also Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol verwenden, tritt die Additionsfähigkeit gegenüber Phenanthren wieder auf. In beiden Fällen ergibt sich aus dem Verlauf der Schmelzkurven der beiden Systeme Phenanthren-Trinitrobenzol und Phenanthren-Trinitrotoluol, daß Phenanthren sowohl mit Trinitrobenzol als auch mit Trinitrotoluol zu Verbindungen im äquimolekularen Verhältnis zusammentritt.

### Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Schmelzdiagramme war die bekannte, von mir in der ersten Mitteilung ausführlich dargelegte.

#### 1. Lösungsgleichgewichte zwischen Benzol und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Die Versuchsergebnisse geben beistehende Tabellen wieder.

Tabelle 1 (Beobachter: W. Decolle).

#### Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und *m*-Dinitrobenzol.

Zusatz von *m*-Dinitrobenzol zu Benzol.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
a) Menge Benzol: 17·043 g			
0·000	100·0	100·0	5·0
2·330	88·0	94·5	2·2
3·044	84·8	92·7	1·1
4·514	79·1	89·1	0·5
5·936	74·2	86·0	4·2
6·663	71·9	84·6	12·0
7·545	69·1	82·8	17·2
8·647	66·3	80·9	20·0
9·689	63·7	79·0	22·5
11·224	60·3	76·5	25·4
13·858	55·1	72·5	30·5

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
<i>b</i> ) Menge Benzol: 14·719 g			
12·590	53·9	71·5	33·0
15·198	49·2	67·4	37·5
18·118	44·8	63·5	42·0
20·003	42·4	61·2	45·0
22·724	39·3	58·1	47·5
25·609	36·5	55·3	51·0
29·266	33·5	52·0	53·5
31·597	31·8	50·1	55·0
34·264	30·1	48·1	57·0
<i>c</i> ) Menge Benzol: 5·271 g			
15·197	25·8	43·2	59·0
19·446	21·3	36·8	64·5
23·454	18·3	32·8	68·0
27·728	16·0	29·1	74·5
32·478	13·9	26·2	75·0
36·108	12·7	24·3	76·0
39·285	11·8	22·2	77·0
44·815	10·5	20·5	79·0

Tabelle 2 (Beobachter: E. Benesch).

**Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und *o*-Dinitrobenzol.****Zusatz von *o*-Dinitrobenzol zu Benzol.**

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
<i>a</i> ) Menge Benzol: 4·733 g			
0·000	100·0	100·0	5·0
0·454	91·8	96·1	31·0
0·811	85·5	93·1	39·0
1·174	80·1	89·7	47·0
1·508	75·8	86·8	53·0

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
1·951	70·8	83·9	58·0
2·711	63·6	78·9	65·0
3·295	59·0	75·6	69·0
4·373	51·9	69·9	75·0
5·591	45·8	64·5	80·0
6·813	41·0	59·8	84·0
8·263	36·4	55·2	87·0
9·971	32·2	50·8	90·0
11·370	29·4	47·3	93·0
13·347	26·2	43·5	95·5
b) Menge Benzol: 6·644 g			
0·142	97·9	98·7	4·3
0·275	94·1	97·2	23·0

Tabelle 3 (Beobachter: F. Pilch).

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Benzol.Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Benzol.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
a) Menge Benzol: 9·318 g			
0·000	100·0	100·0	5·2
0·111	98·8	99·4	4·8
0·349	96·4	98·3	28·0 <sup>1</sup>
0·498	94·9	97·6	40·6
0·730	92·7	96·5	54·0
0·906	91·1	95·7	61·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lösungen angegebener Konzentration schieden Krystalle aus vom Schmelzpunkt 172° und erwiesen sich als reines *p*-Dinitrobenzol.

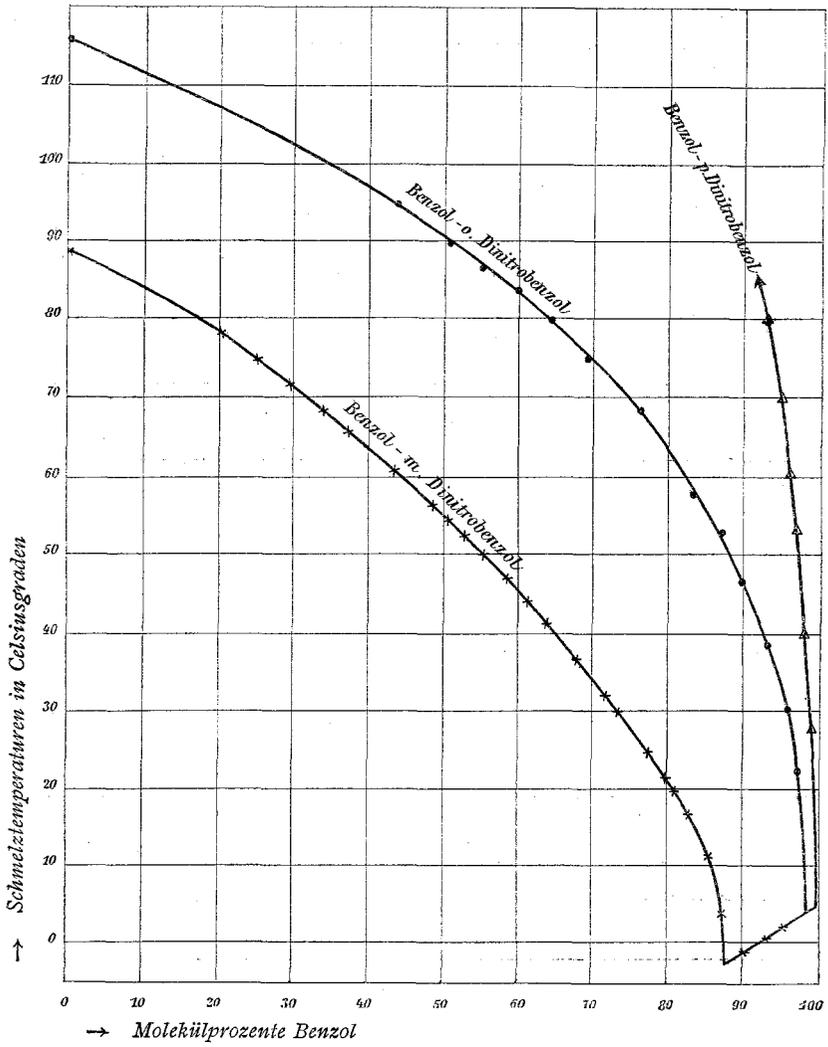


Fig. 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
<i>b) Menge Benzol: 10·168 g</i>			
1·275	88·7	94·5	70·5
1·677	85·7	92·8	78·9 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bei 80·9° tritt Sieden des Benzols ein. Es ist also hier die sogenannte »Kochgrenze« erreicht. Bei Zusammenbringen von Benzol und *p*-Dinitrobenzol im Verhältnis von 92·0 : 8·0 Molekülprozenten tritt eben noch Lösung des *p*-Dinitrobenzols ein. Bei 92·0 Molekülprozenten Benzol beträgt der Schmelzpunkt also 80·9°. Dieser Punkt ist im Diagramm mit \* bezeichnet.

Aus den die Versuchsergebnisse veranschaulichenden Diagrammen Fig. 1 ergibt sich, daß keines der drei Dinitrobenzole mit Benzol zu einer Verbindung zusammentritt. Die Löslichkeitslinien derselben in Benzol stellen stetige Kurven dar; die sich auch bei tieferen Temperaturen, etwa bei 10°, ausscheidenden Krystalle enthielten kein Benzol und erwiesen sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes als reine Dinitrobenzole.

Bei einer Mischung von 70 Molekülprozenten Benzol und 30 Molekülprozenten *m*-Dinitrobenzol nahm ich eine Zeit-Abkühlungskurve auf. Ihr stetiger Verlauf zeigt, daß die geringen Unregelmäßigkeiten, die das Schmelzdiagramm *m*-Dinitrobenzol-Benzol etwa bei 80 Molekülprozenten Benzol aufweist, nicht durch das Auftreten einer Umwandlungserscheinung zurückzuführen ist, sondern seinen Grund in Beobachtungsfehlern hat.

Die Beobachtung des Thermometers während des Erstarrens einer Mischung obiger Zusammensetzung ergab:

Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in Minuten	Temperatur
0	44	1·5	34
0·5	40	2·0	33
1·0	36	2·5	31

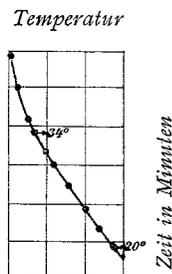


Fig. 2.

Zeit in Minuten	Temperatur	Zeit in Minuten	Temperatur
3·0	30	6·0	22
4·0	27	7·0	20
5·0	24		

Die in Fig. 2 gegebene Zeit-Abkühlungskurve ergibt den Erstarrungspunkt, d. i. das Ausscheiden der ersten Krystalle bei 34°, was sich dem Verlauf der Schmelzkurve sehr gut einpaßt, bei tieferer Temperatur keine Andeutung für irgendeine Umwandlungserscheinung.

## 2. Lösungsgleichgewichte zwischen Benzol und den isomeren Dinitrotoluolen: 1, 2, 4; 1, 2, 6; 1, 3, 4.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder, welche die Schmelzkurven der Fig. 3 veranschaulichen.

Tabelle 4 (Beobachter: E. Benesch).

### Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Zusatz von Dinitrotoluol zu Benzol.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
<i>a) Menge Benzol: 15·688 g</i>			
0·000	100·0	100·0	5·0
1·511	90·4	95·4	2·5
2·358	86·9	93·9	1·5
2·846	84·6	92·6	1·0
3·218	83·0	92·0	0·5
4·289	78·5	89·0	— 0·5
5·239	75·0	87·1	+ 3·5
6·099	72·0	85·6	+ 5·5
7·196	68·6	83·6	+ 11·0

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
8·485	64·9	81·1	+ 15·0
10·022	61·0	78·6	+ 18·0
11·346	58·0	76·4	+ 22·0
12·422	55·8	74·7	+ 24·0
13·773	53·3	72·8	+ 25·0
<i>b) Menge Benzol: 17·291 g</i>			
19·457	47·0	67·5	30·0
20·343	45·9	66·5	30·5
21·302	44·7	65·4	31·5
23·017	42·9	63·7	33·0
24·806	41·1	62·0	35·0
26·021	39·9	60·8	35·0
27·666	38·5	59·4	37·0
29·908	36·5	57·3	38·5
32·378	34·7	55·4	40·0
34·591	33·3	53·8	41·5
<i>c) Menge Benzol: 2·460 g</i>			
5·677	30·2	50·2	46·0
6·643	27·0	46·6	48·0
7·817	24·0	42·3	50·5
9·679	20·3	37·3	53·0
12·954	16·0	31·0	57·0
17·416	12·4	24·6	59·0
23·379	9·5	19·2	62·0
28·804	7·9	15·6	63·0

Tabelle 5 (Beobachter F. Scherenziss).

## Lösungsgleichgewicht zwischen Benzol und 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

## a) Zusatz von Benzol zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 10·508 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	65·0
0·151	1·4	2·8	63·2
1·265	10·7	21·2	53·3
1·726	14·1	27·8	49·4
2·155	17·0	32·5	46·5
2·657	20·5	37·5	43·5
3·681	26·1	45·0	38·0
4·297	29·2	49·0	36·4
5·596	34·7	55·3	33·0
6·828	39·4	60·3	30·0
9·071	46·3	66·8	25·0
10·408	49·8	69·8	22·6

## b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Benzol.

Menge Benzol: 8·511 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	5·3
0·789	91·5	96·2	2·8
1·837	82·3	91·3	0·1
2·787	75·3	87·3	3·8
3·817	70·4	84·9	9·0
4·924	63·3	80·2	13·0
6·121	58·2	76·6	17·0
7·323	53·8	73·0	19·5
8·375	50·4	70·3	21·8

Tabelle 6 (Beobachter F. Pilch).

## Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 3, 4) und Benzol.

## a) Zusatz von Dinitrotoluol zu Benzol.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
Menge Benzol: 9·862 g			
0·000	100·0	100·0	5·1
0·542	94·8	97·7	4·0
0·890	91·8	96·3	3·4
1·397	87·7	94·3	2·7
1·996	83·3	92·1	2·0
3·109	76·2	88·0	0·2
4·579	68·5	83·8	—2·0
5·573	63·3	80·1	—3·2
7·904	55·8	74·6	—2·0
8·654	54·6	73·7	—0·6
10·328	49·1	69·4	—6·6
Menge Benzol: 3·323 g			
2·520	57·0	75·5	—5·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Durch Aufnahme einer Zeit-Abkühlungskurve wurde der eutektische Punkt bei —5·0 festgelegt, was im Diagramm Fig. 3 durch die eutektische Horizontale  $e e_1$  angedeutet ist.

## b) Zusatz von Benzol zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 9·499 g.

Zusatz von Benzol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Benzol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	59·0
1·308	12·1	24·3	46·0
1·663	14·9	29·5	42·5
2·383	19·6	36·3	38·2
3·261	25·7	44·6	32·5
3·993	29·6	49·5	28·6
4·813	33·6	54·2	25·0
5·639	37·2	58·1	20·5
7·739	44·9	65·5	11·8

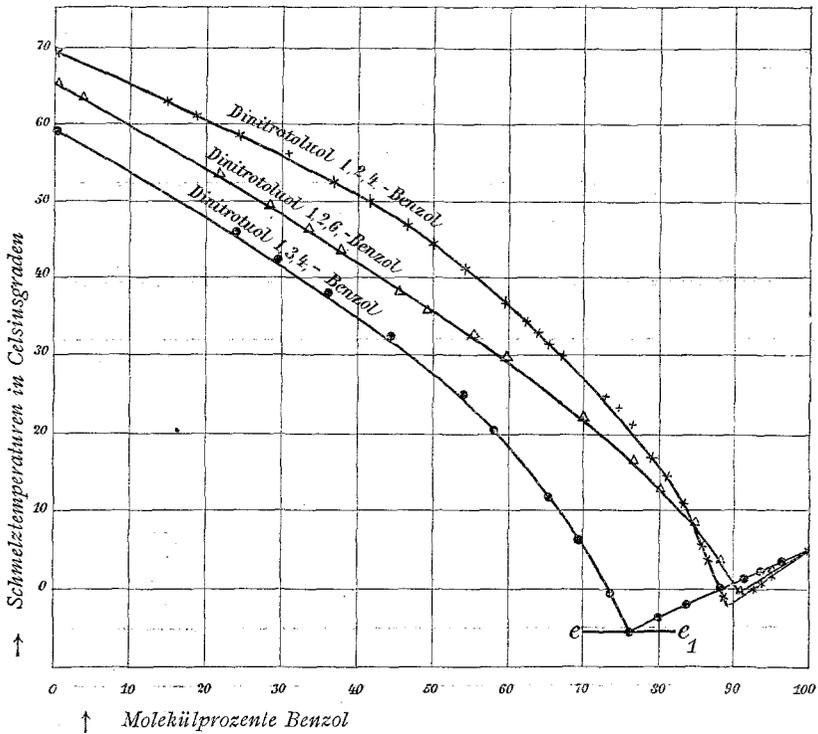


Fig. 3.

Lösungsgleichgewichte zwischen Dinitrotoluolen und Benzol.

Man sieht, daß auch hier keinerlei Andeutung sich für die Existenz von Verbindungen vorfindet. Die Löslichkeitskurven der Dinitrotoluole in Benzol verlaufen stetig. Die Lage der eutektischen Punkte ist ohne weiteres aus den Diagrammen ersichtlich.

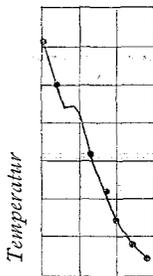


Fig. 4.

Zeit in Minuten

Bei der Kurve Benzol-1,2,4-Dinitrotoluol finden sich bei zirka 75 Molekülprozent Benzol einige Unregelmäßigkeiten. Daß dies jedoch nur auf Beobachtungsfehler zurückzuführen ist und jede Umwandlungserscheinung fehlt, beweist das aufgenommene Zeit-Abkühlungsdiagramm. Eine Mischung von 60 Molekülprozenten Benzol und 40 Molekülprozenten Dinitrotoluol gab bei der langsamen Abkühlung unter stetem

Rühren der Reihe nach folgende Temperaturen bei Ablesung des Thermometers während je einer Minute:

46, 40, 37, 31, 26, 22, 19, 17·5°.

Die graphische Darstellung der Zeit-Abkühlungskurve in Fig. 4 zeigt, daß nur ein kurzes Anhalten des Thermometers bei dem Auftreten der ersten Krystalle, d. i. bei 37°, zu beobachten war. Unterhalb dieser Temperatur ist bis 17·5° eine Umwandlungserscheinung nicht zu beobachten gewesen.

Bemerken möchte ich nur, daß die Löslichkeitskurven von 1,2,4-Dinitrotoluol und 1,2,6-Dinitrotoluol bei 9° sich schneiden. Wir haben es also unterhalb 9° mit einer Abweichung der Regel von Thomson und Carnalley<sup>1</sup> zu tun.

### 3. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden drei Tabellen wiedergegeben und in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 7 (Beobachter: W. Decolle).

#### Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Dinitrobenzol und Phenanthren.

a) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrobenzol.

Menge Dinitrobenzol: 5·829 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	116·0
1·273	17·9	17·1	107·1
1·862	24·2	23·1	104·0
3·052	34·4	33·1	98·0
4·606	44·2	42·7	91·5
6·759	53·7	51·2	83·5
8·187	58·4	56·9	79·0

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc., 53, 782 (1888), und Monatshefte für Chemie, 28, 7 (1907).

**b) Zusatz von Dinitrobenzol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 5·294 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·0
0·591	89·9	89·3	96·5
1·191	81·6	80·7	90·2
2·520	67·8	66·5	79·0
3·805	58·2	56·7	79·5

Tabelle 8 (Beobachter: K. Kaas).

**Lösungsgleichgewicht zwischen *m*-Dinitrobenzol und Phenanthren.****a) Zusatz von *m*-Dinitrobenzol zu Phenanthren.**

Menge Phenanthren: 8·787 °.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·420	95·4	95·2	100·0
0·939	90·2	89·7	96·0
1·791	82·9	82·1	89·0
2·545	77·4	76·3	84·5
3·622	70·6	69·3	77·0
4·774	64·5	63·2	70·0
5·957	59·4	57·9	64·5
7·199	54·7	53·2	58·0
8·194	51·5	50·0	51·0
9·050	49·0	47·5	48·5
10·440	45·4	44·0	53·0

b) Zusatz von Phenanthren zu *m*-Dinitrobenzol.Menge *m*-Dinitrobenzol: 5·086 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	89·5
0·253	4·7	4·5	87·0
0·596	10·5	10·0	83·0
0·975	16·1	15·3	80·0
1·299	20·3	19·4	76·5
1·773	25·9	24·7	72·0
2·243	30·6	29·4	69·0
2·580	33·7	32·4	65·5
3·056	37·5	36·2	62·5
3·576	41·3	39·9	58·0
4·234	45·4	44·0	53·0
4·8419	48·8	47·8	48·5
5·425	51·6	50·2	—
5·777	53·2	51·8	53·0
6·154	54·8	53·3	55·5
6·445	55·9	54·5	57·0
6·716	56·9	55·5	60·0
7·089	58·8	56·8	62·0
7·695	60·2	58·8	65·0

Tabelle 9 (Beobachter: F. Pilch).

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Dinitrobenzol und Phenanthren.a) Zusatz von *p*-Dinitrobenzol zu Phenanthren.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
α) Menge Phenanthren: 11·024 g			
0·000	100·0	100·0	103·0
0·649	94·4	94·1	98·5
1·277	89·7	89·1	94·0
1·914	85·2	84·4	89·5
3·026	78·5	77·5	81·0
4·138	72·7	71·5	80·3

Zusatz von Dinitrobenzol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
β) Menge Phenanthren: 4·208 g			
1·731	70·9	69·6	81·0
2·498	62·8	61·4	104·0
2·986	58·5	57·1	113·0
3·402	55·3	53·9	119·0
3·789	52·6	51·2	124·0
4·284	49·6	48·1	129·5
γ) Menge Phenanthren: 5·747 g			
1·758	76·6	75·5	81·0
1·890	75·3	76·2	80·5
5·263	71·8	70·6	79·0
2·462	70·0	68·8	84·0

b) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrobenzol.

Menge *p*-Dinitrobenzol: 11·184 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	172·0
0·513	4·4	4·1	170·3
1·042	8·5	8·0	168·0
1·749	13·5	12·8	165·0
2·829	20·1	19·2	160·0
3·901	25·9	24·8	155·5
5·221	31·8	30·6	150·0
6·348	36·2	34·9	145·5
7·373	39·7	38·4	141·5
8·438	43·0	41·6	137·6

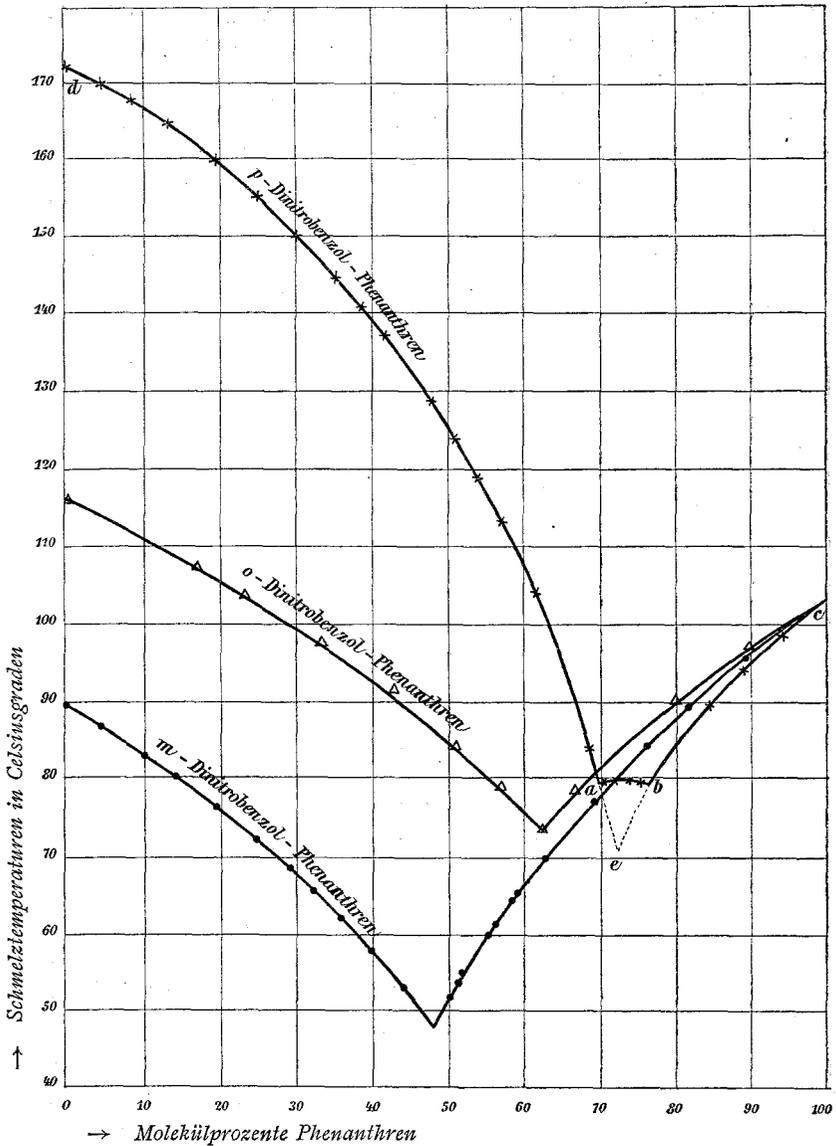


Fig. 5.

Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Dinitrobenzole und Phenanthren.

Man sieht ohneweiters, daß weder *o*-Dinitrobenzol noch *m*-Dinitrobenzol mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentritt. Die beiden diesbezüglichen Schmelzdiagramme

stellen je zwei stetig verlaufende Kurven dar, die Löslichkeitslinien von Phenanthren einerseits, der beiden Dinitrotoluole andererseits. Der eutektische Punkt beider Systeme ergibt sich ohneweiters aus den Diagrammen.

Bei dem System *p*-Dinitrobenzol-Phenanthren findet sich ein Stück *ab* zwischen 69 und 77 Molekülprozent Phenanthren, das weder der Löslichkeitskurve von Phenanthren *bc* noch der von *p*-Dinitrobenzol angehört. Es dürfte sich hier um das Auftreten einer Verbindung handeln, die nach der Lage im Schmelzdiagramm die Zusammensetzung von 3 Molekülen Phenanthren und 1 Molekül Dinitrobenzol haben dürfte. Ich habe deshalb

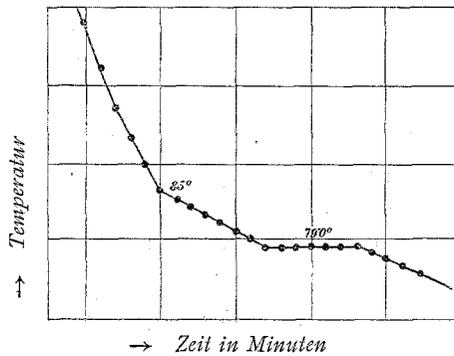


Fig. 6.

zur Festlegung der beiden eutektischen Punkte *a* und *b* sowie des Schmelzpunktes der Verbindung *f* Zeit-Abkühlungskurven aufgenommen. Denn wenn keine Verbindung zwischen Phenanthren und *p*-Dinitrobenzol existierte, so würde sich nur ein eutektischer Punkt, und zwar im Schnittpunkt der beiden Löslichkeitslinien *e*, d. i. bei 71° realisieren lassen müssen.

Eine Mischung, die 80 Molekülprozent Phenanthren enthielt, also auf der Löslichkeitskurve von Phenanthren liegend, reines Phenanthren ausscheidet, wurde langsam unter stetem Rühren erstarren gelassen und die Temperatur der Schmelze während jeder Minute abgelesen. Es wurden der Reihe nach folgende Temperaturwerte erhalten:

108, 102, 97, 93, 90, 86, 85, 84, 83, 82, 81, 80, 79, 79, 79, 79, 79, 79, 79, 78·5, 78, 77, 76. (Bei diesen letzten Bestimmungen war bereits alles fest.)

Man sieht aus der Zeit-Abkühlungskurve der Fig. 6, daß die erste Krystallausscheidung bei  $85^{\circ}$  eintritt, wie sich auch aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve Phenanthren *bc* ableiten läßt, der eutektische Punkt *b* bei  $79^{\circ}$  liegt und nicht tiefer bei  $71^{\circ}$ .

Eine Mischung von 74 Molekülprozent gab während der Erstarrung folgende Temperaturwerte:

106, 101, 97, 92·5, 88·5, 86, 84, 82, 81, 81, 81, 80·5, 80, 80, 79·5, 79·5, 79·5, 79, 78·5, 78, 77·5, 77, 76·5.

Wir befinden uns bei der Mischung dieser Zusammensetzung auf der Löslichkeitskurve *ab* der Verbindung. Wir sehen aus dem Verlauf der Zeit-Abkühlungskurve Fig. 7, daß bei  $81^{\circ}$  ein Anhalten des Thermometers stattfindet, nach einiger tritt Sinken ein, bis bei  $79\cdot5^{\circ}$  wieder ein neuerliches Anhalten der Temperatur zu beobachten ist. Dann tritt unter gleichzeitigem vollkommenen Festwerden der Masse stetes Sinken ein.

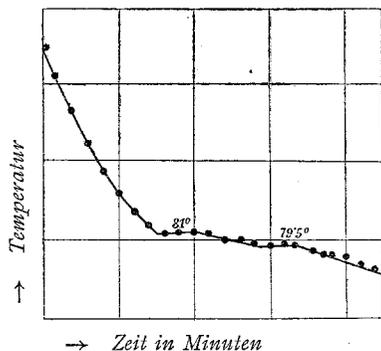


Fig. 7.

Es scheidet sich eben bei  $81\cdot0^{\circ}$  die Verbindung aus; damit nähert sich die Zusammensetzung der Mutterlauge immer mehr dem eutektischen Punkte *a*, was mit dem Sinken der Temperatur von  $81^{\circ}$  ab Hand in Hand geht. Ist schließlich die Zusammensetzung der eutektischen Mischung *a* erreicht, so erstarrt diese homogen bei  $79\cdot5^{\circ}$ , welche Temperatur die des eutektischen Punktes *a* darstellt.

Lassen wir eine Mischung von 67 Molekülprozent Phenanthren erstarren, so erhalten wir bei der Temperaturbeobachtung jeder Minute während des Erstarrens der Reihe nach 108, 105, 101·5, 99, 97·5, 95, 92, 90, 87·5, 87, 86, 85·0, 83·9, 82·8, 82, 81, 80, 79·5, 79·5, 79·5, 79, 78·5, 78, 77·5, 77, 76·5, 76.

Die Mischung obiger Zusammensetzung liegt bereits auf der Löslichkeitskurve *p*-Dinitrobenzol. Bei  $87^{\circ}$  beginnt, wie aus der Zeit-Abkühlungskurve Fig. 8 zu ersehen ist, die

Ausscheidung von reinem Dinitrobenzol. Nun ändert sich unter steter langsamer Temperaturabnahme infolge der Ausscheidung von Dinitrotoluol die Zusammensetzung der Mutterlauge in- solange, als die Zusammensetzung derselben der eutektischen Mischung *a* der Fig. 5 entspricht; dann wird alles fest, was dem erneuten Anhalten der Zeit-Abkühlungskurve (Fig. 8) bei  $79.5^\circ$  entspricht.

Wir kommen also zum Resultat, daß Phenanthren mit *p*-Dinitrobenzol zu einer Verbindung, bestehend aus 3 Molekülen Phenanthren und 1 Molekül Dinitrobenzol vom Schmelzpunkt  $81$  bis  $81.5^\circ$  zusammentritt. Der eutektische Punkt

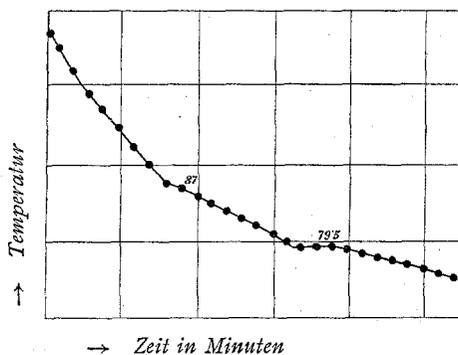


Fig. 8.

zwischen der Verbindung und *p*-Dinitrobenzol liegt bei einer Zusammensetzung von 70 Molekülprozenten Phenanthren und 30 Molekülprozenten *p*-Dinitrobenzol und bei  $79.5^\circ$  (Punkt *a* der Fig. 5). Der eutektische Punkt zwischen der Verbindung und Phenanthren liegt bei einer Zusammensetzung von 77 Molekülprozenten Phenanthren und 23 Molekülprozenten *p*-Dinitrobenzol und bei  $79^\circ$  (Punkt *b* der Fig. 5).

Die beiden anderen Dinitrobenzole geben, wie eingangs erwähnt, mit Phenanthren keine Verbindungen.

#### 4. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und den isomeren Dinitrotoluolen 1, 2, 4; 1, 2, 6; 1, 3, 4.

Die Versuchsergebnisse geben die folgenden Tabellen wieder.

Tabelle 10 (Beobachter: K. Kaas und P. Dolch).

**Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 6) und Phenanthren.***a) Zusatz von Dinitrotoluol zu Phenanthren.*

Menge Phenanthren: 8·252 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·426	95·1	95·2	100·5
0·818	91·0	91·2	97·2
1·526	84·4	84·7	92·0
2·276	78·4	78·7	87·5
3·223	71·9	72·3	81·5
4·317	65·7	66·2	75·5
5·171	61·5	62·0	72·5
6·159	57·3	57·8	68·0
7·255	53·2	53·8	63·0
8·625	48·9	49·4	57·5
9·930	45·4	46·0	53·0
11·365	42·1	42·6	48·0

*b) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.*

Menge Dinitrotoluol: 7·540 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	65·0
0·156	2·0	2·1	64·0
0·669	8·2	8·3	60·5
1·324	14·9	15·2	57·0

## c) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 5·290 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
1·32	20·0	20·3	54·0
1·61	23·3	23·7	53·0
2·01	27·5	28·0	48·0
2·40	31·2	31·7	45·0
2·97	35·9	36·5	40·0
3·58	40·6	41·2	44·0
4·10	43·6	44·2	49·0
4·47	45·9	46·5	52·0

Tabelle 11 (Beobachter: K. Kaas).

## Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1, 2, 4) und Phenanthren.

## a) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 8·900 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	69·0
0·291	3·2	3·2	68·0
0·714	7·4	7·6	65·5
1·091	10·9	11·1	64·0
1·489	14·3	14·6	61·5
1·927	17·8	18·1	60·0
2·301	20·6	20·9	58·0
2·818	24·0	24·4	56·0
3·169	26·3	26·7	54·5
3·460	27·9	18·4	53·0
3·855	30·2	30·7	51·0
4·512	33·7	34·2	49·0
5·040	36·2	36·2	46·7
5·565	38·5	39·0	44·0
6·306	41·5	42·0	41·0
7·284	45·0	45·6	30·0
8·341	48·4	48·9	44·5

## b) Zusatz von Dinitrotoluol zu Phenanthren.

Menge Phenanthren: 8·095 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·680	92·2	92·4	98·0
1·152	87·5	87·8	95·0
1·602	84·6	84·9	91·7
2·204	78·6	79·0	87·0
2·936	73·4	73·8	81·5
3·436	70·2	70·7	78·0
4·159	61·1	66·6	73·5
4·902	62·3	62·8	68·0
5·559	59·3	59·8	63·0
6·159	56·8	57·3	59·5
7·359	52·4	52·9	53·0
8·541	48·6	49·2	46·0
9·424	46·2	46·8	42·0
10·332	43·9	44·3	37·5

Tabelle 12 (Beobachter: F. Scherenziss).

## Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluol (1,3,4) und Phenanthren.

## a) Zusatz von Dinitrotoluol zu Phenanthren.

Menge Phenanthren: 8·245 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	103·5
0·543	93·8	94·0	99·5
1·037	88·8	89·1	96·5
1·595	83·8	84·1	92·2
2·311	78·2	78·6	87·5
3·300	71·4	71·8	82·0
4·230	66·1	66·6	77·0
5·580	58·9	59·4	69·0
7·170	53·8	54·3	61·0
8·563	49·0	49·6	55·0

## b) Zusatz von Phenanthren zu Dinitrotoluol.

Menge Dinitrotoluol: 8·262 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprozte Phenanthren	Molekülprozte Phenanthren	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	59·0
1·159	12·3	12·5	51·5
1·384	14·4	14·7	49·0
1·654	16·7	17·0	47·0
2·206	21·1	21·5	44·0
3·074	27·2	27·6	40·0
3·827	31·6	32·1	36·0
4·219	32·3	32·8	34·0
5·854	41·4	41·9	42·8
7·035	44·7	45·3	50·9
8·328	50·5	51·1	57·6

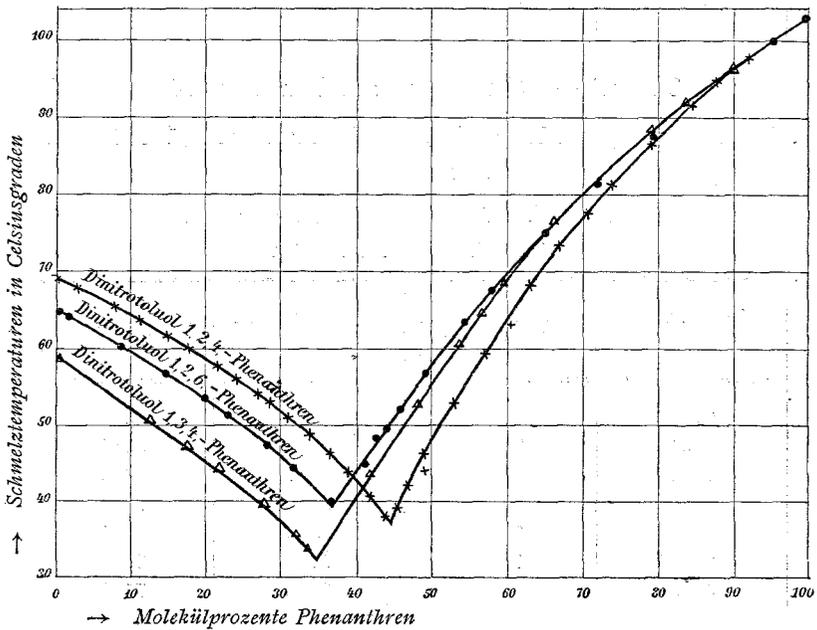


Fig. 9.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrotoluolen und Phenanthren.

Die graphische Darstellung in Fig. 9 stellt die Versuchsdaten anschaulich dar.

Ich kann mich bei der Diskussion der Versuchsergebnisse ganz kurz fassen. Aus dem Verlauf der Schmelzkurven geht eindeutig hervor, daß keines der drei untersuchten Dinitrotoluole mit Phenanthren zu einer Verbindung zusammentritt. Die Lage und Zusammensetzung der eutektischen Punkte ergibt sich ohneweiters aus den Schmelzkurven der Fig. 9.

### 5. Lösungsgleichgewichte zwischen Phenanthren und Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol.

Die Versuchsergebnisse geben die beiden folgenden Tabellen 13 und 14 wieder.

Tabelle 13 (Beobachter: P. Dolch).

#### Lösungsgleichgewicht zwischen Phenanthren und Trinitrotoluol.

a) Zusatz von Trinitrotoluol zu Phenanthren.

Menge Phenanthren: 7·68 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	103·0
0·42	94·8	95·9	101·5
0·77	90·9	92·8	98·5
1·13	87·2	89·8	96·0
1·87	80·4	84·1	92·0
2·49	75·5	79·6	87·0
4·06	65·4	70·7	77·0
4·62	62·4	67·8	77·5
5·10	60·1	65·8	79·0
5·78	57·1	62·9	82·5
6·67	53·4	59·4	85·0
7·82	49·6	55·6	86·5
8·29	48·1	54·1	87·0
9·18	45·6	51·7	87·5

## b) Zusatz von Phenanthren zu Trinitrotoluol.

Menge Trinitrotoluol: 6·97 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	0·00	0·0	78·0
0·63	8·3	10·4	74·0
1·14	14·0	17·2	70·0
1·48	17·4	21·3	72·0
2·24	24·3	29·1	78·5
2·70	27·9	33·1	82·0
3·48	33·4	39·0	85·0
4·49	39·0	44·9	87·0
4·80	43·4	49·5	87·5

Tabelle 14 (Beobachter: P. Dolch).

## Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrobenzol und Phenanthren.

## a) Zusatz von Trinitrobenzol zu Phenanthren.

Menge Phenanthren: 5·11 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	103
0·37	93·2	94·2	100
0·57	89·9	91·5	97
0·85	85·8	87·8	94
1·04	83·1	85·6	91
1·26	80·2	82·6	91
1·77	75·5	78·7	102
2·28	69·1	72·8	111
2·84	64·3	68·2	117
3·36	60·3	64·5	120
4·41	53·7	58·1	124
5·42	48·5	52·9	125

## b) Zusatz von Phenanthren zu Trinitrobenzol.

Menge Trinitrobenzol: 5·67 g.

Zusatz von Phenanthren	Gewichtsprocente Phenanthren	Molekülprocente Phenanthren	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	121
0·63	10·0	11·7	111
1·07	15·9	18·5	106
1·85	24·6	27·1	115
3·47	38·0	42·1	124

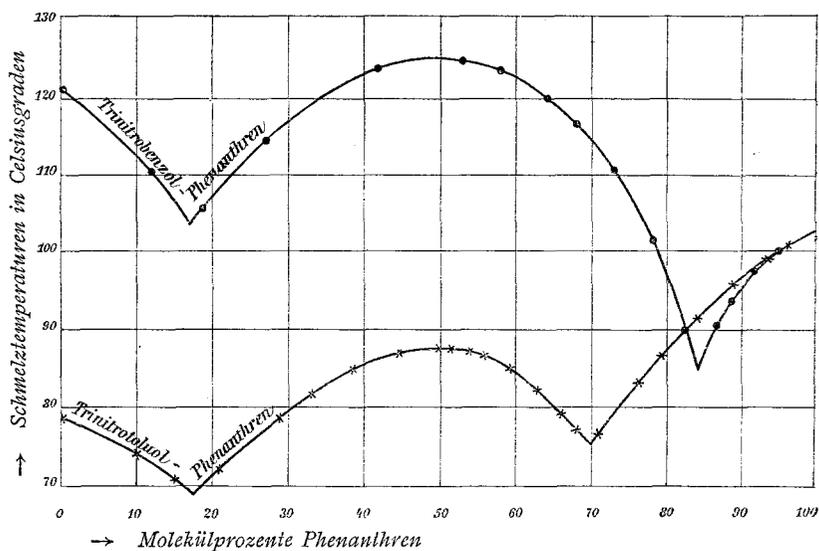


Fig. 10.

Lösungsgleichgewichte zwischen Trinitrobenzol und -toluol und Phenanthren.

In Fig. 10 sind die experimentellen Daten graphisch veranschaulicht. Man sieht, daß Phenanthren sowohl mit Trinitrobenzol als auch mit Trinitrotoluol zu Verbindungen im äquimolekularen Verhältnis zusammentreten, die Schmelzpunkte von 125, beziehungsweise 87·5° aufweisen. Wir haben in beiden Fällen daher zwei eutektische Punkte.

Der eutektische Punkt zwischen Trinitrobenzol und der Verbindung liegt bei 17 Molekülprozenten Phenanthren und

bei  $104^{\circ}$ , der zwischen der Verbindung und Phenanthren liegt bei einer Zusammensetzung von  $84\cdot5$  Molekülprozenten Phenanthren und  $85\cdot5^{\circ}$ .

Zwischen  $17$  und  $84\cdot5$  Molekülprozenten Phenanthren liegt das Existenzbereich der Verbindung Phenanthren-Trinitrobenzöl.

Das Existenzbereich der Verbindung Trinitrotoluol-Phenanthren liegt zwischen Zusammensetzung der Mischung von  $18$  bis  $70$  Molekülprozenten Phenanthren. Dies sind auch die Zusammensetzungen der eutektischen Punkte von Trinitrotoluol und der Verbindung einerseits, der Verbindung und Phenanthren andererseits. Die entsprechenden Temperaturwerte der beiden eutektischen Punkte liegen bei  $69^{\circ}$ , beziehungsweise  $70^{\circ}$ .

---