

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXIII. Mitteilung

Die binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphten mit Polynitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols

Von

Robert Kremann und Hubert Strzelba

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

R. Kremann und F. Slovak haben durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen gezeigt, daß das Carbazol mit ein- und mehrwertigen Phenolen keine Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika liefert.

Das gleiche ist der Fall bei den Systemen der Mononitrophenole und 1, 2, 4-Dinitrophenol einerseits, Carbazol andererseits. Hingegen liefert Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit Carbazol eine äquimolekulare Verbindung.

Wir dürfen aus diesem Befunde schließen, daß die Träger der Verbindungsfähigkeit Carbazol gegenüber die Nitrogruppen der Pikrinsäure sind und die OH-Gruppen Carbazol gegenüber an und für sich inert sind.

Es schien uns daher von Interesse, durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen die Verbindungsfähigkeit von Carbazol mit den Dinitro- und Trinitroderivaten des Benzols und Toluols zu untersuchen, um zu sehen, bei welcher Zahl von Nitrogruppen der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande nötige Schwellenwert der totalen Affinität der Komponenten dieser Systeme

erreicht wird, beziehungsweise zu untersuchen, ob im Falle des Systems Pikrinsäure—Carbazol für die Bildung der Verbindung die drei Nitrogruppen allein genügend wirksam sind, oder aber erst durch Beeinflussung der im allgemeinen elektronegativer wirkenden, nach obigem an und für sich gegen Carbazol inerten OH-Gruppe zur Bildung der Verbindung Pikrinsäure—Carbazol befähigt werden.

Im letzteren Falle wäre zu erwarten, daß auch Trinitrobenzol und Trinitrotoluol mit Carbazol einfache Eutektika liefern. Wie aus den Figuren 1 und 4 hervorgeht, gibt Carbazol mit keinem der drei isomeren Dinitrobenzolen, sowie mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol Verbindungen im festen Zustande, sondern einfache Eutektika.

Stoffe mit zwei Nitrogruppen weisen also Carbazol gegenüber noch nicht den zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande nötigen Schwellenwert der totalen Affinität auf. Hingegen liefert, wie Fig. 5 es zeigt, Carbazol mit *s*-Trinitrobenzol eine homogen schmelzende, äquimolekulare Verbindung; d. h. bei Anwesenheit von drei Nitrogruppen ist bereits der zur Bildung einer Verbindung nötige Schwellenwert der totalen Affinität Carbazol gegenüber erreicht, auch ohne allfällige Wirksamkeit einer weiteren OH-Gruppe im Molekül, im Sinne obiger Ausführungen bezüglich der Verbindungsfähigkeit von Pikrinsäure Carbazol gegenüber.

Auch mit Trinitrotoluol gibt, wie Fig. 6 es zeigt, Carbazol eine Verbindung. Diese zeichnet sich jedoch nur durch einen Umwandlungspunkt aus, d. h. ihre Dissoziation im Schmelzfluß muß eine erheblich größere sein. Wir dürfen also schließen, daß durch Einführung der elektropositivierenden CH_3 -Gruppe, eventuell unter Einbeziehung allfälliger sterischer Einflüsse, die Wirksamkeit der NO_2 -Gruppen geschwächt erscheint, d. h. also die totale Affinität der Komponenten im System

s-Trinitrobenzol—Carbazol

größer ist als im System

α -Trinitrotoluol—Carbazol.

R. Kremann und O. Haas haben durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen (Monatshefte für Chemie, 40, 189, 1919) festgestellt, daß Acenaphten gegenüber Nitroderivaten des Benzols sich ganz analog verhält wie das Naphtalin.

Es gibt, wie Naphtalin, mit Pikrinsäure, 1, 2, 4-Dinitrophenol äquimolekulare Verbindungen mit den Mononitrophenolen einfache Eutektika.

Wie das Naphtalin gibt Acenaphten mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol äquimolekulare Verbindungen, mit *o*-Dinitrobenzol ein einfaches Eutektikum.

Nur *p*-Dinitrophenol gegenüber verhält sich Acenaphten anders als Naphtalin, indem es mit diesem ein einfaches Eutektikum,

Naphtalin mit *p*-Dinitrobenzol hingegen eine äquimolekulare Verbindung liefert, was die Verfasser auf eine um geringes verminderte Affinität des Acenaphtens zurückführen. Zur Vervollständigung der Reihe dieser Untersuchungen haben wir die Zustandsdiagramme des Acenaphtens mit Trinitrobenzol und Trinitrotoluol aufgenommen.

Bei der sonstigen Analogie mit Naphtalin war zu erwarten, daß Acenaphten mit diesen beiden Trinitroderivaten des Benzols beziehungsweise Toluols Verbindungen liefern würde, was denn auch aus den in den beiden Figuren 7 und 8 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme mit Carbazol.

Die in den Figuren 1 bis 4 wiedergegebenen Zustandsdiagramme der Systeme von Carbazol mit den drei isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise 1, 2, 4-Dinitrotoluol sind aus den in den Tabellen I bis IV wiedergegebenen Versuchsergebnissen konstruiert.

Wie man sieht, liegen in allen vier Systemen nur die Schmelzlinien der reinen Komponenten vor, die sich in eutektischen Punkten schneiden.

Das Eutektikum liegt im System:

Carbazol— <i>o</i> -Dinitrobenzol	bei 107°	und 15 %	Carbazol,
» — <i>m</i> -Dinitrobenzol	» 72°	» 13 %	»
» — <i>p</i> -Dinitrobenzol	» 143°	» 34 %	»
» —1, 2, 4-Dinitrobenzol	bei 62°	und 11 %	Carbazol.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Trinitrobenzol—Carbazol, die in Fig. 5 graphisch dargestellt und in Tabelle V wiedergegeben sind, zeigen, daß außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein dritter durch ein Maximum bei 203° und rund 56 % Trinitrobenzol gehender, eine Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vorliegt.

Die Zusammensetzung dieser homogen, unter relativ geringer Dissoziation schmelzender Verbindung entspricht der äquimolekularen, indem sich für eine solche ein Gehalt von 56 % Trinitrobenzol berechnet.

Ihr Eutektikum mit Carbazol liegt bei 44 % Trinitrobenzol und 195°, mit Trinitrobenzol bei 120° und zirka 97·5 % Trinitrobenzol, wie sich aus dem Schnittpunkt der bezüglichen Löslichkeitslinien ergibt.

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

a) Menge: *o*-Dinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	116·0°
0·070	3·070	97·7	118·5
0·250	3·250	92·3	112·5
0·430	3·430	87·5	109·0
0·660	3·660	82·0	120·0
0·810	3·810	78·7	130·0
1·000	4·000	75·0	140·0
1·180	4·180	71·8	148·0
1·570	4·570	65·8	161·0
1·925	4·925	60·9	172·0
2·320	5·320	56·4	178·0
2·690	5·690	52·7	186·0
3·620	6·620	45·3	197·0

b) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·240	3·240	7·4	232·0
0·330	3·330	9·9	230·0
0·580	3·580	16·2	226·0
0·790	3·790	20·8	223·0
0·940	3·940	23·8	220·5
1·200	4·200	29·0	215·5
1·570	4·570	34·4	210·0
1·870	4·870	39·4	204·5
2·330	5·330	43·7	199·5

Tabelle II.

System Carbazol—*m*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·100	3·100	3·4	234·5
0·330	3·330	9·9	230·0
0·560	3·560	15·7	225·0
0·955	3·955	24·2	217·0
1·340	4·340	30·9	209·0
2·040	5·040	40·5	198·0

b) Menge: Dinitrobenzol 2·500 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	88·0°
0·240	2·740	91·3	77·0 ¹
0·380	2·880	86·8	75·1 ¹
0·550	3·050	82·0	94·5
0·890	3·390	73·8	125·0
1·310	3·810	65·6	150·0
1·640	4·140	60·4	161·5
1·990	4·490	55·7	169·5
2·460	4·960	50·4	181·0
3·330	5·830	42·9	194·0
5·350	8·350	35·9	202·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73·0°

Tabelle III.

System Carbazol—*p*-Dinitrobenzol.a) Menge: *p*-Dinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	171·5°
0·100	3·100	96·8	170·0
0·330	3·330	90·1	166·5
0·480	3·480	86·2	163·5
0·835	3·835	78·1	155·5
1·120	4·120	72·8	148·5
1·330	4·330	69·3	146·0
1·680	4·680	64·1	148·5
1·910	4·910	61·6	156·5
2·380	5·380	55·8	168·5
3·020	6·020	49·8	183·0
3·430	6·430	46·7	190·5

b) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·220	3·220	6·8	235·0
0·630	3·630	17·3	229·5
0·790	3·790	20·8	227·0
1·450	4·450	32·6	206·0
2·140	5·140	41·6	200·0
2·620	5·620	46·6	188·5

Tabelle IV.

System Carbazol—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	236·0°
0·555	5·555	10·0	230·0
1·250	6·250	20·0	222·0
2·143	7·143	30·0	212·0
3·333	8·333	40·0	197·0
4·286	9·286	46·2	186·0
5·000	10·000	50·0	179·0

Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	68·0°
0·122	5·122	97·6	67·5
0·314	5·314	94·1	65·5
0·555	5·555	90·0	63·0
0·681	5·681	88·0	66·0
1·071	6·071	84·0	91·5
1·250	6·250	80·0	105·0
1·315	6·315	76·0	118·0
2·143	7·143	70·0	136·0
2·429	7·429	37·3	140·0
3·064	8·064	62·0	154·0
3·333	8·333	60·0	159·0
4·157	9·457	54·6	171·0

Tabelle V.

System Carbazol—Trinitrobenzol 1 : 3 : 5.

a) Menge: Trinitrobenzol 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	122·0°
0·190	5·190	96·3	126·0
0·340	5·340	93·6	136·0
0·570	5·570	89·8	154·0
0·780	5·780	86·5	165·0
1·040	6·040	83·1	171·0
1·440	6·440	77·6	182·0
1·970	6·970	71·7	189·0
2·440	7·440	67·2	195·0
Menge: Trinitrobenzol 2·500 g			
1·375	3·875	64·0	198·0°
1·720	4·220	59·2	202·0
2·050	4·550	54·9	203·0
2·690	5·190	48·2	198·0
3·180	5·680	44·0	195·0
3·810	6·310	39·6	200·0
4·450	6·950	35·6	205·0

b) Menge: Carbazol 3·000 g

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·330	3·330	9·9	228·0
0·600	3·600	16·7	224·0
1·305	4·305	30·2	210·0
1·690	4·690	36·0	205·0

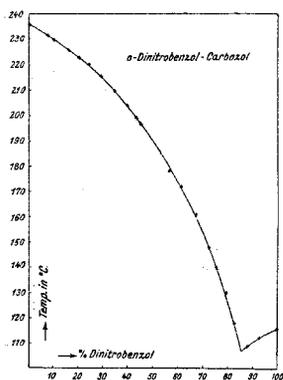


Fig. 1.

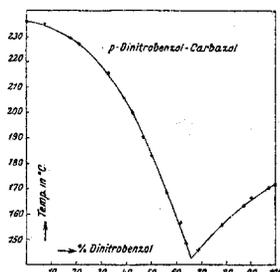


Fig. 3.

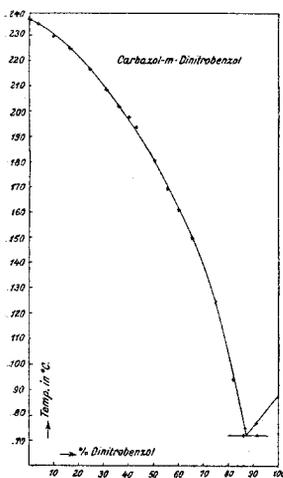


Fig. 2.

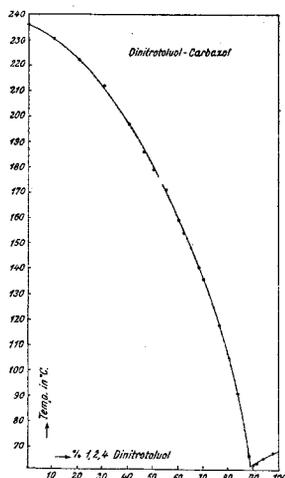


Fig. 4.

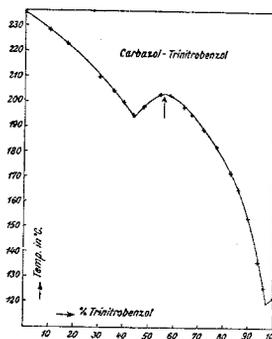


Fig. 5.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Carbazol—Trinitrotoluol sind in Fig. 6 graphisch dargestellt und in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.

System Carbazol — 1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol.

Menge Trinitrotoluol	Menge Carbazol	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	236·0°
0·33	3·00	10·0	232·0
0·75	3·00	20·0	226·0
1·30	3·00	30·0	216·0
4·50	3·00	40·0	206·5
3·00	3·00	50·0	190·0
4·00	3·16	55·8	177·0
2·00	3·00	60·0	166·5
3·00	1·703	63·4	157·0
3·00	1·60	67·4	146·0
4·00	1·85	68·4	142·0
3·00	1·29	70·0	140·0
4·00	1·60	71·4	137·0
3·00	1·055	74·0	134·0
3·00	0·75	80·0	121·0
3·00	0·565	84·2	112·0
3·00	0·33	90·0	94·0
3·00	0·295	91·1	88·0
3·00	0·150	95·2	75·0
3·00	0·00	100·0	81·5

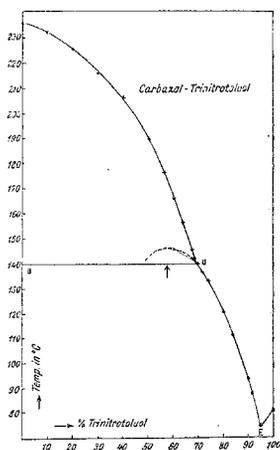


Fig. 6.

Man sieht deutlich, daß nach Überschreitung des Eutektikums *E* auf der trinitrotoluolreicheren Seite bei 75° und 95% Trinitrotoluol der aufsteigende Ast der Schmelzlinie bei extrapolatorischer Verlängerung nicht stetig zum Schmelzpunkt des Carbazols ansteigt, sondern dieser Teil des Zustandsdiagrammes sich aus zwei Ästen zusammensetzt, den Schmelzlinien des Carbazols und einer Verbindung mit Trinitrotoluol, die sich in einem Umwandlungspunkt bei 140° und 69% Trinitrotoluol schneiden; d. h. nur unterhalb 140° und über Gehalten der Schmelze von 69% Trinitrotoluol scheidet sich die Verbindung primär ab.

Bei höherer Temperatur und geringem Trinitrotoluolgehalt krystallisiert primär Carbazol und die Verbindung bildet sich aus Schmelze und festem Carbazol im Gleichgewicht bei 140°.

Doch erfolgt diese Reaktion so langsam, daß die ihr entsprechenden längs *aU* zu erwartenden thermischen Effekte nicht zum Ausdruck kommen. Demgemäß erscheint es nicht möglich, aus dem Maximum der Haltzeiten bei 140° die Zusammensetzung der Verbindung nachzuweisen.

Aus Analogiegründen dürfen wir annehmen, daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, für welche sich ein Trinitrotoluolgehalt von 57.7% berechnet.

Durch extrapolatorische Verlängerung der Löslichkeitskurve der Verbindung — gestrichelte Kurve in Fig. 6 — gelangt man auch zu einem Maximum bei dieser Zusammensetzung.

II. Die Systeme von Acenaphten.

Die Versuche mit den beiden Systemen

Acenaphten—*s*-Trinitrobenzol

und

Acenaphten— α -Trinitrotoluol

sind in den Tabellen VII und VIII mitgeteilt und in den Figuren 7 und 8 zur graphischen Darstellung gebracht. In beiden Fällen liegt neben den beiden Schmelzlinien der beiden reinen Komponenten ein dritter durch ein Maximum gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor.

Dieses Maximum liegt im System Acenaphten—Trinitrobenzol bei 161° und 58% Trinitrobenzol, im System Acenaphten—Trinitrotoluol bei 112° und 60% Trinitrotoluol.

Es liegt also in diesen beiden Systemen je eine homogen schmelzende äquimolekulare Verbindung vor, für die sich ein Gehalt von 58% Trinitrobenzol, beziehungsweise 59.6% Trinitrotoluol berechnet.

Tabelle VII.

System Acenaphten—Trinitrobenzol 1 : 3 : 5.

a) Menge: Acenaphten 2·500 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	95·0°
0·150	2·650	5·6	89·0
0·220	2·720	8·1	87·5
0·310	2·810	11·0	96·5
0·580	3·080	18·8	118·5
0·660	3·160	20·9	124·5
0·730	3·230	22·6	128·0
0·940	3·440	27·3	138·5
1·060	3·560	29·8	142·0
1·200	3·700	32·3	145·5
1·360	3·860	35·2	148·0
1·600	4·100	39·1	153·5
2·020	4·520	44·5	157·0

b) Menge: Trinitrobenzol 2·500 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·0	2·500	100·0	122·0
0·150	2·650	94·3	114·5
0·250	2·750	90·9	125·0
0·450	2·950	84·8	141·0
0·670	3·170	78·9	149·5
1·040	3·540	70·6	156·0
1·430	3·930	63·6	159·0
1·630	4·130	60·5	160·0
1·990	4·490	55·7	160·0
2·270	4·770	52·4	160·0
3·110	5·610	44·6	157·0

Tabelle VIII.

System Acenaphten — Trinitrotoluol 1 : 2 : 4 : 6.

a) Menge: Trinitrotoluol 2·500 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	82·0°
0·210	2·710	92·3	73·0
0·254	2·754	90·4	76·5
0·450	2·950	84·8	88·0
0·610	3·110	80·8	95·0
0·710	3·210	77·9	99·0
1·025	3·525	70·9	107·5
1·337	3·837	65·3	111·0
1·650	4·150	60·2	111·8
2·080	4·580	54·6	110·5
2·340	4·840	51·7	108·5
2·660	5·160	46·5	105·5

b) Menge: Acenaphten 2·500 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	95·0°
0·200	2·700	7·4	89·0
0·257	2·757	13·6	85·0
0·565	3·065	18·6	81·5 ¹
0·835	3·135	22·8	86·0
1·060	3·560	29·8	92·3
1·620	4·120	39·3	100·5
2·700	5·200	51·9	109·0

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

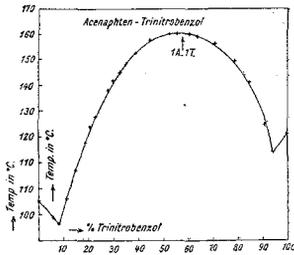


Fig. 7.

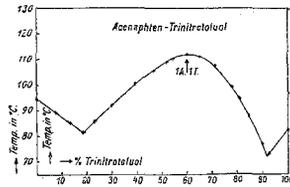


Fig. 8.

Die Existenz einer äquimolekularen Verbindung von Trinitrotoluol und Acenaphten hat im übrigen Buguet, Cr. 149, 857, 1909, erwiesen, ohne Wiedergabe des vollständigen Zustandsdiagrammes. Das Eutektikum von Acenaphten mit der Verbindung 1 Acenaphten .1 Trinitrobenzol liegt bei 8% Trinitrobenzol und 87°, das der Verbindung mit Trinitrobenzol bei 94% Trinitrobenzol und 115°.

Das Eutektikum von Acenaphten mit der Verbindung 1-Acenaphten.1-Trinitrotoluol liegt bei 18% Trinitrotoluol und 81°, das dieser Verbindung und Trinitrotoluol bei 92% Trinitrotoluol und 72°.

Beide Verbindungen zeichnen sich also durch ein weit ausgedehntes Existenzgebiet ihrer primären Krystallisation aus.