

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

VIII. Mitteilung

Von

Robert Kremann und Wilhelm Csanyi

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1916)

In der vorhergehenden VII. Mitteilung wurde ausgeführt, daß die Systeme der Dinitrobenzole, beziehungsweise der Nitrophenole einerseits mit Anilin, Naphtalin, α - und β -Naphtylamin andererseits, einem Typus *B* angehören, bei dem die sterische Valenzbehinderung ins Gewicht fällt, so daß von den erstgenannten Stoffen die *o*-Isomeren mit den zweitgenannten Stoffen einfache Eutektika liefern, die *m*- und *p*-Isomeren Verbindungen.

Ersetzen wir in den drei isomeren Nitrophenolen nun die Nitrogruppe durch eine zweite Hydroxylgruppe, kommen wir also zu einer Reihe dreipaariger binärer Systeme, in denen die drei isomeren Dioxybenzole, die eine Komponente bilden. Nach den bisherigen Literaturangaben gehören die bisher untersuchten Systeme nur dem Typus *A* oder vornehmlich aber dem Typus *C* an, d. h., einem zweiten Stoff gegenüber geben entweder keines der drei isomeren Dioxybenzole (*A*) oder aber alle drei isomere Dioxybenzole ausnahmslos Verbindungen (*C*).

Letzteres ist der Fall bei den Systemen der drei isomeren Dioxybenzole mit Aceton¹ Anilin,² *p*-Toluidin³ und α -Naphtyl-³

¹ Schmiedlin und Lang, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., 43, 2812 (1910).

² R. Kremann und O. Rodinis, Monatsh. f. Chem., 27, 125 (1906).

³ Philip und Smith, Journ. chem. soc., 87, 1735 (1905).

amin. Im letzten Falle liegt insoferne ein Unterschied des Verhaltens der drei isomeren Dioxybenzole vor, als die *m*- und *p*-Verbindung, das Resorcin, beziehungsweise Hydrochinon, mit α -Naphthylamin äquimolekulare Verbindungen liefern, das *o*-Dioxybenzol, das Brenzkatechin, mit α -Naphthylamin hingegen eine Verbindung von 1 Molekül Brenzkatechin und 2 Molekülen α -Naphthylamin bildet. Die Systeme aus Naphtalin einerseits, den drei isomeren Dioxybenzolen andererseits gehören dem Typus *A* an, indem keines der drei Isomeren mit Naphtalin eine Verbindung im festen Zustand liefert.¹ Bei diesen drei Systemen sind aber, wie seinerzeit ausgeführt, Verbindungen im flüssigen Zustand gewiß vorgebildet, was aus dem Verlauf der Schmelzlinien der drei isomeren Dioxybenzole mit einem in der Reihe *o-m-p* immer stärker ausgeprägten Inflexionspunkt zu schließen ist.

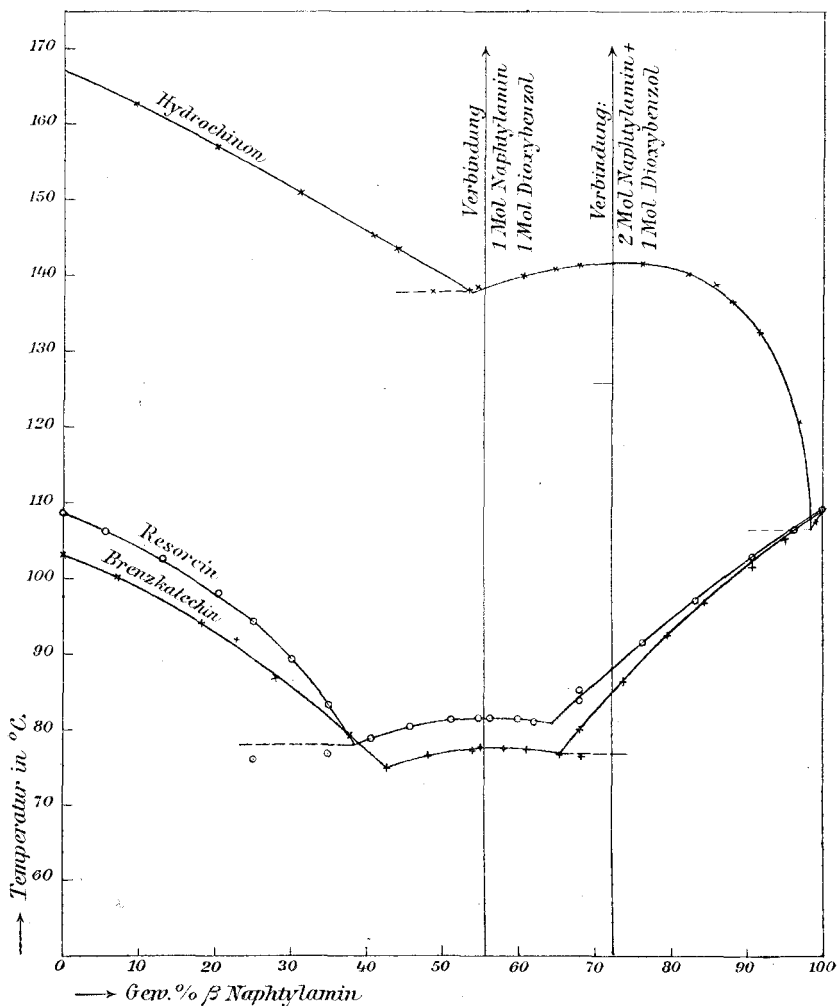
Aus den in der vorhergehenden VII. Mitteilung mitgeteilten Beobachtungen ist ersichtlich, daß in den dort besprochenen Fällen das β -Naphthylamin eine erheblich geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigt, als das α -Naphthylamin und bezüglich der dort besprochenen Fälle sich dem Verhalten des Anilins nähert.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, welche Stellung β -Naphthylamin den drei isomeren Dioxybenzolen gegenüber einnimmt; ob es sich mehr dem Verhalten des Naphtalins nähert — also dem Typus *A* zugehört — oder dem Verhalten des Anilins, beziehungsweise des α -Naphthylamins — Typus *C* — oder aber, ob es den bei Dioxybenzolen bisher nicht aufgefundenen Typus *B* aufweist.

Die im folgenden mitgeteilten experimentellen Untersuchungen haben ergeben, daß auch die Systeme β -Naphthylamin-Dioxybenzole dem Typus *C* angehören, indem alle drei Isomere mit β -Naphthylamin Verbindungen liefern. Insofern beanspruchen aber die Versuchsergebnisse ein allgemeineres Interesse, als auch hier wieder, wie in den in der VII. Mitteilung beschriebenen Fällen das β -Naphthylamin in seinem Verhalten

¹ R. Kremann und E. Janetzky, V. Mitt. d. Serie, Monath. f. Chem., 33, 1055 (1912).

den drei isomeren Dioxybenzolen gegenüber mehr dem Anilin näher steht, indem *o*- und *m*-Dioxybenzol äquimolekulare Verbindungen mit β -Naphthylamin liefern, das *p*-Isomere, das Hydrochinon aber eine Verbindung aus 1 Molekül Dioxybenzol und 2 Molekülen Amin (β -Naphthylamin) bildet. Mit Anilin gibt



das *o*-isomere, Brenzkatechin, eine äquimolekulare, das *p*-isomere, Hydrochinon, aber eine Verbindung von 1 Molekül Dioxybenzol und 2 Molekülen Amin.

Beim α -Naphthylamin sind es jedoch, wie oben erwähnt, das Resorcin (*m*-Verbindung) und Hydrochinon (*p*-Verbindung),

die äquimolekulare Verbindungen mit α -Naphthylamin liefern, während die *o*-Verbindung, das Brenzkatechin, eine Verbindung liefert, in der auf 1 Molekül Dioxybenzol 2 Moleküle Amin (α -Naphthylamin) kommen.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die gleiche, wie sie in den früheren Mitteilungen beschrieben und in der letzten VII. Mitteilung wiederholt näher charakterisiert wurde, weshalb wir hier, um Wiederholungen zu vermeiden, uns auf die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse beschränken (Tabellen I bis III). Wie man aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 ersieht, liefern Resorcin und Brenzkatechin äquimolekulare Verbindungen (entsprechend einer Zusammensetzung von 50·5 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin) mit dem homogenen maximalen Schmelzpunkt von 81·3.

Tabelle I.

System: Resorcin- β -Naphthylamin.

Menge Resorcin: 7·99 g.				Menge β -Naphthylamin: 6·96 g			
Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprocente β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprocente β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	7·99	0·0	108·5—109	0·00	6·96	100·0	109·0
0·52	8·51	6·1	106·0	0·31	7·26	95·8	106·0
1·19	9·18	13·0	102·5	0·75	7·70	90·4	103·0
1·97	9·96	19·8	98·0	1·42	8·37	83·1	97·0
2·66	10·65	25·0	94·5 ¹	2·16	9·12	76·2	91·5
3·38	11·37	29·7	89·5	3·26	10·21	68·0	83·5
4·29	12·28	34·9	83·5 ²	4·33	11·28	61·6	80·9
5·56	13·55	41·0	78·5 ³	5·73	12·68	54·8	81·3
6·79	14·78	45·9	80·0				
8·50	16·49	51·6	80·9				
10·14	18·13	56·0	81·1				
11·93	19·92	60·0	81·0				

1 Sekund. eutekt. Haltp. bei 76°.
 2 „ „ „ „ 77°.
 3 „ „ „ „ 78·5°.

Tabelle II.

System: Brenzkatechin- β -Naphthylamin.

Menge β -Naphthylamin: 6·93 g				Menge Brenzkatechin: 5·55 g.			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·93	100·0	109·0	0·00	5·55	0·0	103·0
0·36	7·29	95·2	104·8	0·42	5·97	7·0	99·8
0·74	7·67	90·5	100·9	1·20	6·75	17·8	94·2
1·26	8·19	84·7	96·5	2·23	7·78	28·7	87·0
1·77	8·70	79·6	92·5	3·41	8·96	38·0	79·5
2·47	9·40	73·7	85·8	4·17	9·72	42·9	75·0
2·71	9·64	72·0	83·5	5·18	10·73	48·4	76·4
3·31	10·24	67·6	80·0 ¹	6·71	12·26	54·9	77·6
3·62	10·55	65·7	76·8				
4·42	11·35	61·1	77·1				
4·80	11·82	58·6	77·2				

¹ Sek. eutekt. Haltp. bei 75·1° und
 » » » » 76·8°.

beziehungsweise 77·6°. Der Existenzbereich der Verbindung Resorcin- β -Naphthylamin reicht vom Eutektikum der Verbindung mit Resorcin bei 38 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 78° bis zum Eutektikum der Verbindung mit β -Naphthylamin bei 64 Gewichtsprozenten Naphthylamin und 80·5°.

Das Existenzgebiet der Verbindung Brenzkatechin- β -Naphthylamin reicht vom Eutektikum der Verbindung mit Brenzkatechin bei 43 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 75° bis zum Eutektikum der Verbindung mit β -Naphthylamin bei 65·7 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 76·8°.

Beim System Hydrochinon- β -Naphthylamin läuft der der Verbindung zukommende Ast durch ein Maximum bei einer Konzentration von etwa 72 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und einer Temperatur von rund 141·7°.

Nachdem einer Verbindung von 1 Molekül Hydrochinon und 2 Molekülen β -Naphthylamin ein Gehalt von 72·3 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin entspricht, müssen wir annehmen,

Tabelle III.

System: Hydrochinon- β -Naphthylamin.

a) Menge β -Naphthylamin: 5·99 g.				Menge Hydrochinon: 6·00 g.			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·99	100·0	109·0	0·00	6·00	0·0	168·0
0·54	6·53	91·6	132·5 ¹	0·60	6·60	9·1	162·5
0·82	6·81	87·8	136·5	1·51	7·51	20·0	157·2
1·29	7·28	82·2	140·0	2·71	8·71	31·2	151·1
1·89	7·88	76·0	141·5	4·08	10·08	40·5	145·0
2·97	8·96	66·7	141·5	8·99	14·99	60·0	139·8
4·12	10·11	59·3	140·0	11·06	17·06	64·8	140·8
5·15	11·14	53·6	138·5				
7·82	13·81	43·3	143·5 ²				
b) Menge β -Naphthylamin: 6·709 g.							
0·08	6·79	99·0	107·5				
0·23	6·94	97·0	120·5 ³				
1·12	7·83	85·6	139·0				
3·14	9·85	68·1	141·5				
5·63	12·34	54·4	139·0				
1	Sek.	eutekt. Kryst.	105·6.				
2	>	>	138·5.				
3	>	>	106·0.				

daß in diesem System eine Verbindung dieser Zusammensetzung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt bei 141·70° und nicht wie bei den beiden übrigen Systemen eine äquimolekulare Verbindung vorliegt.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 54 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 138·5°, das mit β -Naphthylamin ganz nahe bei reinem β -Naphthylamin, einer Mischung mit 98 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 106°.