

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

Naphtalin und die drei isomeren Dioxybenzole.

von

R. Kremann und E. Janetzky.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Vor einiger Zeit hatte Vignon¹ Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig von einzelnen Naphtalin-Resorcinmischungen mitgeteilt. Er gibt folgende Daten an:

Mol- prozente Naphtalin	Gewichts- prozente Naphtalin	Gleichgewichts- temperatur fest- flüssig
100·0	100·0	80
66·7	69·9	97
50·0	53·8	98
33·0	36·8	101

Nach der graphischen Darstellung dieser Daten (cf. Fig. 1, Punkte *) im Konzentrationstemperaturdiagramm, die natürlich ein vollständiges Gleichgewichtsdiagramm beider Stoffe zu konstruieren nicht gestatten, war es wahrscheinlich, daß

¹ Bull. soc. chim. (3) 6, 656 ff. (1891).

die beiden Stoffe zu einer Verbindung zusammentreten würden. Wäre dies der Fall, so ließe sich die von dem einen von uns in Gemeinschaft mit O. Rodinis¹ aufgefundene Regel, daß von den drei isomeren Disubstitutionsprodukten die *m*- und *p*-Verbindung zur Bildung von Verbindungen in höherem Maße geeignet ist als *ceteris paribus* die *o*-Verbindung, an einem neuen Beispiel prüfen. Es sollten dann Resorcin und Hydrochinon mit Naphtalin Verbindungen liefern, dem Brenzcatechin diese Eigenschaft jedoch nicht zukommen.

Wir nahmen daher das gesamte Schmelzdiagramm von Naphtalin-Resorcingemischen zunächst in der bekannten, in den früheren Mitteilungen ausführlich und oft beschriebenen Weise durch Bestimmung der primären Kristallausscheidung auf. Diese in Tabelle 1 (erste Versuchsreihe) gewonnenen Daten sind in Figur 1 mit • eingetragen. Es geht aus denselben hervor, daß die Naphtalinkurve nur bis zirka 5% Resorcin und 76·5°, einem Eutektikum, reicht. Die bei steigendem Resorcinzusatz erhaltene Gleichgewichtskurve steigt nun zunächst an, verläuft im Intervall 35 bis 70% Resorcin fast horizontal zur Konzentrationsachse, um dann wieder anzusteigen. Die nächstliegende Vermutung war — nachdem Bildung zweier flüssiger Schichten nicht eintrat — nun die, daß in der Tat eine äquimolekulare Verbindung vorläge, deren bei 46·2 Gewichtsprozent Resorcin liegender maximaler Schmelzpunkt infolge besonders starker Dissoziation im Schmelzfluß im hohen Maße abgeflacht erscheine. Diese Tatsache wäre vor allem deshalb von besonderem Interesse gewesen, weil hier ein langgesuchtes, weiteres Beispiel des von dem einen von uns am Beispiel Naphtalin *m*-Dinitrobenzol gefundenen Falles² vorläge, daß einer Verbindung infolge weitgehender Dissoziation im Schmelzfluß ein praktisch horizontaler Teil der Schmelzkurve entsprechen würde. Wäre die Annahme einer äquimolekularen Verbindung richtig, so müßten Mischungen über 46·2% Resorcin, bei der gleichfalls möglichen Annahme einer Verbindung von 1 Mol Naphtalin und 2 Mol Resorcin, Mischungen über

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 125 (1906).

² Monatshefte für Chemie, 25, 1246 (1901).

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen Naphtalin und Resorcin.

1. Versuchsreihe: in Fig. ●				2. Versuchsreihe: in Fig. +				
Menge Naphtalin in Gramm	Menge Resorcin in Gramm	Gewichtsprozent Naphtalin	Beginn der Krystallisation	Menge Naphtalin	Menge Resorcin	Gewichtsprozent Naphtalin	Beginnpunkt der Krystallisation	Endpunkt der Krystallisation
7.00	0.000	100	80.0	7.00	0.500	93.3	—	76.5
7.00	0.225	96.9	74.5	5.00	0.335	93.7	82.0	—
7.00	0.616	92.0	86.0	5.00	0.600	89.3	89.0	—
7.00	0.865	89.1	90.0	5.00	0.800	86.2	91.0	—
7.00	2.06	77.5	95.0	5.00	1.160	81.2	94.0	76.0
7.00	3.00	70.6	96.0	5.00	1.590	75.0	95.0	—
7.00	7.16	49.8	97.0	5.00	3.330	60.0	97.0	76.0
5.31	7.00	43.1	97.0	5.00	5.000	50.0	97.0	—
3.23	7.00	31.5	97.0	5.00	7.500	40.0	97.2	76.0
2.33	7.00	24.9	98.0	4.13	5.000	45.2	97.0	—
1.57	7.00	18.3	100.5	2.88	5.000	36.6	97.0	—
0.945	7.00	11.9	102.0	1.77	5.000	26.1	97.5	—
0.535	7.00	7.1	105.5	1.19	5.000	19.2	100.0	—
0.000	7.00	0.0	110.0	0.78	5.000	13.5	101.5	76.0
				1.50	6.000	20.0	101.0	76.0

63.2% Resorcin bei einem zwischen 96 bis 97° liegenden Eutektikum erstarren. Das heißt: Zeitabkühlungskurven solcher Mischungen dürften außer den Haltpunkten, beziehungsweise Knickpunkten primärer Krystallisation nur sekundäre Haltpunkte bei zirka 96 bis 97° aufweisen, nicht aber solche bei zirka 76.5°, dem 5% Resorcin entsprechenden, ersterwähnten Eutektikum. Es wurde deshalb die erste Versuchsreihe nochmals kontrolliert und von einzelnen Mischungen Zeitabkühlungskurven bis unter 70° aufgenommen. Es ergab sich, daß kein Eutektikum bei 96 bis 97° vorliegt, sondern sich die dem ersterwähnten Eutektikum bei 76.5° und 95% Naphtalin ent-

sprechenden Haltpunkte über das gesamte Konzentrationsintervall erstrecken. Wir müssen also schließen, daß keine Verbindung zwischen Resorcin und Naphtalin in festem Zustande existiert, sondern längs der gesamten Kurve

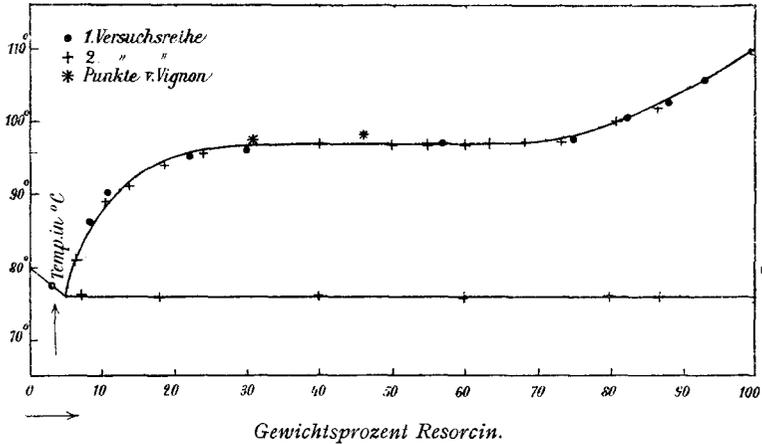


Fig. 1.

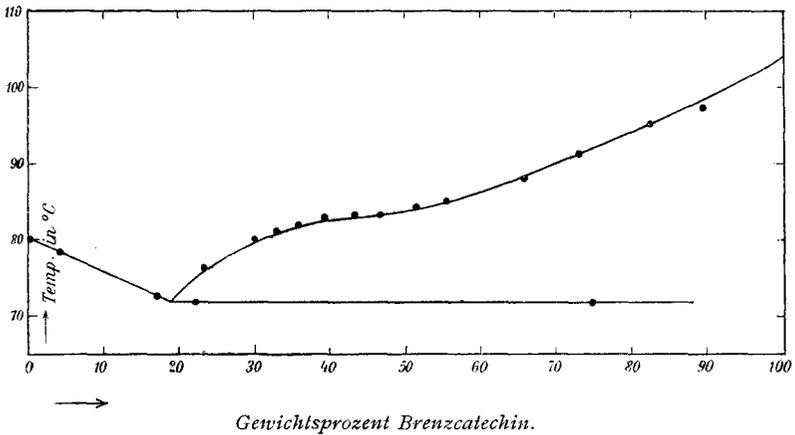


Fig. 2.

im Konzentrationsintervalle 95 bis 0% Naphtalin reines Resorcin als Bodenkörper vorliegt. Daß dies der Fall ist, zeigt auch der Umstand, daß die aus einer Mischung von 50% Naphtalin primär ausgeschiedenen, isolierten Krystalle einen Schmelzpunkt von zirka 109° aufweisen, also jedenfalls reines Resorcin darstellen, während im Falle der Abscheidung einer

bei 97° schmelzenden Verbindung die primär ausgeschiedenen Kristalle einen Schmelzpunkt von 97° zeigen müßten. Zu ganz ähnlichen Resultaten kommt man durch Aufnahme der Gleichgewichtsdiagramme von Naphtalin mit Brenzcatechin, sowie von Naphtalin und Hydrochinon. In beiden Fällen beobachtet man nur je ein Eutektikum; im ersten Falle bei zirka 19% Brenzcatechin und 72·5°, im zweiten Falle nahe bei reinem Naphtalin (etwa 0·5%) und 79°. Die aus den äquimolekularen Mischungen sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als reines Brenzcatechin, beziehungsweise reines Hydrochinon. Es liefern also auch weder Brenzcatechin noch Hydrochinon mit Naphtalin Verbindungen in festem Zustande. Betrachtet man die in den Fig. 1 bis 3 gezeichneten Schmelzlinien von Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin, so ist ein Umstand beachtenswert: diese Kurven zeigen sämtlich einen Inflexionspunkt, d. h. sie verlaufen zuerst konvex und dann erst konkav. Das Auftreten solcher Inflexionspunkte kann zweierlei Ursachen haben:

1. Im Falle idealer Lösungen, d. h. solcher, bei denen die differentielle Lösungswärme der Komponenten von Temperatur und Konzentration unabhängig und der Schmelzwärme gleich ist, kann ein Inflexionspunkt auftreten, wenn das Verhältnis von molekularer Schmelzwärme (Q_0) zur absoluten Schmelztemperatur (T_0) $\frac{Q_0}{T_0}$ unter zirka 3·5 liegt, im besonderen Falle also die Schmelzwärme Werte unter 1320 (bei Brenzcatechin), 1341 (bei Resorcin), 1557 (bei Hydrochinon) cal. aufweisen würde. Einmal würden aber selbst bei Annahme dieser nicht wahrscheinlichen Schmelzwärmen die Inflexionspunkte bei höherer Konzentration des zweiten Stoffes zu liegen kommen, als sie von uns beobachtet wurden. Zweitens beträgt nach Petersson und Widman die molekulare Schmelzwärme des Phenols zirka 2300 cal. Es ist kaum anzunehmen, daß die Schmelzwärmen der Dioxybenzole Unterschiede um über 40% gegenüber dem Monoxybenzol aufweisen würden. Drittens beobachteten wir auch, wenigstens bei den Systemen Naphtalin—Resorcin und Naphtalin—Hydrochinon, nicht mehr Inflexionspunkte, sondern geradezu Inflexionspunkte,

Tabelle 2.

Gleichgewicht zwischen Naphtalin und Brenzcatechin.

Menge Naphtalin in Gramm	Menge Brenzcatechin	Gewichtsprozent Naphtalin	Beginn der Krystallisation	Ende der Krystallisation
7·01	0·000	100·0	80·0	—
7·01	0·311	95·8	78·0	—
7·01	1·460	82·8	73·0	—
7·01	2·120	76·8	76·0	—
7·01	3·010	70·0	80·0	—
7·01	3·990	63·7	82·0	—
7·01	5·260	57·1	83·0	—
14·46	7·010	67·3	81·5	—
11·21	7·010	61·5	83·0	—
8·06	7·010	53·5	83·5	—
6·62	7·010	48·6	84·5	—
5·62	7·010	44·5	85·0	—
3·68	7·010	34·4	88·0	—
2·63	7·010	27·3	91·5	—
1·52	7·010	17·8	95·5	—
0·83	7·010	10·6	97·5	—
0·00	7·010	0·0	104·0	—
3·50	1·000	77·8	—	72
3·50	1·900	35·2	—	72

Tabelle 3.

Gleichgewicht zwischen Naphtalin und Hydrochinon.

Menge Naphtalin in Gramm	Menge Brenzcatechin in Gramm	Gewichtsprozent Naphtalin	Beginn der Krystallisation	Ende des Krystallisationspunktes	Halbzeiten in Minuten
0·00	5·00	0·0	172	—	—
0·50	4·50	10·0	159	78·5	1
1·00	4·00	20·0	156	78·0	3
2·00	3·00	40·0	155	79·0	5
2·50	2·50	50·0	154·2	79·0	6·5
3·35	1·65	66·0	153·0	79·0	8
4·00	1·00	80·0	150	—	—
4·50	0·50	90·0	139	79·0	11
7·19	0·63	92·0	130	—	—
7·19	0·25	96·7	110	—	—
7·19	0·10	98·7	88	—	—
7·19	0·00	100·0	80	—	—

xionsstrecken, wie aus den Fig. 1 bis 3 deutlich ersichtlich ist. Wir müssen deshalb die Ursache des abnormen Verlaufes in

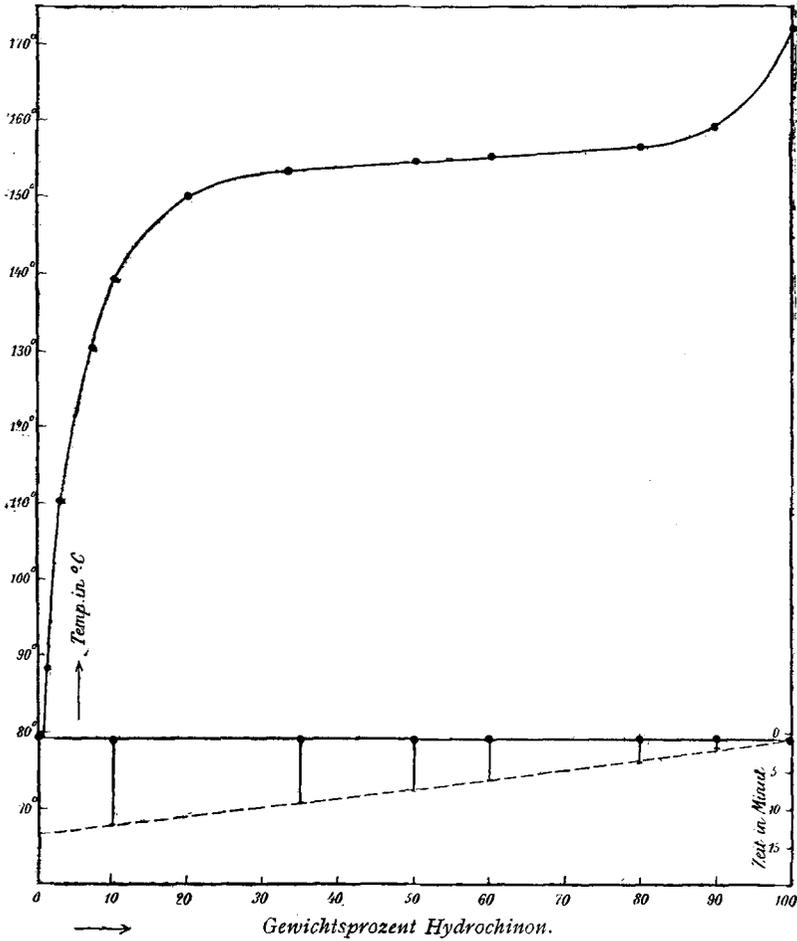


Fig. 3.

einer anderen Tatsache suchen. Solche Abweichungen von der idealen Kurve, die nach der Formel

$$\ln x = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)^2$$

¹ x = Konzentration des Gemisches, Q = Schmelzwärme.

T_0 = Schmelztemperatur der reinen Komponente.

T = Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig bei der Konzentration x .

zu berechnen ist, wenn die differentielle Lösungswärme der Komponenten unabhängig von der Konzentration und Temperatur und gleich der der Schmelzwärme Q ist, sind auch darauf zurückzuführen, daß eine negative Mischungswärme auftritt, d. h. die differentielle Lösungswärme größer ist als die Schmelzwärme. Auch in diesem Falle erscheint statt der idealen konkaven Schmelzlinie eine solche mit Inflexionspunkt. Die nächstliegende Erklärung jedoch scheint uns die, daß im Schmelzfluß eine Verbindung der beiden Komponenten vorliegt, die infolge ihrer Dissoziation im flüssigen Zustande die schwerlösliche Komponente (das Dioxybenzol) als festen Bodenkörper ausscheiden. Auch in solchen Fällen kann es zum Auftreten von Inflexionspunkten und Inflexionsstrecken kommen. Vergleicht man nun die drei Systeme, so sieht man, daß dieses Verhalten am stärksten ausgeprägt ist bei der *m*- und *p*-Verbindung Resorcin und Hydrochinon, in geringerem Umfang bei der *o*-Verbindung (Brenzcatechin). Schreiben wir nun der Existenz von Verbindungen diese Abweichungen zu, so scheint der Schluß nicht unerlaubt, daß die Additionsprodukte der *m*- und *p*-Verbindungen *ceteris paribus* in der Schmelze in höherer Konzentration vorhanden sind, daher relativ zu geringerem Betrage dissoziiert erscheinen, als dies der Fall ist bei der Verbindung Brenzcatechin—Naphtalin. In diesem Sinne dürfen wir in dem Verhalten der drei isomeren Dioxybenzole Naphtalin gegenüber ein Analogon zur oben erwähnten Regel von Kremann-Rodinis sehen.

Zum Schlusse möchten wir nicht verabsäumen, den Herren chem. Breymesser, Hohl und Meingast, die uns durch sorgfältige Aufnahme von Zeitabkühlungskurven unterstützt haben, unseren herzlichsten Dank auszusprechen.
