

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(XL. Mitteilung)

Die binären Lösungsgleichgewichte von Säureamiden mit Säureanhydriden, sowie mit Säuren

Von

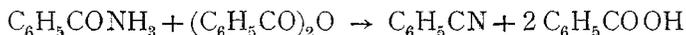
Robert Kremann, Otto Mauermann und Victor Oswald

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Die Vermutung, daß Säureamide, in denen wir in früheren Mitteilungen¹ die Betätigungsmöglichkeit zweier Valenzzentren kennen gelernt haben, auch mit Säureanhydriden zu im festen Zustande isolierbaren Verbindungen zusammentreten, haben vor einiger Zeit R. Kremann und Wenzing¹ veranlaßt, die Gleichgewichtsverhältnisse zunächst des Systems Benzamid-Benzoesäureanhydrid zu untersuchen. Die hiebei gemachte Beobachtung, daß diese beiden Stoffe bei der Schmelztemperatur unter Nitrilbildung nach:



rasch reagieren, war die Veranlassung, diese Reaktion kinetisch zu verfolgen, wobei als analytische Methode der Bestimmung der Reaktionsprodukte zu verschiedenen Zeiten die Temperatur der primären Krystallisation herangezogen wurde, nachdem das T, x -Diagramm für alle während des Verlaufes obiger Reaktion möglichen Reaktionsgemische für die Zeit $t = 0$ festgelegt worden war.

¹ Monatsh. f. Chem., 39, 441 (1918); vgl. auch R. Kremann und M. Wenzing l. c. 38, 179 (1917).

In weiterer Folge wurde dann in analoger Weise der Verlauf der Reaktionen zwischen

Acetamid und Essigsäureanhydrid
Acetamid und Benzoessäureanhydrid und
Benzamid und Essigsäureanhydrid

kinetisch verfolgt.

Bei diesen Untersuchungen wurden einzelne Beobachtungen gemacht, die es wünschenswert erscheinen ließen, neuerdings der Frage der Aufnahme der Zustandsdiagramme von Säureamiden mit Säureanhydriden und im weiteren auch mit Säuren näher zu treten.

Diese veranlassenden Beobachtungen lassen sich in zweifacher Weise kurz charakterisieren.

1. Die Temperatur der primären Krystallisation einer äquimolekularen Mischung von Acetamid und Benzoessäureanhydrid tunlichst sogleich nach vorsichtigem Aufschmelzen, also für $t=0$ der Reaktion zwischen beiden Stoffen, unterschied sich kaum von dem bei reinem Acetamid beobachteten Wert (um 80° liegend).

2. Im quasibinären System:

$(1-x)(\text{Acetamid} + 1 \text{ Essigsäureanhydrid}) + x(1 \text{ Acetonitril} + 2 \text{ Essigsäure})$, das der Reaktionsbahn oberwähnten Reaktion zwischen 1 Mol Acetamid und 1 Mol Essigsäureanhydrid unter Bildung von 1 Mol Acetonitril und 2 Mol Essigsäure entspricht, liegt außer den Schmelzlinien von Acetamid und Essigsäure ein dritter Ast des Zustandsdiagrammes vor. Für die primäre Abscheidung längs dieses kommt weder Acetonitril noch Essigsäureanhydrid in Betracht, vielmehr eine Verbindung der Komponenten des betrachteten Vierstoffsystems, aller Wahrscheinlichkeit nach von Acetamid, entweder mit Essigsäureanhydrid oder mit Essigsäure.

Bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme von Säureamiden mit Säureanhydriden mußte mit besonderer Vorsicht gearbeitet werden. Daß die Methode der Serienversuche von vornherein auszuschneiden war im Hinblick auf die zwischen den beiden Komponenten verlaufende Reaktion ist klar. Aber auch bei den Einzelversuchen muß das Einschmelzen der binären Mischung tunlichst rasch unter Verwendung der feinst gepulverten Komponenten und Vermeidung jedweder Überhitzung der Schmelze geschehen, um die unter Wasserabspaltung zeitlich verlaufende Reaktion tunlichst hintanzuhalten und einen allfällig rascher verlaufenden Anlagerungsvorgang primär beobachten zu können.

In der Tat gelang es uns, wie aus den in der Tabelle I wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten doppelt durchgeführten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, bei der ersten Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation ein Zustandsdiagramm von Acetamid und Benzoessäureanhydrid zu realisieren,

das aus drei Schmelzlinien besteht, von denen zwei der primären Abscheidung der beiden Komponenten, die dritte, durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung und 84° gehend, primärer Abscheidung einer Verbindung von 1 Mol Acetamid und 1 Mol Benzoessäureanhydrid entspricht.

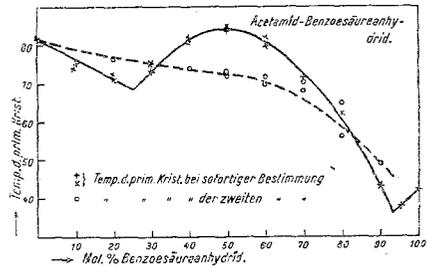


Fig. 1.

Tabelle I.

(1-x) Acetamid + x Benzoessäureanhydrid.

Mol x	1. Versuchsreihe		2. Versuchsreihe	
	Temperatur der primären Krystallisation		Temperatur der primären Krystallisation	
	sofort nach Aufschmelzen	nach einiger Zeit	sofort nach Aufschmelzen	nach einiger Zeit
0·0	82	82	82	82
0·1	75	—	74	62
0·2	71	77	72	72
0·3	75	76	73	73
0·4	82	74	81	74
0·5	84	72	85	73
0·6	80	70	81	72
0·7	70	68	72	70
0·8	62	56	62	56
0·9	41	49	43	43
0·95	38	38	38	38
1·0	42	42	42	42

Tabelle II.

Benzamid + Benzoessäureanhydrid.

Molprozent Anhydrid.....	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5
Temp. der primären Krystallisation.....	126·5	121	114	108	102	93
Molprozent Anhydrid.....	0·6	0·7	0·8	0·9	0·95	1·0
Temp. der primären Krystallisation.....	86	77	65	42	39	42

Die Eutektika dieser Verbindung mit Acetamid, beziehungsweise Benzoessäureanhydrid würden etwa Temperaturen von

78° und 36° entsprechen und bei 25 und 93 Mol% Benzoessäureanhydrid liegen.

Bei jeweiliger Wiederholung der Bestimmung mit den identischen Schmelzen liegen, infolge des eine Vermehrung der Molekülzahl bedingenden Verlaufes der Reaktion zwischen beiden Stoffen, die Punkte der primären Krystallisation im mittleren Konzentrationsgebiet bereits erheblich tiefer.

Bei ihrer Vereinigung in einem Kurvenzug (gestrichelte Kurve in Fig. 1) ersieht man keine auf die Bildung einer Verbindung deutende Diskontinuität mehr. Wir kommen also zum Ergebnis, daß die Bildung einer äquimolekularen Anlagerungsverbindung zwischen Acetamid und Benzoessäureanhydrid eintritt, welche nun rasch im Sinne der Nitrilbildung reagiert, ein Ergebnis, das in weiterer Folgerung für die Theorien der Acetessigesterbildung vielleicht von Bedeutung sein könnte.

Bei dem Versuche in gleicher Weise und unter den gleichen Versuchsmaßregeln Anlagerungsverbindungen anderer Kombinationen von Säureamiden und Säureanhydriden festzustellen, ergab sich, wie aus den in den folgenden Tabellen II bis IV und ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 2 bis 4 ersichtlich ist, daß weder Acetamid mit Essigsäureanhydrid, noch Benzamid mit Benzoessäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid in solchen Konzentrationsbeträgen zu Verbindungen zusammentreten, daß sich dieselben im festen Zustande abscheiden.

Tabelle III.

Benzamid + Essigsäureanhydrid.

Molprozent Anhydrid.....	0·0	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5
Temp. der primären Krystallisation	126·5	115·5	108	102	97	90
Molprozent Anhydrid.....	0·6	0·7	0·8	0·9	1·0	—
Temp. der primären Krystallisation	84	74	55	24	—	—

Tabelle IV.

Acetamid und Essigsäureanhydrid.

Molprozent Essigsäureanhydrid	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4
Temp. der primären Krystallisation ..	— 0·5	+ 30·5	40·0	46·0	51·3	56·0
Molprozent Essigsäureanhydrid	0·3	0·2	0·1	0·0	—	—
Temp. der primären Krystallisation ..	61·5	65·5	71·0	80·0	—	—

In den beiden Systemen mit Essigsäureanhydrid konnte nur die Löslichkeitskurve von Acetamid, beziehungsweise Benzoessäureanhydrid bis zu Konzentrationsbeträgen von 0·9 Mol Essigsäureanhydrid festgestellt werden. Diese zeigen im untersuchten Intervall von 0 bis 90 Molprozent Essigsäureanhydrid, keine auf die Bildung einer Verbindung deutende Diskontinuität.

Das System Benzamid—Benzoesäureanhydrid konnte vollständig untersucht werden. Das Eutektikum beider Komponenten liegt bei 37° und 91 bis 92 Molprozent.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die längs des dritten Astes des T, x -Schnittes des Systems: $(1-x)(1 \text{ Acetamid} +$

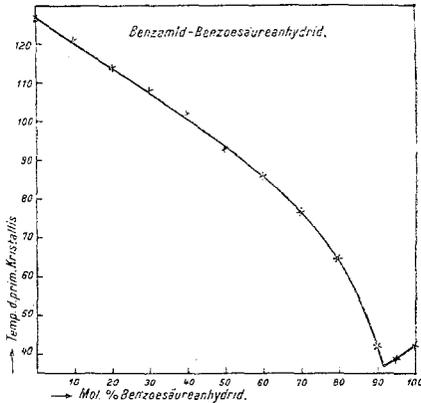


Fig. 2.

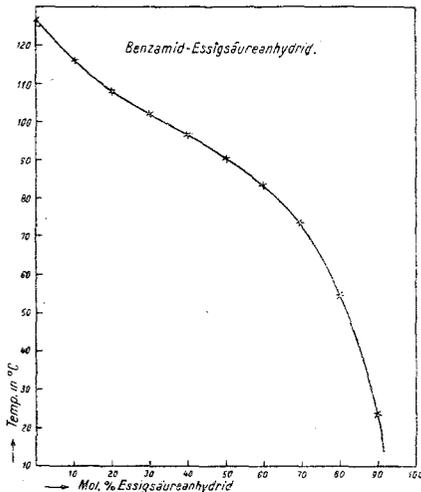


Fig. 3.

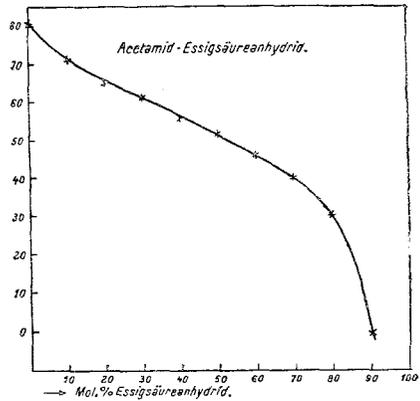


Fig. 4.

1 Essigsäureanhydrid) + x (1 Acetonitril + 2 Essigsäure) sich abscheidende binäre Verbindung nicht aus Acetamid und Essigsäureanhydrid besteht, sondern wahrscheinlich aus Acetamid und Essigsäure, eine Vermutung, deren Richtigkeit das nach der Methode der Serienversuche Zoff mit aufgenommene Zustandsdiagramm dieser beiden Stoffe erweist.

Tabelle V.

Binäres System Acetamid—Essigsäure.

a) Menge: Acetamid 0·8805 g Zusatz von Essigsäure		b) Menge: Essigsäure 2·000 g Zusatz von Acetamid	
Gewichtsprozent Essigsäure	Temp. der primären Krystallisation	Gewichtsprozent Essigsäure	Temp. der primären Krystallisation
0·0	80·0	100	16·0
10·7	69·0	96·1	13·5
19·3	58·5	87·9	7·5
26·4	49·0	81·5	+ 1·0
32·4	40·5	77·7	— 3·5
37·4	31·6	70·7	— 14·0
42·8	24·0	69·6	— 16·5
45·6	13·5	67·5	— 15·0
48·9	3·0	64·6	— 12·0
51·9	— 5·5	62·4	— 10·0
54·5	— 6·2		
56·8	— 7·0		
59·1	— 8·0		
62·9	— 10·5		
65·7	— 12·5		
69·4	— 16·5		

Wie man aus der tabellarischen Wiedergabe der Versuchsergebnisse in Tabelle V und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 5 sieht, liegt außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten, Acetamid (*AC*) und Essigsäure (*BE*) eine einer Verbindung beider Stoffe entsprechende dritte Schmelzlinie vor, die von ihrem Eutektikum mit Essigsäure bei $-16\cdot5^\circ$ und 69·5 Gewichtsprozent Essigsäure stetig zuerst rasch, später ganz flach ansteigend bis zu einer der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entsprechenden Schmelze mit rund 50·5 Gewichtsprozent Essigsäure verläuft. Dieser Punkt, dem eine Temperatur der primären Krystallisation von $-5\cdot5^\circ$ entspricht, stellt demnach den Schmelzpunkt dieser Verbindung dar, nach dessen Konzentrationslage sie als äquimolekulare Verbindung anzusprechen ist.

Gleich im Schmelzpunkt setzt die Schmelzlinie des reinen Acetamids ein, so daß das Eutektikum von Acetamid der äquimolekularen Verbindung praktisch mit dem Schmelzpunkt derselben zusammenfällt.

Als Träger der Verbindungsfähigkeit von Säureamiden kann sowohl die NH_2 -, als die CO -Gruppe angesprochen werden. Dies folgt aus der Tatsache, daß z. B. sowohl Amine, als Ketone mit

Phenolen zu Verbindungen zusammentreten können, andererseits dem Normaltypus der Verbindungen von Phenolen mit Säureamiden der Zusammensetzung von 2 Phenol:1 Amid entspricht. In den Verbindungen von Säuren mit Säureamiden scheint sich nach obigem nur eine der beiden ungesättigten Gruppen zu betätigen, indem Essigsäureanhydrid und Acetamid nur eine äquimolare Verbindung geben.

Da nach Versuchen von Wenzing und R. Kremann¹ die Neigung zur Bildung von Verbindungen vermindert wird, wenn

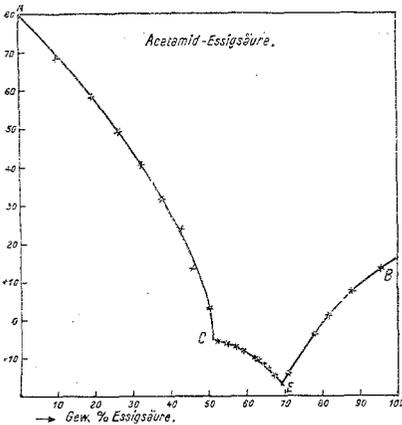


Fig. 5.

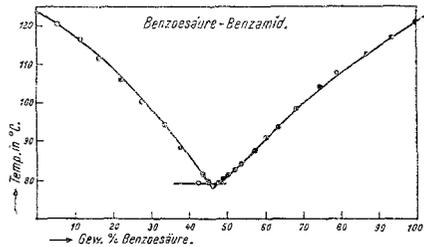


Fig. 6.

man z. B. im System Acetamid—Phenol das Acetamid durch das elektronegativer Benzamid ersetzt, schien es uns von Interesse, das System Benzamid—Benzoessäure zu untersuchen. Die diesbezüglichen Versuche sind in Tabelle VI wiedergegeben und in Fig. 6 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle VI.

Benzoessäure—Benzamid.

a) Menge: Benzamid 5·000 g. Zusatz von Benzoessäure.

Gewichtsprozent Benzoessäure	0·0	5·3	11·5	16·1	22·0	27·8
Temp. der primären Krystallisation..	124·0	120·0	116·0	111·6	106·0	100·0
Gewichtsprozent Benzoessäure	33·3	37·3	43·7	48·1	50·2	51·9
Temp. der primären Krystallisation..	94·0	88·0	81·8	79·5	81·0	82·3

b) Menge: Benzoessäure 5·000 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzoessäure	100·0	93·7	86·7	79·0	74·5	68·5
Temp. der primären Krystallisation..	121·0	116·6	112·5	107·5	104·0	98·5
Gewichtsprozent Benzoessäure	63·4	60·4	57·2	53·8	49·1	44·8
Temp. der primären Krystallisation..	93·2	90·5	86·8	83·8	80·0	79·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79·5°

Wie man aus denselben ersieht, beherrschen die Schmelzlinien der beiden Komponenten das Zustandsdiagramm fast vollkommen. Ihr Schnittpunkt würde einer eutektischen Temperatur von 78° entsprechen, während man die eutektische Horizontale bei 79.5° findet. Es ist nun nicht ganz sicher, ob dieser geringe Temperaturunterschied darauf zurückzuführen ist, daß in der Nähe des Eutektikums die Punkte der primären Krystallisation etwas zu tief bestimmt sind (infolge von Unterkühlungserscheinungen) und hiedurch der dem Eutektikum entsprechende Schnittpunkt der Schmelzlinien um 1.5° zu tief gefunden wird, oder daß die Lage der Schmelzlinien vollkommen richtig ist. Im

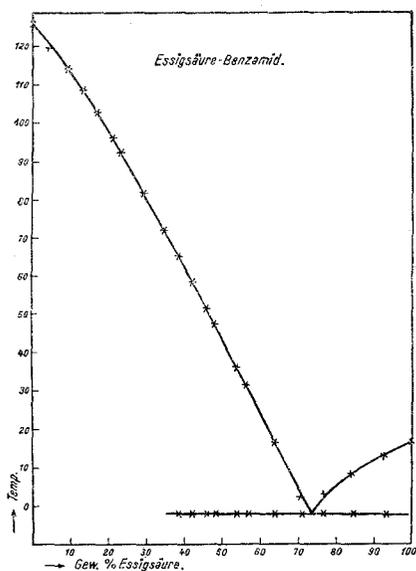


Fig. 7.

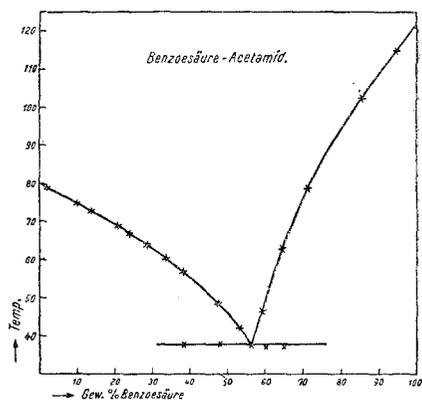


Fig. 8.

letzteren Falle müßte man dann annehmen, daß sich im Konzentrationsgebiet von 45.5 bis 47.5 Gewichtsprozent Benzoesäure zwischen die Schmelzlinien der Komponenten ein dritter einer Verbindung beider entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes lagert. Die Temperaturlage der primären Krystallisation in dem Gebiete würde dann mit der Temperatur der beiden theoretisch geforderten Eutektika praktisch vollkommen zusammenfallen. Wenn also in diesem System eine Verbindung beider Komponenten vorliegt, was nach den Versuchsergebnissen durchaus nicht unmöglich ist, dürfen jedenfalls behaupten, daß die totale Affinität zwischen Benzoesäure und Benzamid eine weitaus geringere sein muß, als zwischen Acetamid und Essigsäure.

Das gleiche ist der Fall in den Systemen von Essigsäure—Benzamid und Benzoesäure—Acetamid.

Wie man aus den in den Tabellen VII und VIII wiedergegebenen und in den Figuren 7 und 8 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen sieht, liegen in diesen Systemen sicher keine Verbindungen vor, sondern nur einfache Eutektika bei -2° und 73% Essigsäure, beziehungsweise 38° und 56% Benzoessäure.

Tabelle VII.

System Essigsäure—Benzamid.

a) Menge: Benzamid 2·00 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure	—	4·93	9·42	13·48	17·20
Temp. der primären Krystallisation . . .	126·5	120	114	109	103
Gewichtsprozent Essigsäure	21·09	23·75	29·35	34·17	38·39
Temp. der primären Krystallisation . . .	96	92·5	82	72	65 ¹
Gewichtsprozent Essigsäure	42·08	45·37	47·41	56·13	63·83
Temp. der primären Krystallisation . . .	58 ¹	51 ¹	47 ¹	31·5 ¹	15·5 ¹

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei -2°

b) Menge: Essigsäure 3·114 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	7·43	16·00	23·85	29·85	37·71
Temp. der primären Krystallisation . .	17	13	8·5	3·0	3·0	15
Gewichtsprozent Benzamid	46·38	52·31				
Temp. der primären Krystallisation . .	36·5	46				

Sekundäre eutektische Krystallisation bei -2°

Tabelle VIII.

System Acetamid—Benzoessäure.

a) Menge: Acetamid 2·00 g. Zusatz von Benzoessäure.

Gewichtsprozent Benzoessäure	0·00	2·34	10·24	13·50	16·14	20·63
Temp. der primären Krystallisation	80	79	75	73	72	69
Gewichtsprozent Benzoessäure	24·24	29·33	34·33	38·55	47·52	53·60
Temp. der primären Krystallisation	67	64	60·5	57·0 ¹	49 ¹	42 ¹
Gewichtsprozent Benzoessäure	56·47	59·28	64·90			
Temp. der primären Krystallisation	38	47 ²	63 ²			

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38° 2 » » » » 37°

b) Menge: Benzoessäure 2·00 g. Zusatz von Acetamid.

Gewichtsprozent Benzoessäure	100	94·26	85·40	70·99
Temp. der primären Krystallisation . .	121·5	115	102·5	79