

Über Verbindungen der 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure mit Kohlenwasserstoffen

(II. Mitteilung)

von

Otto Morgenstern.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Juni 1911.)

Vor einiger Zeit berichtete ich, daß die 3,5-Dinitroparaoxybenzoesäure, ähnlich wie die Pikrinsäure, befähigt ist, mit Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, und beschrieb eine Reihe derartiger Produkte.¹ Bei denselben ist die Zersetzlichkeit durchwegs größer als bei den entsprechenden Pikraten und bereitete in einigen Fällen bei den Versuchen zur Reindarstellung der Verbindungen solche Schwierigkeiten, daß mit den gebräuchlichen Hilfsmitteln der organischen Chemie nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, in welchen Molekularverhältnissen die Einwirkung zwischen Kohlenwasserstoff und Dinitroparaoxybenzoesäure vor sich gegangen war, ja, ob sie überhaupt stattgefunden hatte.

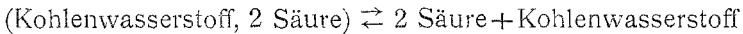
In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, auf physikochemischem Wege eine Entscheidung zu ermöglichen. Um bei der Pikrinsäure festzustellen, in welchen Molekularverhältnissen Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen existenzfähig sind, bedient sich Kremann² der Aufstellung eines Mischschmelzpunktdiagrammes für gegenseitig wechselnde Kohlenwasserstoff- und Trinitrophenolmengen und schließt

¹ Monatshefte für Chemie, XXXI, 285 (1910).

² Monatshefte für Chemie, XXV, 1245 (1904).

aus den etwa vorkommenden Unregelmäßigkeiten der Kurve auf die Existenz und Zusammensetzung des entsprechenden Pikrates. Diese Methode mußte jedoch für die Dinitroparaoxybenzoesäure ausgeschlossen werden, obgleich sie gestattet, in einer Versuchsreihe auch mehrere verschieden zusammengesetzte Verbindungen festzustellen, denn es war zu befürchten, daß bei den hohen Schmelz-, beziehungsweise Zersetzungstemperaturen der Verbindungen diese in der Schmelze vollständig in Säure und Kohlenwasserstoff zerfallen sein würden. Für solche Fälle aber ist die Kremann'sche Methode ihrem Wesen nach nicht anwendbar.

Bessere Resultate glaubte ich von einer Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen Kohlenwasserstoff und Säure in alkoholischer Lösung erwarten zu dürfen. Die Verbindungen, deren Existenz zu beweisen wünschenswert war, hatten nach den Analysenzahlen die Zusammensetzung: zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff. Nach dem Massenwirkungsgesetz mußte somit für das Gleichgewicht



im Lösungsmittel die Gleichung $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} = \text{konstant}$ gelten, wobei c_1 die Konzentration der freien Säure, c_2 die Konzentration des freien Kohlenwasserstoffes und c_3 die Konzentration der Verbindung bedeutet.

Zur Prüfung dieser Gleichung wurden je zwei Versuchsreihen angelegt, welche c_1 , c_2 und c_3 zu bestimmen gestatteten. Bei der ersten wurden in alkoholische Lösungen von Dinitroparaoxybenzoesäure, die noch feste Säure als Bodenkörper enthielten, kleine Mengen Kohlenwasserstoff eingetragen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde durch Eindunsten eines aliquoten Teiles der Lösung der Gesamtrückstand bestimmt und in diesem die Säure durch Titration und der Kohlenwasserstoff als Differenz beider ermittelt.

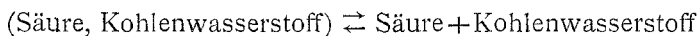
In einer solchen Lösung, die etwas undissoziierte Verbindung enthält, setzt sich die gesamte in Lösung befindliche Säuremenge aus dem Anteil der freien Säure und der in der undissoziierten Verbindung gebundenen Säure zusammen.

Durch eine Löslichkeitsbestimmung in kohlenwasserstofffreier gesättigter Säurelösung wird nun die Menge freier Nitrosäure bestimmt, die in jeder Lösung, welche feste Säure als Bodenkörper enthält — somit auch in allen Lösungen der Versuchsreihe — vorhanden sein muß. In Molen ausgedrückt, ist das die Größe c_1 . Durch Subtraktion dieser Menge freier Säure von der bei den einzelnen Versuchen jeweils gefundenen Gesamtsäuremenge erhält man die Menge der gebundenen Säure und kann daraus die Konzentration der Verbindung, c_3 , und die Menge des gebundenen Kohlenwasserstoffes berechnen. Aus der durch Löslichkeitsbestimmung ermittelten Gesamtmenge des Kohlenwasserstoffes und der Menge des gebundenen wird der in der Lösung befindliche freie Kohlenwasserstoff und seine Konzentration c_2 ermittelt.

In der zweiten Versuchsreihe wird der Kohlenwasserstoff als Bodenkörper gehalten und kleine Mengen von Dinitroparaoxybenzoesäure werden eingetragen. Durch eine Löslichkeitsbestimmung in säurefreier gesättigter Lösung wird die Menge des freien Kohlenwasserstoffes und damit auch der für die gesamte Reihe konstante Wert c_2 bestimmt. Auf die gleiche Weise wie in der ersten Versuchsreihe lassen sich auch bei den einzelnen Versuchen Gesamtsäure und gesamter Kohlenwasserstoff bestimmen. Aus der Differenz der in jeder Lösung ermittelten gesamten Kohlenwasserstoffmenge und dem freien Kohlenwasserstoff wird die Menge der Verbindung, der Wert c_3 , und die Menge der gebundenen Säure berechnet. Gesamtsäure minus gebundene Säure gibt die freie Säure und die Größe c_1 . Die in beiden Versuchsreihen ermittelten Werte für c_1 , c_2 und c_3 sollen, in die Gleichung $\frac{c_1^2 c_2}{c_3}$ eingesetzt, die gleiche Konstante ergeben.

Nach den Versuchsergebnissen der ersten Mitteilung war nur bei dem Fluoren und Reten die Existenz und Zusammensetzung der Verbindungen mit der Dinitroparaoxybenzoesäure zweifelhaft. Um jedoch die Anwendbarkeit der Methode zu prüfen, wurde zunächst auch das Phenanthren der Untersuchung unterworfen. Dieses liefert mit der Dinitroparaoxybenzoesäure ebenfalls eine Verbindung, die auf ein Molekül

Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Säure enthält. Die früher mitgeteilten Resultate konnten keine Zweifel an der Existenz der Verbindung erwecken und ließen daher das Phenanthren zu orientierenden Versuchen geeignet erscheinen. Diese führten jedoch unerwarteterweise zur Auffindung einer Verbindung, die auf ein Molekül Phenanthren nur ein Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure enthält. Es zeigte sich, daß in der Versuchsreihe, welche Phenanthren als Bodenkörper enthielt, die einzelnen Bestimmungen nicht für $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$, sondern für $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ eine Konstante ergaben, daß also ein Gleichgewicht:



vorlag. Andererseits wies die Reihe mit Dinitroparaoxybenzoesäure als Bodenkörper auf eine Verbindung (2 Säure, 1 Kohlenwasserstoff) hin.

Ebenso lagen die Verhältnisse bei dem Fluoren und bei dem Reten. Auch hier wiesen die Resultate der Bestimmungen auf die Existenz zweier Verbindungen hin.

Es wurde natürlich versucht, die drei äquimolekularen Verbindungen der Dinitroparaoxybenzoesäure mit dem Phenanthren, Reten und Fluoren zu isolieren. Sie haben die gleichen Eigenschaften wie die Verbindungen, die zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff enthalten, und sind ebenso leicht zersetzlich wie diese.

Experimenteller Teil.

Phenanthren.

Die Anordnung der Versuche war im wesentlichen die gleiche, die Behrend¹ bei seinen Untersuchungen über die Dissoziation von Doppelverbindungen traf. Für die Bestimmung der Löslichkeit wurden zylindrische Einschmelzgefäße verwendet, die durch strömenden Dampf vom löslichen Alkali befreit waren. In diese wurden eingefüllt:

¹ Zeitschrift für phys. Chemie, XV, 183 (1895).

Versuchsreihe A.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Phenanthren	Alkohol
1	3 g	—	75 cm ³
2	3	—	75
3	2·70	0·10 g	75
4	3·06	0·21	75
5	2·70	0·39	75
6	2·73	0·77	75
7	2·71	1·07	75

Versuchsreihe B.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Phenanthren	Alkohol
8	—	6·69 g	75 cm ³
9	0·16 g	6·50	75
10	0·26	6·70	75
11	0·45	6·61	75
12	0·65	6·55	75
13	0·91	6·71	75

Die angegebenen Alkoholmengen wurden nicht ganz genau abgemessen.

Die verwendete Dinitroparaoxybenzoesäure stammte von der früheren Untersuchung her; sie wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und zeigte den Schmelzpunkt von 249 bis 249·5°. Zur Reinigung des Phenanthrens wurde dessen Pikrinsäureverbindung hergestellt und diese aus Benzol so lange umkrystallisiert, bis sie an Stelle der ursprünglichen rötlichgelben Färbung eine rein gelbe Farbe angenommen hatte. Die rötliche Farbe der Rohverbindung ist möglicherweise auf eine Verunreinigung durch Carbazol zurückzuführen, wenigstens würde hierfür die Blaufärbung beim Erhitzen des käuflichen reinen Phenanthrens mit konzentrierter Schwefel-

säure sprechen.¹ Reines Phenanthren gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure diese Färbung nicht. Zum Zerlegen des Phenanthrenpikrates wurde eine konzentrierte wässrige Ammoniaklösung verwendet.

Das so gereinigte Phenanthren hatte rein weiße Farbe mit intensiver blauer Flächenfluoreszenz. Es zeigte den Schmelzpunkt 99 bis 99·5°. Ein Produkt von gleicher Reinheit erhält man bequemer durch wiederholtes Umkrystallisieren des käuflichen reinen Phenanthrens aus 70⁰/₀ Alkohol.

Der als Lösungsmittel für die Versuche benutzte Alkohol war käuflicher Äthylalkohol, der durch mehrstündiges Erhitzen über Ätzkalk entwässert wurde. Es waren jedoch keine Vorichtsmaßnahmen getroffen, um ihn während der Versuche vor der Luftfeuchtigkeit zu schützen.

Die Gefäße wurden zugeschmolzen und im Thermostaten durch 10 Tage bei einer Temperatur von 29·6° gehalten. Die Temperaturschwankungen betrug kaum Hundertstelgrade, dagegen stand mir kein für diese Genauigkeit geeichtes Thermometer zur Verfügung. Von Zeit zu Zeit wurden die Gefäße kräftig durchgeschüttelt.

Nach dem zehnten Tage wurden die Einschmelzgefäße geöffnet und je zwei Proben von ungefähr 20 *cm*³ mit der Pipette entnommen. Die Proben wurden in kleine Erlenmeyerkölbchen eingefüllt, verschlossen und zur Wägung gebracht. Dann wurde der Alkohol bei ungefähr 30° verjagt und der Rückstand gewogen. Um das Abdunsten des Alkohols zu beschleunigen, wurde durch die Kölbchen ein Luftstrom durchgesaugt. Mit Alkohol verflüchtigen sich, wie Behrend nachgewiesen hat, nur unwägbare Spuren von Phenanthren.² Überdies habe ich sorgfältig darauf geachtet, daß die Fehlerquellen überall die gleichen waren, so daß selbst bei größerer Flüchtigkeit des Phenanthrens die Resultate der einzelnen Versuche noch gut vergleichbar wären.

Der Trockenrückstand wurde dann in Alkohol gelöst und in siedendes Wasser eingegossen. Dadurch erzielt man eine

¹ Graebe und Glaser, *Annalen der Chemie und Pharmazie*, Bd. 163, 347 (1872).

² *Zeitschrift für phys. Chemie*, X, 266 (1892).

feine Verteilung der festen Substanz und schnelle Zersetzung der Verbindung. Der Alkohol wurde durch Kochen verjagt. In den Lösungen wurde dann nach dem Erkalten die Säure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler carbonatfreier Kalilauge bestimmt. Als Indikator wurde Phenolphthalein benutzt und auf bleibende schwache Rotfärbung titriert. Es ist unbedingt nötig, in der Kälte zu titrieren, da die Dinitroparaoxybenzoesäure in der Wärme ein rotes Kalisalz bildet, dessen Färbung den Umschlag von Gelb in Orange stören würde. Bei Verwendung einer Vergleichslösung und des Schwimmers lassen sich $\frac{2}{100} \text{ cm}^3$ noch gut ablesen.

Das Phenanthren wurde als Differenz zwischen Gesamtrückstand und der darin enthaltenen Säure bestimmt.

Die Messungen sind in den nachstehenden Tabellen *a* und *b* vereinigt.

Die Messungen hätten eigentlich auf 100 Volumteile der Lösung umgerechnet werden sollen, weil in der Gleichung $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} = k$ c_1 , c_2 und c_3 molekulare Volumkonzentrationen bedeuten. Da jedoch eine direkte Messung des Volumens ebenso wie eine Berechnung desselben mit Hilfe des spezifischen Gewichtes nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit ausführbar war, mußten die Messungen auf 100 Gewichtsteile Lösung umgerechnet werden. Der hierdurch bedingte Fehler ist bei allen Versuchen annähernd gleich groß, so daß die Vergleichbarkeit der Konstanten durch ihn nur wenig leidet.

Aus den auf 100 Gewichtsteile Lösung berechneten Daten der Versuchsreihe *A* wurde zunächst die Menge der gebundenen Säure als Differenz der in den einzelnen Versuchen gefundenen Säuremenge und der Werte der Versuche Nr. 1 und 2 berechnet und daraus die Menge der undissoziierten Verbindung unter der Voraussetzung ermittelt, daß sich zwei Moleküle Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Phenanthren verbinden. Dann wurden das freie Phenanthren und die Konzentrationen c_2 und c_3 berechnet, die sich natürlich wieder auf gleiche Gewichts- statt auf gleiche Volumteile Lösung beziehen.

Die berechneten Daten sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle a.
Versuchsreihe A.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{40}$ normale Kalklauge, Faktor 0·09567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren
1 a	16·8600 g	0·3414 g	—	0·3414 g	—	2·0248 g	2·0248 g	—
1 b	16·2187	0·3280	—	0·3280	—	2·0222	2·0222	—
2 a	16·2980	0·3295	—	0·3295	—	2·0224	2·0224	—
2 b	15·8665	0·3210	—	0·3210	—	2·0234	2·0234	—
3 a	15·4765	0·3377	39·97 cm ²	0·3170	0·0207	2·1821	2·0486	0·1335 g
3 b	15·4929	0·3379	40·00	0·3173	0·0206	2·1810	2·0480	0·1330
4 a	15·4216	0·3635	40·39	0·3204	0·0431	2·3570	2·0775	0·2795
4 b	16·1463	0·3809	42·32	0·3357	0·0452	2·3576	2·0778	0·2798
5 a	15·4696	0·4103	41·45	0·3288	0·0815	2·6523	2·1250	0·5267
5 b	15·6061	0·4137	41·79	0·3315	0·0822	2·6509	2·1242	0·5267
6 a	15·2919	0·4971	42·79	0·3394	0·1577	3·2507	2·2196	1·0311
6 b	16·6342	0·5407	46·54	0·3692	0·1715	3·2506	2·2194	1·0312
7 a	14·2842	0·5311	41·21	0·3269	0·2042	3·7181	2·2884	1·4297
7 b	16·0679	0·5978	46·35	0·3676	0·2302	3·7205	2·2882	1·4323

Tabelle b.
Versuchsreihe B.

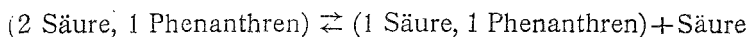
Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0.69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Phenanthren
8 a	15.4892 g	0.8331 g	—	—	0.8331 g	5.3786 g	—	5.3786 g
8 b	14.8945	0.7741	—	—	0.7741	5.3777	—	5.3777
9 a	15.7884	0.9008	4.30 <i>cm³</i>	0.0341 g	0.8667	5.7053	0.2160 g	5.4893
9 b	16.0512	0.9156	4.36	0.0346	0.8810	5.7042	0.2154	5.4888
10 a	15.5176	0.9170	6.80	0.0539	0.8631	5.9095	0.3476	5.5619
10 b	15.8188	0.9352	6.96	0.0553	0.8799	5.9118	0.3498	5.5620
11 a	16.0165	1.0075	12.14	0.0963	0.9112	6.2904	0.6012	5.6892
11 b	15.9032	1.0005	12.07	0.0957	0.9048	6.2912	0.6023	5.6889
12 a	15.9322	1.0670	17.43	0.1383	0.9287	6.6970	0.8678	5.8292
12 b	15.5557	1.0421	17.03	0.1351	0.9070	6.6991	0.8684	5.8307
13 a	16.2566	1.1747	24.94	0.1978	0.9769	7.2260	1.2169	6.0091
13 b	16.5123	1.1933	25.34	0.2010	0.9923	7.2267	1.2173	6.0094

Tabelle I.
Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure
Zusatz: Phenanthren.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Phen- anthren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Phen- anthren	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Phen- anthren	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^4$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1821	2·0486	0·1335	2·0232	8·8718	0·0254	0·00992	0·03532	0·05568	0·12358	0·6940	9·81
3 b	2·1810	2·0480	0·1330	2·0232	8·8718	0·0248	0·00968	0·03448	0·05437	0·12332	0·6925	10·02
4 a	2·3570	2·0775	0·2795	2·0232	8·8718	0·0543	0·02120	0·07550	0·11910	0·25830	1·4505	9·59
4 b	2·3576	2·0778	0·2798	2·0232	8·8718	0·0546	0·02132	0·07592	0·11971	0·25848	1·4516	9·54
5 a	2·6523	2·1256	0·5267	2·0232	8·8718	0·1024	0·03998	0·14238	0·22451	0·48672	2·7333	9·58
5 b	2·6509	2·1242	0·5267	2·0232	8·8718	0·1010	0·03943	0·14043	0·22144	0·48727	2·7364	9·73
6 a	3·2507	2·2196	1·0311	2·0232	8·8718	0·1964	0·07668	0·27308	0·43061	0·95442	5·3600	9·79
6 b	3·2506	2·2194	1·0312	2·0232	8·8718	0·1962	0·07660	0·27280	0·43017	0·95460	5·3607	9·81
7 a	3·7181	2·2884	1·4297	2·0232	8·8718	0·2652	0·10354	0·36874	0·58144	1·32616	7·4473	10·08
7 b	3·7205	2·2882	1·4323	2·0232	8·8718	0·2650	0·10346	0·36846	0·58101	1·32884	7·4598	10·10

Die Übereinstimmung unter den Werten der Konstanten (letzte Kolonne der Tabelle) ist eine recht gute; die größte Differenz beträgt nur etwas mehr als 5% des Wertes. Von Versuch Nr. 4 an zeigt sich bei den Konstanten ziemlich deutlich die Tendenz, mit steigender Konzentration der Verbindung größere Werte anzunehmen. Es wird dies auf eine geringe Dissoziation der Verbindung nach dem Schema



zurückzuführen sein, deren Auftreten sich selbst durch die Wahl der niedrigen Verbindungskonzentrationen von 0·0001 bis 0·0006 (Kolonne X der Tabelle) offenbar nicht ganz verhüten läßt.

Es wurde nun versucht, auf die gleiche Weise aus den Messungen der Versuchsreihe *B* die Konstanten zu berechnen. Die Werte sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Versuchsreihe *B*.

Bodenkörper: Phenanthren.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt-rückstand	Säure	Phenanthren	Freies Phenanthren	Gebundenes Phenanthren	Gebundene Säure
8 a	5·3786	—	5·3786	5·3781	—	—
8 b	5·3777	—	5·3777	5·3781	—	—
9 a	5·7053	0·2160	5·4893	5·3781	0·1112	0·28482
9 b	5·7042	0·2154	5·4888	5·3781	0·1107	0·28354
10 a	5·9095	0·3476	5·5619	5·3781	0·1838	0·47077
10 b	5·9118	0·3498	5·5620	5·3781	0·1839	0·47103
11 a	6·2904	0·6012	5·6892	5·3781	0·3111	0·79683
11 b	6·2912	0·6023	5·6889	5·3781	0·3108	0·79607
12 a	6·6970	0·8678	5·8292	5·3781	0·4511	1·15542
12 b	6·6971	0·8684	5·8307	5·3781	0·4526	1·15925
13 a	7·2260	1·2169	6·0091	5·3781	0·6310	1·61620
13 b	7·2267	1·2173	6·0094	5·3781	0·6313	1·61700

In Kolonne VII der Tabelle sind die Werte für gebundene Säure unter der Voraussetzung berechnet, daß sich ein Molekül Phenanthren mit zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure verbindet. Die so berechneten Mengen gebundener Säure sind jedoch größer als die gesamte jeweils zugesetzte Säuremenge, woraus sich die Konsequenz ergibt, daß unter den in der Reihe *B* eingehaltenen Versuchsbedingungen ein Molekül Phenanthren jedenfalls mit weniger als zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure zu einer Verbindung zusammentritt.

Es wurden nun sowohl aus Reihe *A* als auch aus Reihe *B* die Konstanten unter der Voraussetzung berechnet, daß sich ein Molekül Säure mit einem Molekül Phenanthren verbindet und die Werte in den Tabellen III und IV zusammengestellt.

Unter dieser Voraussetzung ergeben die Rechnungen in den Versuchsreihen *A* und *B* für $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ Konstanten, die allerdings in den beiden Reihen verschiedene Werte haben.

Zunächst mag es auffällig erscheinen, daß sich überhaupt aus den Resultaten der Versuchsreihe *A* sowohl für $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ als auch für $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$ Konstanten berechnen lassen, doch wird dies ohne weiteres verständlich, wenn man mathematisch die Bedingung formuliert, welche die Messungen erfüllen müssen, um eine Konstante zu liefern. Für eine Verbindung (2 Dinitroparaoxybenzoesäure, 1 Phenanthren) (Tabelle I) ist dies

$$\frac{[S_a]^2 \cdot [P_a]}{[V_a]} = \frac{[S_b]^2 \cdot [P_b]}{[V_b]}, \quad (1)$$

wobei $[S_a]$, $[P_a]$ und $[V_a]$ die bei einem Versuche *a* ermittelten Konzentrationen der freien Säure, beziehungsweise des freien Phenanthrens und der Verbindung, $[S_b]$, $[P_b]$ und $[V_b]$ die entsprechenden, bei einem anderen Versuche *b* ermittelten Konzentrationen bedeutet. $[S_a]^2$ und $[S_b]^2$ kann gekürzt werden, da die freie Säure für alle Versuche der Reihe dieselbe konstante Konzentration hat. Die Gleichung kann nun weiter umgeformt werden.

Tabelle III.

Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.
Zusatz: Phenanthren.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Phen- anthren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Phen- anthren	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Phen- anthren	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1821	2·0486	0·1335	2·0232	8·8718	0·0254	0·01983	0·04523	0·11137	0·11367	0·6383	5·08
3 b	2·1810	2·0480	0·1330	2·0232	8·8718	0·0248	0·01936	0·04416	0·10875	0·11364	0·6381	5·21
4 a	2·3570	2·0775	0·2795	2·0232	8·8718	0·0543	0·04240	0·09670	0·23811	0·23710	1·3315	4·96
4 b	2·3576	2·0778	0·2798	2·0232	8·8718	0·0546	0·04263	0·09723	0·23942	0·23717	1·3319	4·93
5 a	2·6523	2·1256	0·5267	2·0232	8·8718	0·1024	0·07996	0·18236	0·44902	0·44674	2·5087	4·95
5 b	2·6509	2·1242	0·5267	2·0232	8·8718	0·1010	0·07886	0·17986	0·44288	0·44784	2·5149	5·04
6 a	3·2507	2·2196	1·0311	2·0232	8·8718	0·1964	0·15336	0·34976	0·86122	0·87774	4·9292	5·08
6 b	3·2506	2·2194	1·0312	2·0232	8·8718	0·1962	0·15320	0·34940	0·86034	0·87800	4·9305	5·08
7 a	3·7181	2·2884	1·4297	2·0232	8·8718	0·2652	0·20708	0·47228	1·16289	1·22262	6·8660	5·24
7 b	3·7205	2·8282	1·4323	2·0232	8·8718	0·2650	0·20692	0·47192	1·16203	1·22538	6·8815	5·26

Tabelle IV.

Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Phenanthren.
Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Phen- anthren	Freies Phen- anthren	$c_3 \cdot 10^3$	Gebun- denes Phen- anthren	Gebun- dene Säure	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
8 a	5·3786	—	5·3786	5·3781	30·202	—	—	—	—	—	—	—
8 b	5·3777	—	5·3777	5·3781	30·202	—	—	—	—	—	—	—
9 a	5·7053	0·2160	5·4893	5·3781	30·202	0·1112	0·14241	0·25361	0·62447	0·07359	0·32269	1·56
9 b	5·7042	0·2154	5·4888	5·3781	30·202	0·1107	0·14177	0·25247	0·62167	0·07363	0·32286	1·56
10 a	5·9095	0·3476	5·5619	5·3781	30·202	0·1838	0·23539	0·41919	1·03219	0·11221	0·49204	1·45
10 b	5·9118	0·3498	5·5620	5·3781	30·202	0·1839	0·23552	0·41942	1·03277	0·11428	0·50114	1·47
11 a	6·2904	0·6012	5·6892	5·3781	30·202	0·3111	0·39842	0·70952	1·74708	0·20278	0·88912	1·54
11 b	6·2912	0·6023	5·6889	5·3781	30·202	0·3108	0·39804	0·70884	1·74538	0·20426	0·89570	1·55
12 a	6·6970	0·8678	5·8292	5·3781	30·202	0·4511	0·57771	1·02881	2·53324	0·29009	1·27199	1·52
12 b	6·6991	0·8684	5·8307	5·3781	30·202	0·4526	0·57963	1·03223	2·54166	0·28877	1·26629	1·51
13 a	7·2360	1·2169	6·0091	5·3781	30·202	0·6310	0·80810	1·43910	3·54368	0·40880	1·79258	1·53
13 b	7·2267	1·2173	6·0094	5·3781	30·202	0·6313	0·80850	1·43980	3·54525	0·40880	1·79258	1·53

Wenn man mit P das Molekulargewicht des Phenanthrens, mit V das Molekulargewicht der Verbindung, mit m_a die in einem Versuche a ermittelte Menge des Phenanthrens (Kolonne IV der Tabelle I) und mit c_a die molekulare Konzentration der gebundenen Säure (Kolonne VII der Tabelle I) bezeichnet, so kann man $[P_a]$ ausdrücken durch $m_a - \frac{c_a}{2} P$, $[V_a]$ durch $\frac{c_a}{2} V$ und analog für den Versuch b $[P_b] = m_b - \frac{c_b}{2} P$ und $[V_b] = \frac{c_b}{2} V$.

In die Gleichung (1) eingesetzt

$$\frac{m_a - \frac{c_a}{2} P}{\frac{c_a}{2} V} = \frac{m_b - \frac{c_b}{2} P}{\frac{c_b}{2} V}$$

und nach c_b aufgelöst, ergibt $c_b = \frac{m_b c_a}{m_a}$ als Bedingung, der die Messungen entsprechen müssen, um in Tabelle I eine Konstante liefern zu können.

Für die Verbindung (1 Dinitroparaoxybenzoesäure, 1 Phenanthren) (Tabelle III) hat die Bedingung die Form

$$\frac{[S_a][P_a]}{[V_a]} = \frac{[S_b][P_b]}{[V_b]},$$

wobei die verwendeten Zeichen dieselbe Bedeutung wie früher behalten sollen. Die Gleichung wird analog wie Gleichung (1) umgeformt.

$$\begin{aligned} [P_a] &= m_a - c_a P; & [V_a] &= c_a V \\ [P_b] &= m_b - c_b P; & [V_b] &= c_b V \end{aligned}$$

ergibt, in Gleichung (2) eingesetzt,

$$\frac{m_a - c_a P}{c_a V} = \frac{m_b - c_b P}{c_b V}$$

und, nach c_b aufgelöst,

$$c_b = \frac{m_b c_a}{m_a}$$

Die Bedingungen, bei denen Konstanten resultieren, sind für die Voraussetzungen, unter welchen die beiden Tabellen I und III berechnet wurden, die gleichen und müssen daher die Messungen, wenn sie für die eine Tabelle Konstanten ergeben, dies auch für die andere Tabelle tun.

Demnach ist es für den Beweis der Existenz einer Verbindung nicht hinreichend, daß eine Konstante überhaupt erhalten wird, sondern es muß aus beiden Versuchsreihen dieselbe Konstante resultieren.

Dies ist bei dem Phenanthren nicht der Fall; die Berechnung einer Konstanten unter Voraussetzung einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Phenanthren führt bei der Versuchsreihe *B* (Tabelle II) zu unmöglichen Konsequenzen und die Berechnung unter Voraussetzung einer Verbindung von einem Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Phenanthren ergibt in Versuchsreihe *A* (Tabelle III) die Konstante 5·1 und in Versuchsreihe *B* (Tabelle IV) die Konstante 1·5, deren Differenz größer ist, als durch Versuchsfehler bedingt sein könnte.

Daraus ergibt sich die Folgerung, daß in gesättigter Säurelösung und in gesättigter Phenanthrenlösung verschiedene Verbindungen vorliegen, von denen die säurereichere auf ein Molekül Phenanthren zumindest zwei Moleküle Dinitroparaoxybenzoesäure, die kohlenwasserstoffreichere auf ein Molekül Säure zumindest ein Molekül Phenanthren enthält. Diese Verbindungen wurden auch isoliert und zur Analyse gebracht. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß noch weitere Verbindungen der beiden Komponenten existieren, doch gestattet die angewandte Methode nicht, dies festzustellen.

Fluoren.

Die Anordnung und Ausführung der Versuche war die gleiche wie bei dem Phenanthren. Das verwendete Fluoren wurde aus dem käuflichen »reinen« Präparat durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 70% Alkohol gewonnen; es ist rein weiß mit sehr schwacher bläulicher Flächenfluoreszenz

und zeigt den Schmelzpunkt 113°. Rembold¹ gibt an, daß Fluoren nur bei Anwesenheit einer »roten« Verunreinigung fluoresziert, während reines Fluoren diese Erscheinung nicht zeigt. Dieser rote Körper ist in der Literatur mehrfach erwähnt² und läßt sich nach den Angaben von Fittig und Ostermayer³ leicht durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol entfernen. Obwohl diese Verunreinigung schon in dem von mir verwendeten Ausgangsmateriale nicht in merkbarer Menge vorhanden gewesen sein kann, gelang es mir nicht, die allerdings nur schwache Fluoreszenz ganz zum Verschwinden zu bringen.

Mit siedendem Alkohol ist Fluoren beträchtlich flüchtig, doch gelingt es bei 30°, den Alkohol abzdunsten, ohne daß wägbare Mengen des Kohlenwasserstoffes sich verflüchtigen.

Jedenfalls wurde auf das sorgfältigste darauf geachtet, daß bei allen Versuchen die Arbeitsbedingungen die gleichen waren, um mit Sicherheit vergleichbare Konstanten zu erhalten.

Die eingewogenen Mengen sind in den nachstehenden Tabellen vereinigt.

Versuchsreihe A.

Nr.	Dinitroparaoxybenzoesäure	Fluoren	Alkohol
1	3 g	—	75 cm ³
2	3	—	75
3	2·70	0·09 g	75
4	2·70	0·26	75
5	2·70	0·38	75
6	2·72	0·69	75
7	2·75	1·07	75

¹ Berichte der Deutschen chem. Ges., VIII, 1494 (1875).

² Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 166, 373, 377 (1873); Bd. 167, 145 (1873); Bd. 193, 117, 135 (1878); Bd. 196, 44 (1879); Bd. 229, 162 (1885).

³ Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. 166, 373 (1873).

Versuchsreihe B.

Nr.	Dinitroparaoxy- benzoesäure	Fluoren	Alkohol
8	—	6·00 g	75 cm
9	0·16 g	5·95	75
10	0·29	6·02	75
11	0·42	6·20	75
12	0·60	6·05	75
13	0·79	6·00	75

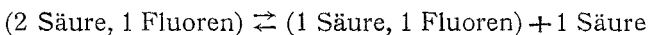
Der Alkohol wurde nicht genau eingemessen.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Einschmelzgefäße geöffnet, je zwei Proben von ungefähr 20 cm³ entnommen und in diesen auf die gleiche Weise wie bei dem Phenanthren der Rückstand und nach erfolgter Zersetzung der Verbindung durch siedendes Wasser die Säure bestimmt. Da jedoch das Fluoren selbst in der Kälte etwas Alkali verbraucht, mußte es vor der Titration der Dinitroparaoxybenzoesäure entfernt werden; dies geschah bei geringen Mengen des Fluorens durch Kochen der Lösungen, wobei sich der Kohlenwasserstoff mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, bei größeren Mengen durch Filtrieren.

Die Messungen sind in den beiden folgenden Tabellen *a* und *b* zusammengestellt.

Aus diesen Messungen wurden nun unter Annahme einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Fluoren die Werte für $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$ berechnet und in den Tabellen I und II vereinigt.

Die Messungen der Versuchsreihe *A* geben in guter Übereinstimmung Konstanten (Tabelle I, Kolonne XIII). Die höchsten Werte derselben entsprechen auch hier ebenso wie bei dem Phenanthren der größten Konzentration der Verbindung und ist daraus zu schließen, daß sich durch die Wahl von niedrigen Verbindungskonzentrationen (Kolonne X der Tabelle I) eine teilweise Dissoziation nach dem Schema



bei dem Fluoren ebenfalls nicht vollständig verhindern läßt.

Tabelle a.
Versuchsreihe A.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0·69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren
1 a	16·8600 g	0·3414 g	—	0·3414 g	—	2·0248 g	2·0248 g	—
1 b	16·2197	0·3280	—	0·3280	—	2·0222	2·0222	—
2 a	16·2930	0·3295	—	0·3295	—	2·0224	2·0224	—
2 b	15·8665	0·3210	—	0·3210	—	2·0234	2·0234	—
3 a	16·2094	0·3513	41·77 <i>cm</i> ³	0·3313	0·2000 g	2·1673	2·0441	0·1232 g
3 b	15·9340	0·3453	41·06	0·3257	0·0196	2·1671	2·0440	0·1231
4 a	16·2355	0·3945	42·62	0·3381	0·0364	2·4298	2·0823	0·3475
4 b	15·8584	0·3856	41·63	0·3302	0·0354	2·4316	2·0823	0·3493
5 a	16·1295	0·4171	42·79	0·3394	0·0777	2·5859	2·1044	0·4815
5 b	16·2139	0·4196	43·02	0·3412	0·0784	2·5879	2·1046	0·4833
6 a	15·5651	0·4778	42·66	0·3384	0·1394	3·0697	2·1741	0·8956
6 b	15·4463	0·4744	42·35	0·3359	0·1385	3·0712	2·1748	0·8964
7 a	16·0612	0·5930	45·82	0·3635	0·2295	3·6921	2·2630	1·4291
7 b	15·9973	0·5908	45·59	0·3616	0·2292	3·6931	2·2606	1·4325

Tabelle b.
Versuchsreihe B.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0·69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Fluoren
8 a	15·8353 g	0·5404 g	—	—	0·5404 g	3·4126 g	—	3·4126 g
8 b	14·5676	0·4968	—	—	0·4968	3·4103	—	3·4103
9 a	16·7387	0·6216	4·46 <i>cm³</i>	0·0354 g	0·5862	3·7136	0·2113 g	3·5023
9 b	15·1250	0·5617	4·03	0·0320	0·5297	3·7137	0·2113	3·5024
10 a	15·2948	0·6073	7·52	0·0597	0·5476	3·9706	0·3901	3·5805
10 b	15·6689	0·6223	7·70	0·0611	0·5612	3·9715	0·3898	3·5817
11 a	15·6259	0·6387	11·07	0·0878	0·5709	4·2154	0·5619	3·6535
11 b	15·7600	0·6643	11·17	0·0886	0·5757	4·2150	0·5622	3·6528
12 a	16·5333	0·7533	16·68	0·1323	0·6210	4·5563	0·8003	3·7560
12 b	13·3163	0·6069	13·44	0·1066	0·5003	4·5577	0·8006	3·7571
13 a	16·0455	0·7879	21·22	0·1684	0·6195	4·9104	1·0490	3·8614
13 b	15·6600	0·7691	20·71	0·1643	0·6048	4·9112	1·0490	3·8622

Tabelle I.
Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.
Zusatz: Fluoren.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Fluoren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Fluoren	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Fluoren	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^4$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1673	2·0441	0·1232	2·0232	8·8718	0·0209	0·00761	0·02851	0·04582	0·11559	0·6960	11·9
3 b	2·1671	2·0440	0·1231	2·0232	8·8718	0·0208	0·00757	0·02837	0·04561	0·11552	0·6956	12·0
4 a	2·4298	2·0823	0·3475	2·0232	8·8718	0·0591	0·02152	0·08062	0·12958	0·32598	1·9628	11·9
4 b	2·4316	2·0823	0·3493	2·0232	8·8718	0·0591	0·02152	0·08062	0·12958	0·32778	1·9736	12·0
5 a	2·5859	2·1044	0·4815	2·0232	8·8718	0·0812	0·02957	0·11077	0·17803	0·45193	2·7212	12·0
5 b	2·5879	2·1046	0·4833	2·0232	8·8718	0·0814	0·02964	0·11104	0·17847	0·45366	2·7316	12·1
6 a	3·0697	2·1741	0·8956	2·0232	8·8718	0·1509	0·05495	0·20585	0·33085	0·84065	5·0619	12·1
6 b	3·0712	2·1748	0·8964	2·0232	8·8718	0·1516	0·05520	0·20680	0·33238	0·84120	5·0651	12·0
7 a	3·6921	2·2630	1·4291	2·0232	8·8718	0·2398	0·08732	0·32712	0·52576	1·34178	8·0792	12·1
7 b	3·6931	2·2606	1·4325	2·0232	8·8718	0·2374	0·08644	0·32384	0·52050	1·34606	8·1052	12·3

Tabelle II.

Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Fluoren.

Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rückstand	Säure	Fluoren	Freies Fluoren	Gebun- denes Fluoren	Gebundene Säure
8 a	3·4126	—	3·4126	3·4115	—	—
8 b	3·4103	—	3·4103	3·4115	—	—
9 a	3·7136	0·2113	3·5023	3·4115	0·0908	0·24936
9 b	3·7137	0·2113	3·5024	3·4115	0·0909	0·24964
10 a	3·9706	0·3901	3·5805	3·4115	0·1690	0·46412
10 b	3·9715	0·3898	3·5817	3·4115	0·1702	0·46742
11 a	4·2154	0·5619	3·6535	3·4115	0·2420	0·66461
11 b	4·2150	0·5622	3·6528	3·4115	0·2413	0·66269
12 a	4·5563	0·8003	3·7560	3·4115	0·3445	0·94611
12 b	4·5577	0·8006	3·7571	3·4115	0·3456	0·94911
13 a	4·9104	1·0490	3·8614	3·4115	0·4499	1·23557
13 b	4·9112	1·0490	3·8622	3·4115	0·4507	1·23777

Eine nennenswerte Menge kann jedoch nach diesem Schema kaum dissoziieren, da sich ein Anwachsen der Konstantenwerte, das bei dem Phenanthren (Tabelle I) recht deutlich ist, bei dem Fluoren nicht scharf zeigt.

Bei der Versuchsreihe B führt die Annahme einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Fluoren zu der unmöglichen Konsequenz, daß in der Verbindung mehr Säure gebunden sei, als bei den Versuchen überhaupt zugesetzt wurde. Es muß also in der mit Fluoren gesättigten Lösung eine säureärmere Verbindung als obige vorliegen.

In den Tabellen III und IV sind daher unter der Voraussetzung einer Verbindung von einem Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Fluoren die Werte für $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ berechnet.

Tabelle III.
Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.
Zusatz: Fluoren.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Fluoren	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Fluoren	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Fluoren	$c^2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1673	2·0441	0·1232	2·0232	8·8718	0·0209	0·01522	0·03612	0·09165	0·10798	0·65017	6·29
3 b	2·1671	2·0440	0·1231	2·0232	8·8718	0·0208	0·01515	0·03595	0·09121	0·10795	0·65001	6·32
4 a	2·4298	2·0823	0·3475	2·0232	8·8718	0·0591	0·04304	0·10214	0·25916	0·30446	1·83325	6·28
4 b	2·4316	2·0823	0·3493	2·0232	8·8718	0·0591	0·04304	0·10214	0·25916	0·30626	1·84408	6·31
5 a	2·5859	2·1044	0·4815	2·0232	8·8718	0·0812	0·05913	0·14033	0·35607	0·42237	2·54318	6·34
5 b	2·5879	2·1046	0·4833	2·0232	8·8718	0·0814	0·05928	0·14068	0·35693	0·42402	2·55218	6·35
6 a	3·0697	2·1741	0·8956	2·0232	8·8718	0·1509	0·10989	0·26079	0·66170	0·78571	4·73100	6·34
6 b	3·0712	2·1748	0·8964	2·0232	8·8718	0·1516	0·11040	0·26200	0·66477	0·78600	4·73270	6·32
7 a	3·6921	2·2630	1·4291	2·0232	8·8718	0·2398	0·17464	0·41444	1·05176	1·25446	7·55350	6·37
7 b	3·6931	2·2606	1·4325	2·0232	8·8718	0·2374	0·17289	0·41029	1·04100	1·25961	7·58450	6·47

Tabelle IV.

Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Fluoren.
Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Fluoren	Freies Fluoren	$c_2 \cdot 10^3$	Gebun- denes Fluoren	Gebun- dene Säure	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
8 a	3·4126	—	3·4126	3·4115	20·542	—	—	—	—	—	—	—
8 b	3·4103	—	3·4103	3·4115	20·542	—	—	—	—	—	—	—
9 a	3·7136	0·2113	3·5023	3·4115	20·542	0·0908	0·12468	0·21548	0·54674	0·08662	0·37980	1·44
9 b	3·7137	0·2113	3·5024	3·4115	20·542	0·0909	0·12482	0·21572	0·54733	0·08648	0·37922	1·42
10 a	3·9706	0·3901	3·5805	3·4115	20·542	0·1690	0·23206	0·40106	1·01760	0·15804	0·69300	1·40
10 b	3·9715	0·3898	3·5817	3·4115	20·542	0·1702	0·23371	0·40391	1·02489	0·15609	0·68445	1·37
11 a	4·2154	0·5619	3·6535	3·4115	20·542	0·2420	0·33231	0·57431	1·45717	0·22959	1·00672	1·42
11 b	4·2150	0·5622	3·6528	3·4115	20·542	0·2413	0·33135	0·57265	1·45293	0·23085	1·01230	1·43
12 a	4·5563	0·8003	3·7560	3·4115	20·542	0·3445	0·47306	0·81756	2·07433	0·32724	1·43497	1·42
12 b	4·5577	0·8006	3·7571	3·4115	20·542	0·3456	0·47456	0·82016	2·08095	0·32604	1·42971	1·41
13 a	4·9104	1·0490	3·8614	3·4115	20·542	0·4499	0·61779	1·06769	2·70909	0·43121	1·89087	1·43
13 b	4·9112	1·0490	3·8622	3·4115	20·542	0·4507	0·61889	1·06959	2·71381	0·43011	1·88604	1·43

Wie aus der Kolonne XIII der Tabelle III ersichtlich ist, liefern die Messungen der Versuchsreihe *A* für $\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3}$ ebenfalls eine Konstante; die Ursache hievon wurde schon bei dem Phenanthren erörtert und ist in dem Wesen der Methode gelegen. Aus der Verschiedenheit der in den Reihen *A* und *B* erhaltenen Konstanten (letzte Kolonne der Tabellen III und IV) ist analog wie bei dem Phenanthren der Schluß zu ziehen, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen der Dinitroparaoxybenzoesäure mit Fluoren entstehen, von denen die eine zumindest zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff, die andere zumindest ein Molekül Fluoren auf ein Molekül Dinitroparaoxybenzoesäure enthält.

Die beiden derart zusammengesetzten Verbindungen der zwei Komponenten wurden auch isoliert und zur Analyse gebracht.

Reten.

Die Versuche mit Reten wurden in der bei dem Phenanthren und Fluoren beschriebenen Weise vorgenommen. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung reinen Retens diente das käufliche Purissimumpräparat; dieses enthält jedoch noch Verunreinigungen, die nur schwer vollständig zu entfernen sind. Es wurde so lange aus 80% Alkohol umkrystallisiert, bis es rein weiße Farbe annahm, die auch nach längerem Stehen an der Luft nicht gelbstichig wurde.

Das so gereinigte Reten wurde in silberweißen glänzenden Blättchen, die rein blaue Fluoreszenz zeigten, erhalten. Es hatte den Schmelzpunkt 98·5 bis 99°.

Die bei den einzelnen Versuchen eingewogenen Mengen sind in die zwei folgenden Tabellen eingetragen.

Nach erfolgter Einstellung des Gleichgewichtes wurden die Einschmelzgefäße geöffnet, je zwei Proben von ungefähr 20 cm^3 , in Versuchsreihe *B* von 15 cm^3 mit der Pipette entnommen und in diesen auf die gleiche Weise wie in den beiden früheren Untersuchungen Rückstand und Säure bestimmt. Es ist nötig, während der Titration der Dinitroparaoxybenzoesäure

kräftig zu rühren, da sich das Reten bei der Zersetzung der Verbindung in sehr feinen Schüppchen ausscheidet, zwischen denen leicht etwas Säurelösung eingeschlossen bleibt.

Versuchsreihe A.

Nr.	Dinitroparaoxy- benzoesäure	Reten	Alkohol (ungefähr)
1	3 g	—	75 cm^3
2	3	—	75
3	2·70	0·09 g	75
4	2·70	0·26	75
5	2·70	0·39	75
6	2·70	0·79	75
7	2·96	1·02	75

Versuchsreihe B.

Nr.	Dinitroparaoxy- benzoesäure	Reten	Alkohol (ungefähr)
8	—	3·20 g	75 cm^3
9	0·13 g	3·20	50
10	0·28	3·30	50
11	0·39	3·20	50
12	0·98	3·05	50

Die Messungen sind in die nachstehenden Tabellen eingetragen.

Versuchsreihe A.

Nr.	Lösung	Rückstand	1/10 normale Kalilauge, Faktor	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten
1 a	16·8600 g	0·3414 g	—	0·3414 g	—	2·0248 g	—	—
1 b	16·2197	0·3280	—	0·3280	—	2·0222	—	—
2 a	16·2930	0·3295	—	0·3295	—	2·0224	—	—
2 b	15·8665	0·3210	—	0·3210	—	2·0234	—	—
3 a	15·3949	0·3343	39·75 <i>cm³</i>	0·3153	0·0190 g	2·1715	2·0481	0·1234 g
3 b	15·7037	0·3412	40·56	0·3217	0·0195	2·1727	2·0488	0·1239
4 a	15·9646	0·3891	42·13	0·3342	0·0549	2·4373	2·0933	0·3440
4 b	15·5555	0·3793	41·05	0·3256	0·0537	2·4384	2·0933	0·3451
5 a	15·8629	0·4194	42·54	0·3374	0·0820	2·6439	2·1273	0·5166
5 b	15·7099	0·4153	42·14	0·3343	0·0810	2·6436	2·1278	0·5158
6 a	16·3399	0·5367	46·04	0·3652	0·1715	3·2846	2·2351	1·0495
6 b	15·9241	0·5227	44·85	0·3558	0·1669	3·2824	2·2341	1·0483
7 a	16·3428	0·5991	47·45	0·3764	0·2227	3·6638	2·3031	1·3627
7 b	16·0415	0·5884	46·59	0·3696	0·2188	3·6680	2·3038	1·3642

Versuchsreihe B.

Nr.	Lösung	Rückstand	$\frac{1}{10}$ normale Kalilauge, Faktor 0.69567	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten	In 100 Gewichtsteilen Lösung		
						Rückstand	Dinitropara- oxybenzoe- säure	Reten
8 a	12.1250 g	0.3345 g	—	—	0.3345 g	2.7588 g	—	2.7588 g
8 b	10.7707	0.2973	—	—	0.2973	2.7602	—	2.7602
9 a	12.1075	0.3778	4.18 cm^3	0.0332 g	0.3446	3.1204	0.2739 g	2.8465
9 b	12.3803	0.3848	4.26	0.0338	0.3510	3.1209	0.2741	2.8468
10 a	11.0595	0.3664	7.81	0.0620	0.3244	3.4938	0.5602	2.9336
10 b	10.6534	0.3720	7.51	0.0596	0.3124	3.4918	0.5592	2.9326
11 a	12.7002	0.4810	12.54	0.0995	0.3815	3.7874	0.7832	3.0042
11 b	12.2827	0.4649	12.12	0.0961	0.3688	3.7850	0.7827	3.0023
12 a	12.4181	0.6628	30.78	0.2442	0.4186	5.3374	1.9662	3.3712
12 b	9.1643	0.4889	22.72	0.1802	0.3087	5.3349	1.9666	3.3683

Aus diesen Daten wurden unter Annahme einer Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Reten die Werte für $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$ berechnet und in die folgenden Tabellen I und II eingetragen.

Die Übereinstimmung der Konstanten in Tabelle I ist eine recht gute — die größte Differenz beträgt weniger als 4% — doch ist hier das Anwachsen des Konstantenwertes mit der Konzentration der Verbindung, das sich bei dem Phenanthren und Fluoren zeigte, augenscheinlich durch Beobachtungsfehler verdeckt.

In der Versuchsreihe *B* ist es bei dem Reten möglich, Werte für $\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3}$ zu erhalten; diese zeigen aber keine Konstanz (Tabelle II, Kolonne XIII), so daß in der mit Reten gesättigten Lösung eine Verbindung von zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure mit einem Molekül Kohlenwasserstoff ebenfalls ausgeschlossen erscheint.

In Tabelle III und IV sind die aus beiden Versuchsreihen für eine Verbindung von einem Molekül Säure mit einem Molekül Reten berechneten Daten zusammengestellt.

Die Erscheinungen in den Tabellen und die Schlüsse, die sich aus denselben ziehen lassen, sind hier die gleichen wie bei dem Phenanthren und Fluoren. Die beiden Reihen geben zwei Konstanten von verschiedenem Werte, woraus folgt, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen zwei verschiedene Verbindungen der Dinitroparaoxybenzoesäure mit Reten entstehen, von denen die kohlenwasserstoffreichere ein Molekül Säure auf ein Molekül Kohlenwasserstoff, die kohlenwasserstoffärmere zwei Moleküle Säure auf ein Molekül Reten enthält.

Die Menge der in Versuchsreihe *B* gebildeten Verbindung ist etwas kleiner als die unter analogen Bedingungen bei dem Phenanthren und dem Fluoren entstehende; es ist dies wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die molekulare Konzentration des Retens in gesättigter Lösung nur ungefähr ein Drittel der Konzentration der beiden anderen Kohlenwasserstoffe beträgt.

Tabelle I.

Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.
Zusatz: Reten.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Reten	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^4$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1715	2·0481	0·1234	2·0232	8·8718	0·0249	0·01278	0·03768	0·05459	0·11062	0·47246	6·81
3 b	2·1727	2·0488	0·1239	2·0232	8·8718	0·0256	0·01314	0·03874	0·05612	0·11076	0·47306	6·64
4 a	2·4373	2·0933	0·3440	2·0232	8·8718	0·0701	0·03599	0·10609	0·15369	0·30801	1·31521	6·74
4 b	2·4384	2·0933	0·3451	2·0232	8·8718	0·0701	0·03599	0·10609	0·15369	0·30911	1·32066	6·76
5 a	2·6439	2·1273	0·5166	2·0232	8·8718	0·1041	0·05344	0·15754	0·22824	0·46316	1·97814	6·82
5 b	2·6436	2·1278	0·5158	2·0232	8·8718	0·1046	0·05370	0·15830	0·22934	0·46210	1·97364	6·77
6 a	3·2846	2·2351	1·0495	2·0232	8·8718	0·2119	0·10878	0·32068	0·46459	0·94072	4·01782	6·81
6 b	3·2324	2·2341	1·0483	2·0232	8·8718	0·2109	0·10827	0·31917	0·46340	0·94003	4·01482	6·83
7 a	3·6658	2·3031	1·3627	2·0232	8·8718	0·2799	0·14368	0·42358	0·61367	1·21902	5·20700	6·68
7 b	3·6680	2·3038	1·3642	2·0232	8·8718	0·2806	0·14405	0·42465	0·61521	1·22015	5·21137	6·67

Tabelle II.

Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Reten.
Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	Gebun- denes Reten	Gebun- dene Säure	Ver- bin- dung	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1^2 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^5$
8 a	2·7588	—	2·7588	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
8 b	2·7602	—	2·7602	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
9 a	3·1204	0·2739	2·8465	2·7595	11·5165	0·0870	0·10948	0·25048	0·37157	0·10442	0·45788	0·65
9 b	3·1209	0·2711	2·8468	2·7595	11·5165	0·0873	0·17006	0·25736	0·37285	0·10404	0·46621	0·64
10 a	3·4938	0·5602	2·9336	2·7595	11·5165	0·1741	0·33915	0·51325	0·74353	0·22105	0·96930	1·46
10 b	3·4918	0·5592	2·9326	2·7595	11·5165	0·1731	0·33720	0·51030	0·73932	0·22200	0·97346	1·48
11 a	3·7874	0·7832	3·0042	2·7595	11·5165	0·2447	0·47667	0·72137	1·04510	0·30653	1·34413	1·99
11 b	3·7850	0·7827	3·0023	2·7595	11·5165	0·2428	0·47298	0·71578	1·03700	0·30872	1·35812	2·05
12 a	5·3374	1·9662	3·3712	2·7595	11·5165	0·6117	1·19159	1·80329	2·61259	0·77461	3·39669	5·09
12 b	5·3349	1·9666	3·3683	2·7595	11·5165	0·6088	1·18594	1·79474	2·60018	0·78066	3·42325	5·19

Tabelle III.

Versuchsreihe A.

Bodenkörper: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Zusatz: Reten.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	Gebun- dene Säure	Gebun- denes Reten	Ver- bindung	$c_3 \cdot 10^3$	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
1 a	2·0248	2·0248	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
1 b	2·0222	2·0222	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 a	2·0224	2·0224	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
2 b	2·0234	2·0234	—	2·0232	8·8718	—	—	—	—	—	—	—
3 a	2·1715	2·0481	0·1234	2·0232	8·8718	0·0249	0·02556	0·05046	0·10919	0·09784	0·41788	3·40
3 b	2·1727	2·0488	0·1239	2·0232	8·8718	0·0256	0·02628	0·05188	0·11226	0·09762	0·41694	3·29
4 a	2·4373	2·0933	0·3440	2·0232	8·8718	0·0701	0·07197	0·14207	0·30729	0·27203	1·16184	3·35
4 b	2·4384	2·0933	0·3451	2·0232	8·8718	0·0701	0·07197	0·14207	0·30729	0·27313	1·16681	3·39
5 a	2·6439	2·1273	0·5166	2·0232	8·8718	0·1041	0·10688	0·21098	0·45648	0·40972	1·74992	3·40
5 b	2·6436	2·1278	0·5158	2·0232	8·8718	0·1046	0·10739	0·21199	0·45867	0·40841	1·74432	3·37
6 a	3·2846	2·2351	1·0495	2·0232	8·8718	0·2119	0·21755	0·42945	0·92918	0·83195	3·55325	3·39
6 b	3·2824	2·2341	1·0483	2·0232	8·8718	0·2109	0·21653	0·42743	0·92480	0·83177	3·55254	3·42
7 a	3·6658	2·3031	1·3627	2·0232	8·8718	0·2799	0·28737	0·56727	1·22736	1·07533	4·59470	3·32
7 b	3·6680	2·3038	1·3642	2·0232	8·8718	0·2806	0·28809	0·56869	1·23043	1·07611	4·59611	3·31

Tabelle IV.

Versuchsreihe B.

Bodenkörper: Keten.
Zusatz: Dinitroparaoxybenzoesäure.

Nr.	Gesamt- rück- stand	Säure	Reten	Freies Reten	$c_2 \cdot 10^3$	Gebun- denes Reten	Gebun- dene Säure	Ver- bindng	$c_3 \cdot 10^3$	Freie Säure	$c_1 \cdot 10^3$	$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} \cdot 10^2$
8 a	2·7588	—	2·7588	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
8 b	2·7602	—	2·7602	2·7595	11·5165	—	—	—	—	—	—	—
9 a	3·1204	0·2739	2·8465	2·7595	11·5165	0·0870	0·08474	0·17174	0·37157	0·18916	0·82947	2·57
9 b	3·1209	0·2741	2·8468	2·7595	11·5165	0·0873	0·08503	0·17233	0·37285	0·18907	0·82888	2·56
10 a	3·4938	0·5602	2·9336	2·7595	11·5165	0·1741	0·16957	0·34367	0·74353	0·39063	1·71288	2·65
10 b	3·4918	0·5592	2·9326	2·7595	11·5165	0·1731	0·16860	0·34170	0·73982	0·39060	1·71277	2·67
11 a	3·7874	0·7832	3·0042	2·7595	11·5165	0·2447	0·23834	0·48304	1·04510	0·54486	2·38922	2·63
11 b	3·7850	0·7827	3·0023	2·7595	11·5165	0·2428	0·23649	0·47929	1·03700	0·54621	2·39511	2·66
12 a	5·3374	1·9662	3·3712	2·7595	11·5165	0·6117	0·59580	1·20750	2·61259	1·37040	6·00786	2·65
12 b	5·3349	1·9666	3·3683	2·7595	11·5165	0·6088	0·59296	1·20176	2·60018	1·37364	6·02343	2·67

Die Isolierung der Verbindungen von einem Molekül Säure mit einem Molekül Kohlenwasserstoff in reinem Zustande bereitet einige Schwierigkeiten. Da sich ihre Löslichkeit offenbar nur wenig von jener der Dinitroparaoxybenzoesäure und der Löslichkeit der Verbindungen von zwei Molekülen Säure mit einem Molekül Kohlenwasserstoff unterscheidet, gelingt es nur bei genauem Einhalten bestimmter Bedingungen, die gewünschten Verbindungen zu erhalten.

Es wurden auch die Verbindungen von einem Molekül Phenanthren, Fluoren und Reten mit zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure neuerlich dargestellt und die Angaben der I. Mitteilung über dieselben bestätigt; es ist nur nachzutragen, daß sich auch die Verbindung des Phenanthrens mit zwei Molekülen Dinitroparaoxybenzoesäure beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise zersetzt.

Um die Verbindung (1 Molekül Säure, 1 Molekül Phenanthren) zu erhalten, wurden alkoholische Lösungen von 3·5 g Säure und 3·3 g Phenanthren zusammengossen, am Wasserbade auf 40 cm^3 eingedampft und dann schnell abgekühlt. Dabei krystallisiert eine reichliche Menge gelb gefärbter Nadelchen aus; sie wurden abgesaugt, mit eisgekühltem Alkohol gewaschen und dann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind etwas dunkler gelb gefärbt als die Verbindung (2 Moleküle Säure, 1 Molekül Phenanthren) und beginnen bei 180° unter langsamer Zersetzung zu schmelzen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol zerfällt die Verbindung zum Teil in ihre Komponenten.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge der Substanz mit wässriger Ammoniaklösung zersetzt, der Kohlenwasserstoff abfiltriert, die Lösung des neutralen Ammonsalzes der Dinitroparaoxybenzoesäure zur Trockne eingedampft und dann gewogen.

- I. 0·5776 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·3722 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·6257 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·4030 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ($C_{14}H_{10}$, $C_7H_4O_7N_2$)
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure	56·07	56·04	56·16

Die analysierten Substanzen stammen von verschiedenen Darstellungen.

Die Verbindung des Fluorens wurde auf gleiche Weise wie beim Phenanthren aus alkoholischen Lösungen von 1·8 g Fluoren und 2·3 g Dinitroparaoxybenzoesäure hergestellt. Sie ist feinpulverig, gelblichweiß und schmilzt im verschlossenen Röhrchen bei 210 bis 214°, beginnt jedoch schon früher unter leichter Zersetzung zu sintern.

- I. 0·5281 g Substanz lieferten, mit Ammoniak versetzt, 0·3620 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·5379 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·3565 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ($C_{13}H_{10}$, $C_7H_4O_7N_2$)
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure	58·09	57·51	57·86

Die Verbindung des Retens wurde analog wie die anderen Verbindungen aus alkoholischen Lösungen von 3·3 g Reten und 2·9 g Dinitroparaoxybenzoesäure dargestellt; sie besteht aus nur schwach gelb gefärbten Schüppchen und zeigt im zugeschmolzenen Röhrchen den Zersetzungspunkt von 220°, beginnt aber schon früher unter Verfärbung zu sintern. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich intensiv gelb.

- I. 0·5787 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2601 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.
- II. 0·5761 g Substanz lieferten, mit Ammoniak zersetzt, 0·2595 g neutrales dinitroparaoxybenzoesaures Ammon.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für ($C_{13}H_{13}$, $C_7H_4O_7N_2$)
	I	II	
Dinitroparaoxybenzoesäure	49·23	49·34	49·34

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit erscheint die Existenz der in der I. Mitteilung beschriebenen Verbindungen des Phenanthrens, Fluorens und Retens mit der Dinitroparaoxybenzoesäure im Molekularverhältnis 2 Säure : 1 Kohlenwasserstoff sichergestellt und ist außerdem das Vorhandensein von Verbindungen im Molekularverhältnis 1 : 1 bei den erwähnten drei Kohlenwasserstoffen bewiesen.