

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XX. Mitteilung

Die binären Systeme von Acenaphten mit einigen Nitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Otfried Haas

Aus dem phys.-chem. Laboratorium des Chemischen Institutes der
Universität in Graz

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

Aus früheren Versuchen geht hervor, daß Naphtalin mit Nitrobenzol ein einfaches Eutektikum gibt, von den Dinitrobenzolen mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol je eine äquimolekulare Verbindung, mit *o*-Dinitrobenzol jedoch ein einfaches Eutektikum.¹ Diese Verminderung der Affinität der jeweiligen Komponenten bei gegenseitiger *o*-Stellung der beiden Nitrogruppen sieht man auch beim Vergleich der Systeme von Naphtalin mit den isomeren Dinitrotoluolen, indem mit Naphtalin das 1, 2, 4- und das 1, 2, 6-Dinitrotoluol einfache Eutektika, 1, 3, 5- und 1, 3, 4-Dinitrotoluol hingegen äquimolekulare Verbindungen bilden.

Eine ähnliche sterische Valenzbehinderung wie durch die *o*-Stellung zweier Nitrogruppen läßt sich bei der *o*-Stellung einer Nitro- und einer OH-Gruppe, wie sie sich z. B. Aminen

¹ R. Kremann, Monatsh. für Chemie, 25, 1246, 1904. — R. Kremann und Rodinis, daselbst, 27, 125, 1906.

gegenüber beobachten läßt, bei der Valenzbetätigung gegenüber Naphtalin nicht feststellen. Denn Naphtalin gibt einmal mit Phenolen¹ nur ein einfaches Eutektikum, desgleichen ausnahmslos mit den drei isomeren Nitrophenolen² einfache Eutektika. Naphtalin bildet erst bei Einführung einer zweiten,

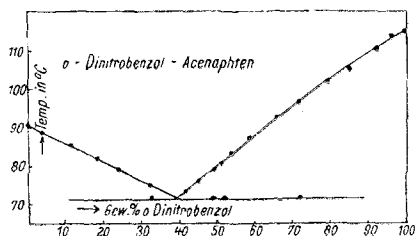


Fig. 1.

sowie einer dritten Nitrogruppe in das Phenol, also erst mit 2, 4-Dinitrophenol³ und Pikrinsäure äquimolekulare Verbindungen.

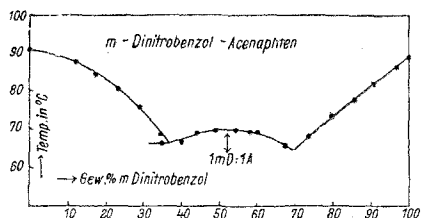


Fig. 2.

Naphtalin gegenüber scheint also die OH-Gruppe der Phenole keinerlei Bindungsfähigkeit zu besitzen, indem ja auch die drei isomeren Dioxybenzole mit Naphtalin nur einfache Eutektika liefern.⁴

¹ Yamamoto, Journ. of the Coll. Sc. Tokio, 25 Asb. 11, 1908.

² Saposchnikow und Gelvich, Journ. Russ. phys. chem. Ges., 35, 1084, 1904, und Z. phys. Ch., 49, 693, 1904. — R. Kremann, Monatsh. für Chemie, 25, 1264, 1911.

³ Rudolphi, Z. phys. Ch., 66, 729, 1909. — R. Kremann, Wiener Sitzungsber., IIb, 113, 844, 1904. — Saposchnikow und Rdtulowsky, Journ. Russ. phys. chem. Ges., 35, 1073, 1904. — Z. phys. Ch., 44, 688, 1904.

⁴ R. Kremann und E. Janetzký, Monatsh. für Chemie, 33, 1055, 1912.

Es schien uns nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die genannten Nitroderivate des Benzols, beziehungsweise

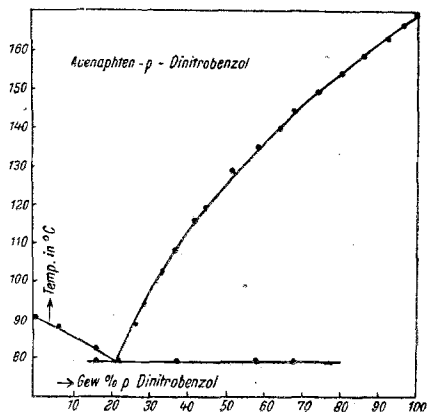


Fig. 3.

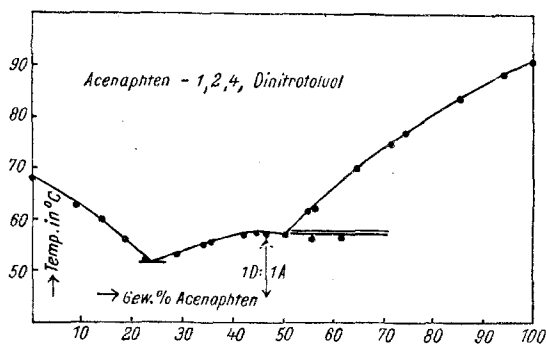
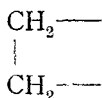


Fig. 4.

des Phenols Acenaphten gegenüber verhalten, in welchem in der Stellung 1:8 des Naphtalins die Gruppe



sich befindet, also ein Viererring am Naphtalin angelagert erscheint. Wie aus den in den Fig. 1 bis 3 dargestellten Zustandsdiagrammen zu sehen ist, gibt, wie Naphtalin, auch Acenaphten mit *o*-Dinitrobenzol ein einfaches Eutektikum,

mit *m*-Dinitrobenzol eine äquimolekulare Verbindung. Hin- gegen gibt Acenaphten mit *p*-Dinitrobenzol bloß ein einfaches Eutektikum und keine Verbindung.

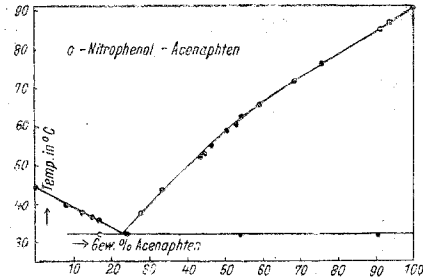


Fig. 5.

Auch mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol gibt (siehe Fig. 4) Acenaphten eine äquimolekulare Verbindung, worauf übrigens schon

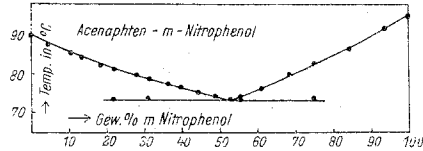


Fig. 6.

Buguet¹ ohne Wiedergabe eines Zustandsdiagramms auf- merksam gemacht hat. Ebenso wie Naphtalin gibt auch Ace-

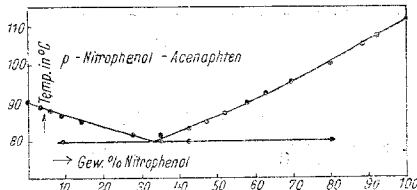


Fig. 7.

naphten, wie die Fig. 5 bis 7 es zeigen, mit keinem der drei isomeren Nitrophenole Verbindungen im festen Zustande. Solche bilden erst 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure. Man sieht also, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen Naphtalin

¹ Compt. rend., 149, 857, 1909.

und Acenaphthen in bezug auf deren Verbindungsfähigkeit Nitroderivaten des Benzöls; beziehungsweise des Phenols

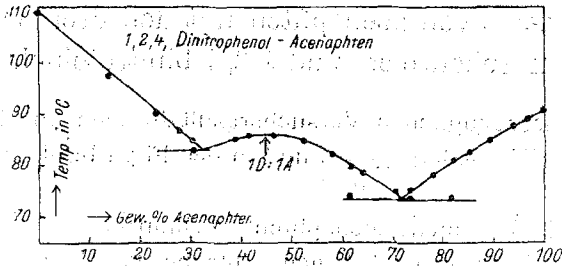


Fig. 8.

gegenüber nicht vorliegt. Eine leichte Verminderung der Affinität des Acenaphthens gegenüber von Naphtalin könnte

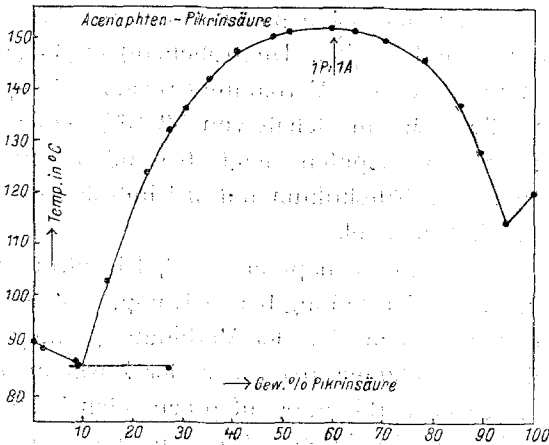


Fig. 9.

man höchstens in dem Umstande sehen, daß Acenaphthen mit *p*-Dinitrobenzol keine Verbindung gibt, während dies bei Naphtalin der Fall ist.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Acenaphten mit den drei isomeren Dinitrobenzolen und 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 4 graphisch dargestellt.

In den Systemen Acenaphten—*o*-Dinitrobenzol und Acenaphten—*p*-Dinitrobenzol liegen einfache Eutektika vor bei 71.5 , beziehungsweise 79.0° , und bei 39% *o*-Dinitrobenzol, beziehungsweise 21% *p*-Dinitrobenzol. Im System *m*-Dinitrobenzol—Acenaphten liegt ein durch ein flaches Maximum bei 70.1° gehender, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie vor. Aus der Lage des Maximums (bei rund 52% *m*-Dinitrobenzol) ergibt sich, daß hier eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vorliegt, für die sich ein Gehalt von 52.2% berechnet. Ihr Eutektikum mit Acenaphten liegt bei 66.5° und 37% *m*-Dinitrobenzol, ihr Eutektikum mit *m*-Dinitrobenzol bei 65° und 70% *m*-Dinitrobenzol.

Auch im System Acenaphten—1, 2, 4-Dinitrotoluol liegt eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten als neuer Bodenkörper vor, indem das der Verbindung entsprechende Maximum der Schmelzlinie bei einer der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entsprechenden Schmelze, für die sich ein Gehalt von 45.8% Acenaphten berechnet, liegt. Das Eutektikum derselben mit Acenaphten liegt bei 57.4° und 51% Acenaphten, das mit Dinitrotoluol bei 51.5° und 24% Acenaphten.

Tabelle I.
System *o*-Dinitrobenzol — Acenaphten.

a) Menge *o*-Dinitrobenzol: 4·815 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·815	100·0	115·0°
0·164	4·979	96·7	113·5
0·412	5·227	92·1	110·5 ¹
0·873	5·688	84·7	105·5
1·299	6·114	78·8	102·3
1·913	6·728	71·6	97·0 ¹
2·524	7·339	65·6	92·6
3·395	8·210	58·7	87·5
4·107	8·922	54·0	83·5
4·642	9·457	50·9	80·9
5·761	10·576	44·8	78·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 71·5°

b) Menge Acenaphten: 3·643 g.

Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·643	0·0	90·5°
0·141	3·784	3·7	89·0
0·445	4·088	10·9	85·5
0·808	4·451	18·1	82·0
1·119	4·762	23·5	79·2
1·734	5·377	32·2	75·1 ¹
2·583	6·226	41·5	73·5
3·487	7·160	48·7	79·5 ¹
3·801	7·444	51·1	81·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 71·5°

Tabelle II.
System *m*-Dinitrobenzol—Acenaphthen.

a) Menge *m*-Dinitrobenzol: 4·000 g.

Zusatz von Acenaphthen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	89·0°
0·143	4·143	96·6	86·5
0·418	4·418	90·5	82·0
0·687	4·687	85·4	78·0 ¹
1·017	5·017	79·7	73·6
1·433	5·433	73·6	68·0
1·959	5·959	67·1	66·1
2·888	6·888	58·2	69·5
3·337	7·337	54·5	70·1
4·174	8·174	48·9	70·0
5·092	9·092	44·0	69·2
6·045	10·045	39·8	67·9
7·532	11·532	34·7	69·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·5°

² » » » » » 66·8°

b) Menge Acenaphthen: 4·418 g.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·418	0·0	90·5°
0·604	5·022	12·0	87·5
0·892	5·310	16·8	84·7
1·336	5·754	23·2	80·3
1·814	6·242	29·0	76·2 ¹
4·346	8·764	49·6	69·9
5·290	9·708	54·5	70·1
6·102	10·520	58·0	69·9
6·685	11·103	60·2	69·5

Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·5°

Tabelle III.
System *p*-Dinitrobenzol—Acenaphthen.

a) Menge *p*-Dinitrobenzol: 2·969 g.

Zusatz von Acenaphthen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·969	100·0	169·5°
0·101	3·070	96·7	166·5
0·253	3·222	92·1	162·9
0·493	3·462	85·8	158·2
0·739	3·708	80·1	154·0
1·058	4·027	73·7	149·0
1·417	4·386	67·7	144·0 ¹
1·785	4·654	63·8	139·5
2·176	5·145	57·7	135·0 ²
2·752	5·721	51·9	128·6
3·649	6·618	44·9	119·2
4·119	7·088	41·9	115·4
5·022	7·991	37·2	108·0 ¹
5·849	8·818	33·7	102·0
7·297	10·266	28·9	94·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79·0° bis 78·2°

b) Menge Acenaphthen: 3·071 g.

Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·071	0·0	90·5°
0·200	3·271	6·1	88·2 ¹
0·572	3·643	15·7	82·1 ¹
0·851	3·922	21·7	78·8 ¹
1·102	4·173	26·4	88·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78·8°

Tabelle IV.
System Acenaphten—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

a) Menge Acenaphten: 5·000 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Acenaphten	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	90·6°
0·322	5·322	93·9	88·5
0·855	5·855	85·4	84·2
1·705	6·705	74·6	77·0
6·337	11·337	44·1	57·5
8·092	13·092	38·2	57·5

b) Menge Acenaphten: 5·000 g.

2·000	7·000	71·4	75·1
2·680	7·680	65·1	70·2
4·002	9·002	55·5	62·0 ¹
6·338	11·338	44·1	57·5
8·811	13·811	36·2	56·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 56·5°

c) Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 5·00 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Acenaphten	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	5·00	0·0	68·0°
0·49	5·49	8·9	63·0
0·80	5·80	13·8	60·0
1·18	6·18	19·1	56·3
1·51	6·51	23·2	52·5 ¹
2·05	7·05	29·1	53·5
2·71	7·71	35·2	55·8
3·71	8·71	42·6	57·5
4·42	9·42	46·9	57·5
5·15	10·15	50·7	57·4
6·50	11·50	56·5	62·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51·5°

² » » » » » 56·5°

II. Die Systeme von Acenaphten mit Nitrophenolen verschiedener Nitrierungsstufen.

Die einschlägigen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen V bis IX wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 9 graphisch dargestellt.

Acenaphten gibt, wie man sieht, mit keinem der drei isomeren Nitrophenole irgendwelche Verbindungen im festen Zustande, sondern bloß einfache Eutektika. Dieselben liegen im System Acenaphten—*o*-Nitrophenol:

bei $32\cdot 0^\circ$ und 23 Gewichtsprozent Acenaphten;

im System Acenaphten—*m*-Nitrophenol:

bei $73\cdot 5^\circ$ und 47 Gewichtsprozent Acenaphten;

im System Acenaphten—*p*-Nitrophenol:

bei $80\cdot 0^\circ$ und 67 Gewichtsprozent Acenaphten.

Im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Acenaphten liegt außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein weiterer durch ein Maximum bei 86° und einer der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entsprechenden Konzentration, d. i. bei $45\cdot 6\%$ Acenaphten, gehender Ast der Schmelzlinie vor. Die Eutektika dieser äquimolekularen Verbindung mit 1, 2, 4-Dinitrophenol, beziehungsweise Acenaphten liegen bei 83° , beziehungsweise 74° und bei 32, beziehungsweise 71% Acenaphten.

Im System Pikrinsäure—Acenaphten liegt gleichfalls ein durch ein Maximum gehender, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie vor, und zwar erfolgt die primäre Krystallisation der Verbindung, wie meist bei Pikraten es der Fall ist, innerhalb eines weiten Konzentrations- und Temperaturintervalls, und zwar von einer Konzentration von 10% Pikrinsäure und $86\cdot 1^\circ$ (dem Eutektikum der Verbindung mit Acenaphten), bis zu einer solchen von rund 94% Pikrinsäure und $113\cdot 8^\circ$ (dem Eutektikum der Verbindung mit Acenaphten). Daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, folgt aus der Tatsache, daß das Maximum der Schmelzlinie der Verbindung bei $151\cdot 5^\circ$

Tabelle VI.

System *m*-Nitrophenol—Acenaphten.a) Menge *m*-Nitrophenol: 5·084 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·084	100·0	94·8°
0·343	5·427	93·7	91·8
0·943	6·027	84·4	86·5
1·665	6·749	75·3	82·8 ¹
2·342	7·436	68·4	79·8
3·221	8·305	61·2	76·0
4·109	9·193	55·4	74·2 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73·5°

b) Menge Acenaphten: 2·819 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·819	0·0	90·5°
0·140	2·959	4·7	87·9
0·339	3·156	10·6	85·7
0·441	3·250	13·6	84·5
0·630	3·449	18·2	82·5
0·800	3·619	22·1	81·5 ¹
1·050	3·869	27·8	80·0
1·254	4·073	30·8	79·0 ¹
1·601	4·420	36·2	77·5
1·907	4·726	39·4	76·5
2·246	5·065	44·3	75·0
2·778	5·597	49·2	74·5
3·91	6·010	53·1	74·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73·5°

Tabelle VII.

System *p*-Nitrophenol—Acenaphten.

a) Menge Acenaphten: 3·707 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·707	0·0	90·5°
0·102	3·809	3·4	89·3
0·247	3·954	6·2	88·3
0·385	4·092	9·4	87·2 ¹
0·635	4·342	14·6	85·5
1·429	5·136	27·8	81·8
2·010	5·717	35·2	81·5 ¹
2·729	6·436	42·4	83·5 ¹
3·317	7·024	47·2	85·3
3·896	7·603	51·2	87·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·0°

b) Menge *p*-Nitrophenol: 3·497 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·497	100·0	111·8°
0·303	3·800	92·0	107·5
0·448	3·945	88·6	105·5
0·887	4·384	79·8	100·5 ¹
1·530	5·027	69·6	95·6
2·052	5·549	62·8	92·8
2·559	6·056	57·7	90·0
3·232	6·729	52·0	87·2 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·0 bis 79·8°

Tabelle VIII.
System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Acenaphten.

a) Menge 1, 2, 4-Dinitrophenol: 2·353 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Acenaphten	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·353	0·0	110·0°
0·379	2·732	13·9	97·8
0·726	3·079	23·6	90·0
0·917	3·270	28·0	86·8
1·113	3·466	30·5	84·5 ¹
1·487	3·840	38·7	85·0
1·736	4·089	42·5	85·8
2·058	4·411	46·7	86·0
2·602	4·955	52·5	85·0
3·234	5·587	57·9	82·3
3·738	6·091	61·4	80·0 ²
4·210	6·563	64·2	78·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83·0°
² » » » » 74·0°

b) Menge Acenaphten: 3·442 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Acenaphten	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·442	100·0	90·5°
0·096	3·548	97·0	89·2
0·222	3·664	94·0	88·0
0·402	3·844	89·5	85·0
0·588	4·030	85·4	82·5
0·760	4·202	81·9	81·0 ¹
0·973	4·415	78·0	78·0
1·243	4·685	73·5	75·0 ¹
1·429	4·871	70·6	75·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73·5°

Tabelle IX.
System Acenaphten—Pikrinsäure.

a) Menge Acenaphten: 3·660 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·660	0·0	90·5°
0·072	3·732	1·9	89·8
0·356	4·016	8·8	87·2 ¹
0·647	4·307	15·0	103·0
1·092	4·752	23·0	124·0
1·381	5·041	27·4	132·0 ²
1·654	5·314	31·1	136·0
2·032	5·692	35·7	142·2
2·567	6·227	41·2	147·5
3·399	7·059	48·1	150·5
3·906	7·566	51·6	151·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·1°
² » » » » 85·5°

b) Menge Pikrinsäure: 3·777 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·777	100·0	120·2°
0·255	4·032	93·7	113·8 ¹
0·443	4·220	90·0	128·0

c) Menge Pikrinsäure: 3·758 g.

0·639	4·397	85·5	137·0
1·013	4·771	78·8	145·5
1·575	5·333	70·5	149·5
2·589	6·347	59·2	151·5
3·100	6·858	55·8	151·0

¹ Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.