

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLI. Mitteilung

Die binären Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole mit Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen

Von

Robert Kremann, Eugen Höningsberg und Otto Mauermann

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 21 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1923)

Bei Einführung einer genügenden Zahl von Nitrogruppen in das Benzol und Toluol werden die entstehenden Nitrokörper befähigt, mit Aminen einerseits, mit gewissen Kohlenwasserstoffen andererseits in Verbindungen zusammenzutreten.

Ohne daß wir uns zunächst irgend welche präzisierete Vorstellungen über die Art der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen derartiger Komponenten machen, dürfen wir sagen, daß durch Einführung der Nitrogruppen der totale Affinitätsunterschied gegenüber Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen erhöht wird, und zwar in steigendem Maße mit steigender Zahl der eingeführten Nitrogruppen.

Die Einführung einer Nitrogruppe wirkt hier so schwach, daß z. B. Nitrobenzol und *p*-Nitrotoluol fast ausnahmslos mit Aminen und Kohlenwasserstoffen einfache Eutektika, also keine Verbindungen im festen Zustande bilden. Es kommt hier vermutlich nur zur Bildung von Verbindungen in so geringen Konzentrationsbeträgen, daß es nicht zur Abscheidung derselben im festen Zustande kommt. Auf die Bildung von Verbindungen überhaupt darf man nach der Farbentiefung bei Mischung beider Komponenten im flüssigen Zustande schließen.

Andererseits wird bei Einführung dreier Nitrogruppen der Affinitätsunterschied dermaßen gesteigert, z. B. β -Trinitrobenzol und

1, 2, 4-Trinitrotoluol mit fast allen untersuchten Aminen, beziehungsweise Kohlenwasserstoffen zu wohldefinierten, meist homogen schmelzenden Verbindungen zusammentreten.

Bei Einführung zweier Nitrogruppen liegt die Affinitätssteigerung zwischen den beiden oben skizzierten Fällen. Die durch Einführung von zwei Nitrogruppen bewirkte Affinitätssteigerung führt zu Werten der gleichen Größenordnung, wie es die hemmenden Wirkungen sind, die der Bildung von Verbindungen entgegen wirken, und die von dem Einen von uns als sterische Valenzbehinderung bezeichnet, einmal von der räumlichen Stellung der Substituenten im Molekül, aber auch von deren molekularen Teilvolumen, ihrem Werte und ihrer Wirkung nach abhängen.

Während also bei Einführung dreier Nitrogruppen die Steigerung des Affinitätsunterschiedes so groß ist, daß fast immer die sterischen valenzbehindernden Einflüsse beider Komponenten besiegt werden, kommt es bei Verwendung von Dinitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols, nur bei solchen Stellungen der Substituenten zur Bildung von Verbindungen in derartigen Beträgen, daß es zu ihrer Abscheidung im festen Zustande kommt, wenn die räumliche Anordnung der Atome im Molekül dermaßen ist, daß die sterische Valenzbehinderung zurücktritt und die Einzelaffinitäten der Komponente sich frei entfalten können. Als solche günstige Bedingungen für ein tunliches Zurücktreten sterisch valenzbehindernder Einflüsse wurden auf Grund zahlreicher Erfahrungen erkannt:

1. symmetrische Verteilung der Substituenten im Molekül;
2. geringes molekulares Teilvolumen der Substituenten.

Im besonderen hatte sich für das Verhalten der isomeren Dinitrotoluole nach diesen Gesichtspunkten ergeben, daß von den vier Isomeren: 1, 2, 4, 1, 2, 6, 1, 3, 5 und 1, 3, 4 die günstigsten Verhältnisse bei dem symmetrisch gebauten 1, 3, 5-, die ungünstigsten Verhältnisse bei dem asymmetrischesten 1, 2, 6-Isomeren für die Valenzbestätigung gegeben sein werden, während die beiden übrigen Isomeren eine zwischenliegende Stellung einnehmen. In den beiden letzten Fällen wird es im besonderen wieder von dem Charakter der zweiten Komponente abhängen, ob es zur Bildung von Verbindungen kommt oder nicht, und es wird zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande eher beim 1, 2, 4-Dinitrotoluol eine günstige Voraussetzung vorliegen, weil die für die Verbindungsfähigkeit bestimmenden NO_2 -Gruppen in der günstigeren *m*-Stellung sind, während sie beim 1, 3, 4-Isomeren in *o*-Stellung sich befinden.

Nach den bisherigen in dieser Mitteilungsfolge wiedergegebenen Untersuchungen hatte sich ergeben, daß 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit Naphthalin, Acenaphthen und α -Naphthylamin je eine Verbindung, mit Anilin, β -Naphthylamin, Benzol und Anthracen, Phenanthren, Fluoren, e ein einfaches Eutektikum, 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Naphthalin und Anilin eine Verbindung, 1, 3, 4-Dinitrotoluol mit Naphthalin und Anilin,

Phenanthren und ebenso das 1, 2, 6-Dinitrotoluol mit Benzol, Naphthalin, Phenanthren sowie Anilin bloß ein einfaches Eutektikum geben.

Zur Vervollständigung dieses Tatsachenmaterials wurden mit O. Mauermann die Zustandsdiagramme der Systeme von:

1, 2, 6-Dinitrotoluol mit α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Anthracen und *p*-Toluidin, sowie von 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit *p*-Toluidin;

mit Hönigsberg die der Systeme von:

1, 2, 6-Dinitrotoluol mit Fluoren und Acenaphthen, von 1, 3, 4-Dinitrotoluol mit Anilin, *p*-Toluidin, α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Acenaphthen, Fluoren, Anthracen, sowie von 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Anilin, *p*-Toluidin, β -Naphthylamin, α -Naphthylamin, Acenaphthen, Fluoren und Anthracen untersucht.

Auf Grund der im experimentellen Teil wiedergegebenen Versuche und ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 1 bis 21 ergibt sich das folgende Bild:

1, 3, 5-Dinitrotoluol gibt ebenso wie mit Anilin und Naphthalin, mit *p*-Toluidin, α -, β -Naphthylamin und Acenaphthen je eine äquimolekulare Verbindung, nur mit Fluoren und Anthracen einfache Eutektika. Es handelt sich bei den beiden letztgenannten Stoffen um Kohlenwasserstoffe, welche dem Nitrokörper ziemlich die schwächsten Restvalenzen zur Verfügung stellen, wie in der XXXIV. Mitteilung ausgeführt,¹ indem beispielsweise Anthracen selbst mit 1, 2, 4-Trinitrotoluol nur mehr ein einfaches Eutektikum gibt.

1, 2, 6-Dinitrotoluol gibt mit keiner der untersuchten zweiten Komponenten (Anilin, *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin, Benzol, Naphthalin, Acenaphthen, Phenanthren, Anthracen und Fluoren) Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika.

Ganz ebenso verhält sich das 1, 3, 4-Dinitrotoluol. Es geht also aus diesen Ergebnissen hervor, daß entsprechend unseren Erwartungen das 1, 3, 5-Dinitrotoluol den günstigsten molekularen Bau, das 1, 2, 6-Isomere ebenso wie das 1, 3, 4-Isomere den ungünstigsten zur freien Valenzbetätigung aufweist.

Die oben skizzierte zwischenliegende Stellung des 1, 2, 4-Dinitrotoluols kennzeichnet sich also dadurch, daß 1, 2, 4-Dinitrotoluol nur mit jenen Stoffen zu Verbindungen zusammentritt, welche ihm die kräftigsten Restvalenzen entgegenbringen, die ihrerseits wieder von deren molekularem Bau abhängen, d. h. von den Kohlenwasserstoffen, das Naphthalin und Acenaphthen von den Aminen, das α -Naphthylamin. Es ist aus den früheren Mitteilungen bekannt, daß von den beiden Naphthylaminen das α -Naphthylamin in stärkerem Maße zur Bildung von Verbindungen neigt als das β -Naphthylamin. Dies geht z. B. auch aus dem Verhalten der beiden Naphthylamine, 1, 3, 5-Dinitrotoluol gegenüber hervor. Während, wie Fig. 16 es zeigt,

¹ Monatshefte für Chemie, 42, 182, 1921.

1, 3, 5-Dinitrotoluol mit α -Naphthylamin eine äquimolekulare Verbindung weiteren Existenzbereiches primärer Krystallisation und geringer Dissoziation im Schmelzfluß liefert, zeichnet sich die Verbindung mit β -Naphthylamin durch ein erheblich kleines Gebiet primärer Krystallisation und so weitgehende Dissoziation im Schmelzfluß aus, daß die Schmelzlinie der Verbindung praktisch horizontal verläuft. (Vgl. Fig. 17.)

Auch die vielfach beobachtete Tatsache, daß *p*-Toluidin jedenfalls infolge sterischer Behinderung durch die das Molvolumen vergrößernde CH_3 -Gruppe eine geringere Neigung hat, mit elektropositiveren Komponenten zu Verbindungen im festen Zustande zusammenzutreten, als das Anilin; spiegelt sich im Verhalten dieser beiden Stoffe 1, 3, 5-Dinitrotoluol gegenüber wieder.

Wenngleich auch hier beide Amine mit 1, 3, 5-Dinitrophenol Verbindungen geben, so ersieht man aus dem Vergleich der beiden Figuren 14 und 15, daß die Verbindung mit Anilin ein erheblich größeres Existenzbereich ihrer primären Krystallisation aufweist und homogen schmilzt, während die Verbindung mit *p*-Toluidin ein geringeres Existenzbereich ihrer primären Krystallisation aufweist und infolge ihrer erheblicheren Dissoziation im Schmelzfluß sich durch einen Umwandlungspunkt kennzeichnet.

Experimenteller Teil.

1. Die Systeme mit 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Das zur Aufnahme der Zustandsdiagramme verwendete 1, 3, 4-Dinitrotoluol wurde nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg aus *m*-Nitrotoluol hergestellt.

Die in den Figuren 1 bis 7 dargestellten Zustandsdiagramme wie sie auf Grund der in den Tabellen I bis VII wiedergegebenen Versuchsergebnisse konstruiert wurden, bestehen ausschließlich aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten. Verbindungen derselben scheiden sich in festem Zustande nicht ab. Die Lage der Eutektika ist die folgende:

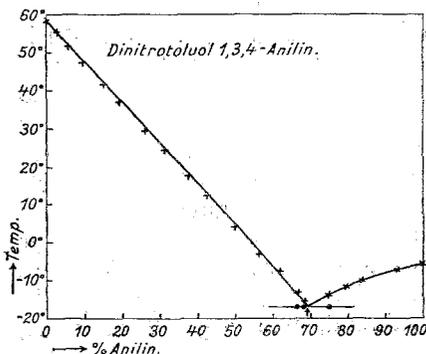


Fig. 1.

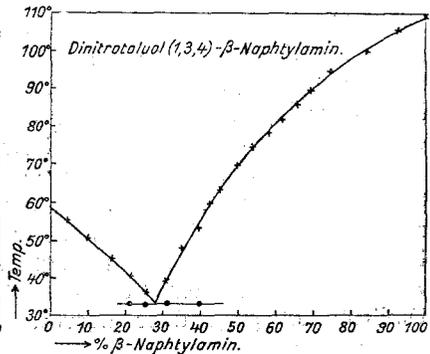


Fig. 2.

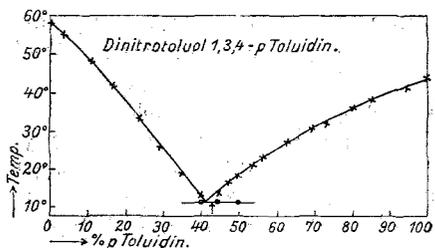


Fig. 3.

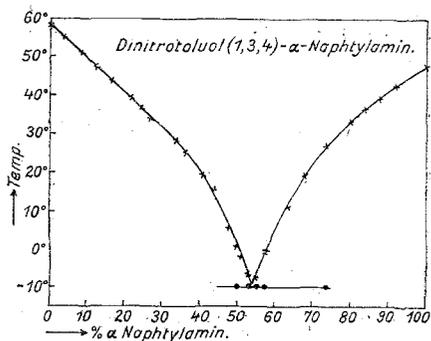


Fig. 4.

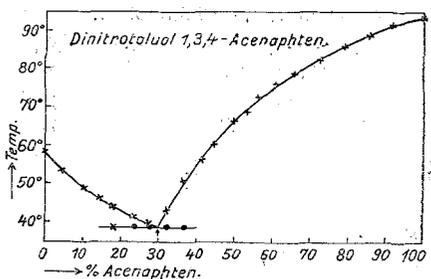


Fig. 5.

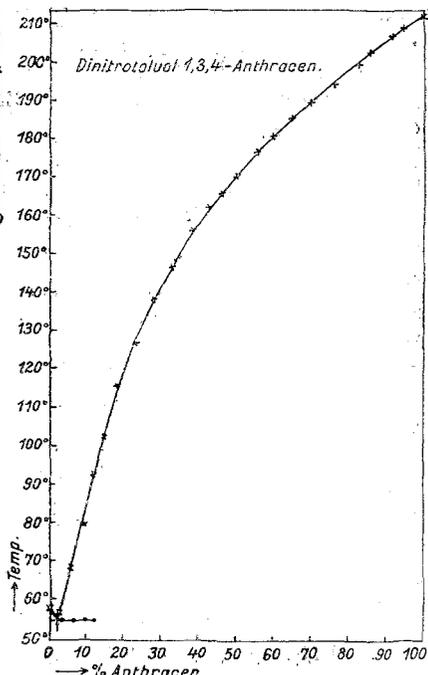


Fig. 6.

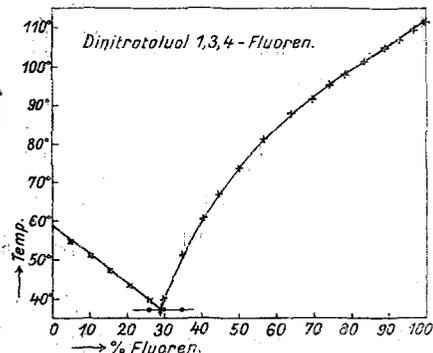


Fig. 7.

Im System:

1; 3, 4-Dinitrotoluol-Anilin

- » *p*-Toluidin
- » β -Naphthylamin
- » α -Naphthylamin
- » -Acenaphthen
- » -Anthracen
- » -Fluoren

bei -17° u. 69% Anilin,

- » $+11^{\circ}$ » 41% *p*-Toluidin,
- » 33° » 28% β -Naphthylamin,
- » -10° » 54% α -Naphthylamin,
- » 39° » 30% Acenaphthen,
- » 55° » 2% Anthracen,
- » 37° » 29% Fluoren.

Tabelle I.

System: Anilin und 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

a) Menge: Anilin 3·279 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0·0	7·0	16·1	20·2	25·3
Temp. der primären Krystallisation ..	— 5·8	— 7·4	— 10·0	— 11·4	— 13·5 ¹
Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	31·7	34·0	38·4	43·6	50·0
Temp. der primären Krystallisation ..	— 15·8 ¹	— 13·2 ¹	— 7·9	— 3·2	+ 4·1

b) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 2·006 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin	0·0	2·1	5·5	9·3
Temperatur der primären Krystallisation....	58·5	55·1	51·8	47·7
Gewichtsprozent Anilin	15·2	19·1	26·0	30·9
Temperatur der primären Krystallisation....	41·9	37·4	29·8	24·9

c) Menge: Dinitrotoluol 2·500 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin	37·1	42·5	50·0
Temperatur der primären Krystallisation....	17·4	12·6	+ 4·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16·9 bis 16·8°

Tabelle II.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und β -Naphthylamin.a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 2·000 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Gewichtsprozent β -Naphthylamin ...	0·0	3·6	9·7	16·0	21·0	25·2
Temp. der primären Krystallisation..	58·5	55·2	50·4	45·2	40·3 ¹	36·2 ¹
Gewichtsprozent β -Naphthylamin ...	30·9	35·0	39·3	42·2	45·4	50·0
Temp. der primären Krystallisation..	39·4 ¹	48·0	53·9 ¹	59·8	63·4	69·8

b) Menge: β -Naphthylamin 2·000 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol.....	0·0	7·2	15·2	25·1	30·6
Temperatur der primären Krystallisation....	109·4	105·3	100·1	94·5	89·2
Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol.....	34·6	38·5	41·8	45·9	50·0
Temperatur der primären Krystallisation....	86·2	81·8	79·1	74·8	70·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·8 bis 33·2°.

Tabelle III.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 1·500 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent Toluidin	0·0	3·2	10·8	16·5	23·5
Temperatur der primären Krystallisation...	58·5	55·0	48·2	41·8	33·4
Gewichtsprozent Toluidin	29·5	34·7	39·8	44·5	49·6
Temperatur der primären Krystallisation...	26·1	19·6	13·0 ¹	13·5 ¹	18·2 ¹

b) Menge: *p*-Toluidin 1·500 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	5·0	14·5	20·0	26·0
Temperatur der primären Krystallisation...	44·0	41·6	38·6	36·1	32·0
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	30·5	37·0	43·2	46·2	52·3
Temperatur der primären Krystallisation...	30·5	27·5	23·8	21·0	15·8 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·2 bis 11·4°

Tabelle IV.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und α -Naphthylamin.a) Menge: Dinitrotoluol 3·000 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	0·0	3·8	8·8	12·3	16·3	21·6
Temp. der primären Krystallisation ..	58·5	55·2	51·0	47·2	43·8	39·8
Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	24·6	26·3	33·9	36·4	40·4	43·9
Temp. der primären Krystallisation ..	37·1	34·6	28·2	25·4	19·3	15·2
Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	48·8	49·1	50·8	53·3		
Temp. der primären Krystallisation ..	5·6 ¹	+0·5 ¹	-2·0	-6·2 ¹		

b) Menge: α -Naphthylamin 2·000 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol ..	0·0	8·4	12·5	16·3	20·0	
Temperatur der prim. Krystallisation ..	47·8	42·3	39·4	36·2	33·4	
Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol ..	26·3	32·0	36·7	42·7	45·4	
Temp. der primären Krystallisation ...	27·1 ¹	19·4	10·9	-1·0 ¹	-8·0 ¹	
Gewichtsprozent 1, 3, 4-Dinitrotoluol ..	47·0	50·0	52·4			
Temp. der primären Krystallisation ...	-6·7 ¹	+1·5 ¹	+5·8			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei -9·8 bis -10·2°

Tabelle V.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und Acenaphthen.

a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 2·000 g. Zusatz von Acenaphthen.

Gewichtsprozent Acenaphthen	0·0	4·7	10·5	14·5	18·2	23·8
Temp. der primären Krystallisation ...	58·5	53·2	49·2	46·2	44·0 ¹	41·0 ¹
Gewichtsprozent Acenaphthen	27·8	32·0	36·6	41·2	44·9	50·0
Temp. der primären Krystallisation ...	39·8 ¹	43·1 ¹	50·6	56·8	60·1	66·0

b) Menge: Acenaphthen 2·000 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	8·1	14·5	20·7	27·0	
Temperatur der primären Krystallisation ...	94·0	91·5	88·9	86·0	82·5	
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	33·7	39·0	43·4	46·2	50·0	
Temperatur der primären Krystallisation ...	79·0	76·0	72·7	69·2	66·2	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 38·9 und 39°.

Tabelle VI.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und Anthracen.

a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 1·500 g. Zusatz von Anthracen.

Gewichtsprozent Anthracen	0·0	2·9	6·1	9·9	12·0	15·0	18·3
Temp. der prim. Krystallisation .	58·5	56·1 ¹	68·2 ¹	79·5	92·8 ¹	102·3	115·2
Gewichtsprozent Anthracen	23·2	28·0	32·8	38·2	42·5	46·0	50·0
Temp. der prim. Krystallisation .	126·4	138·1	146·1	156·4	162·1	165·8	170·5

b) Menge: Anthracen 1·500 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	5·1	8·6	14·7	17·5	24·0	
Temp. der primären Krystallisation .	212·0	209·2	205·7	202·2	199·6	194·5	
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	30·2	35·2	40·0	44·2	50·0		
Temp. der primären Krystallisation .	189·6	185·2	180·7	176·4	170·8		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55·0 bis 55·2°.

Tabelle VII.

System: 1, 3, 4-Dinitrotoluol und Fluoren.

a) Menge: 1, 3, 4-Dinitrotoluol 1·000 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Fluoren.....	50·0	4·7	10·0	15·3	20·3	25·9
Temp. der primären Krystallisation.....	58·2	54·8	51·1	47·1	43·6	39·6
Gewichtsprozent Fluoren.....	30·0	35·2	40·6	44·5	50·0	
Temp. der primären Krystallisation.....	39·9	51·4	60·1	67·0	74·0	

b) Menge: Fluoren 1·000 g. Zusatz von 1, 3, 4-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0·0	3·3	10·7	16·6	21·4
Temperatur der primären Krystallisation...	112·0	109·8	105·1	101·2	98·1
Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	25·8	30·3	36·0	43·5	56·0
Temperatur der primären Krystallisation...	95·2	91·8	88·1	81·4	73·6

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·2°.

2. Die Systeme mit 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

Das verwendete 1, 2, 6-Dinitrotoluol war ein Kahlbaumpräparat.

Wie aus den in den Tabellen VIII bis XIII wiedergegebenen Versuchsergebnissen und ihrer graphischen Darstellung in den Figuren 8 bis 13 ersichtlich, gibt 1, 2, 6-Dinitrotoluol sowohl mit *p*-Toluidin, α -, und β -Naphthylamin, als mit Acenaphthen, Fluoren und Anthracen einfache Eutektika der folgenden Lage:

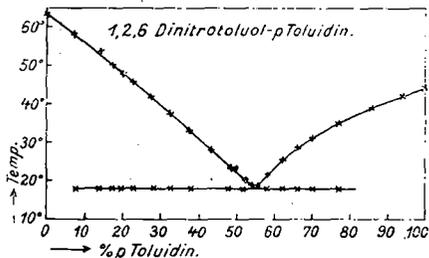


Fig. 8.

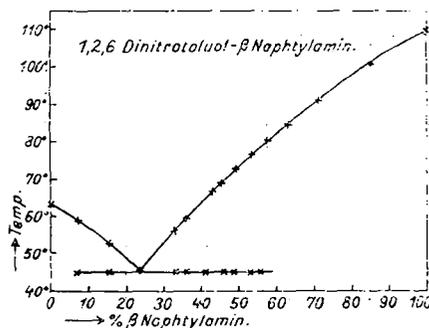


Fig. 9.

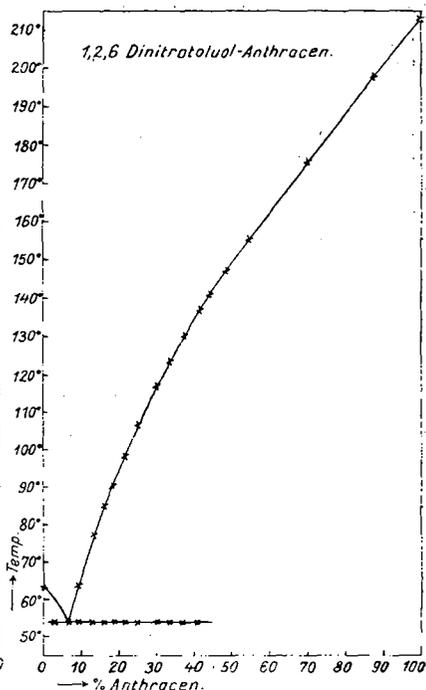


Fig. 11.

Lösungsgleichgewichte der isomeren Dinitrotoluole.

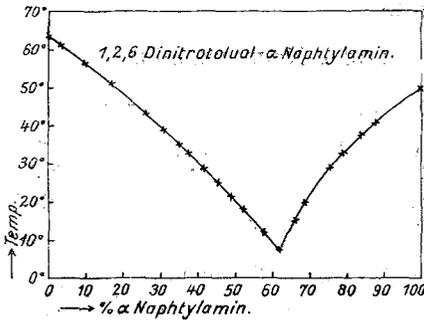


Fig. 10.

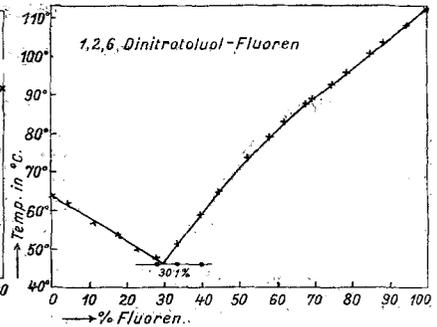


Fig. 12.

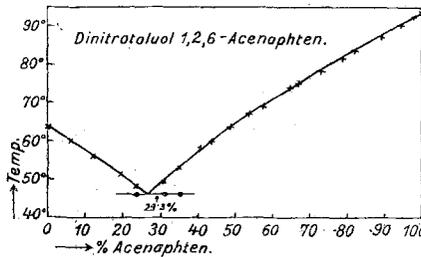


Fig. 13.

Im System:

1, 2, 6-Dinitrotoluol- <i>p</i> -Toluidin	bei 18° » 55% <i>p</i> -Toluidin
» -α-Naphthylamin	» 7·5° u. 62% α-Naphthylamin,
» -β-Naphthylamin	» 45° » 24% β-Naphthylamin,
» -Anthracen	» 54° » 6% Anthracen,
» -Fluoren	» 46° » 30% Fluoren,
» -Acenaphthen	» 46° » 27% Acenaphthen.

Tabelle VIII.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und β-Naphthylamin.

a) Menge: Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von β-Naphthylamin.

Gewichtsprozent β-Naphthylamin ...	0·0	7·0	15·6	24·0	33·1	36·3
Temp. der primären Krystallisation ..	63·5	59·0	53·0 ¹	46·5 ¹	56·1 ¹	59·1 ¹
Gewichtsprozent β-Naphthylamin ...	43·0	45·5	48·6	53·8	57·6	
Temp. der primären Krystallisation ..	67·0 ¹	69·0 ¹	73·0 ¹	77·5 ¹	81·0	

b) Menge: β-Naphthylamin 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent β-Naphthylamin	100·0	85·8	71·4	63·5	56·8	48·9
Temperatur der primären Krystallisation...	110·0	101·0	91·0	85·0	80·5	73·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 45°

Tabelle IX.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und α -Naphthylamin.a) Menge: 1, 2, 6-Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	0·0	3·8	10·3	17·4	26·7	30·3
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·5	61·0	57·0	50·5	43·0	39·0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin	35·3	38·3	42·2	45·7	49·2	51·7
Temperatur der primären Krystallisation ..	35·3	33·3	29·5	25·5	21·5	18·0

b) Menge: α -Naphthylamin 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	100·0	88·1	84·0	78·1	75·8	68·0
Temp. der primären Krystallisation	49·0	40·5	38·0	32·5	29·0	20·0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin	66·2	61·2	57·5			
Temp. der primären Krystallisation	15·5	7·5	12			

Tabelle X.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.a) Menge: *p*-Toluidin 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	100·0	93·9	85·8	76·9	69·7	65·6
Temp. der primären Krystallisation ..	44·0	42·0	39·0	35·0 ¹	31·6 ¹	29·0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	62·1	57·5	55·7	53·5	51·9	47·9
Temp. der primären Krystallisation ..	26·0 ¹	22·0 ¹	19·0 ¹	19·0 ¹	20·0 ¹	23·0 ¹
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	42·74	37·59	32·16	27·74	23·23	
Temp. der primären Krystallisation ..	28·0 ¹	33·0 ¹	38·0 ¹	42·0 ¹	46·0 ¹	

b) Menge: Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	0·0	7·8	14·2	17·0	20·0	
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·5	59·0 ¹	54·0 ¹	50·0 ¹	48·0 ¹	

¹ Vollständige eutektische Krystallisation bei 18°.

Tabelle XI.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und Anthracen.

a) Menge: Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von Anthracen.

Gewichtsprozent Anthracen	0·0	2·9	7·0	9·9	13·4	16·7
Temp. der prim. Krystallisation ..	63·5	60·0 ¹	54·0 ¹	64·0 ¹	77·0 ¹	85·0 ¹
Gewichtsprozent Anthracen	18·7	22·1	25·4	30·3	34·2	38·1
Temp. der prim. Krystallisation ..	90·0 ¹	98·0 ¹	107·0 ¹	117·0 ¹	124·0 ¹	130·5 ¹
Gewichtsprozent Anthracen	42·0	44·7	49·9	55·5		
Temp. der prim. Krystallisation ..	137·0 ¹	141·0	147·5	155·0		

b) Menge: Anthracen 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Anthracen	100·0	87·7	70·2		
Temperatur der primären Krystallisation	212·5	198·0	176·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54°.

Tabelle XII.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und Acenaphthen.

a) Menge: 1, 2, 6-Dinitrotoluol 0·800 g. Zusatz von Acenaphthen.

Gewichtsprozent Acenaphthen.....	0·0	5·7	11·5	19·1	23·2	30·6	35·2
Temp. der primären Krystallisation..	63·5	60·2	56·0	51·5	48·0 ¹	49·0 ¹	53·0 ¹
Gewichtsprozent Acenaphthen.....	40·5	44·0	48·9	53·7	57·5	64·1	
Temp. der primären Krystallisation..	58·6	60·0	64·0	66·8	69·0	74·0	

b) Menge: Acenaphthen 1·000 g. Zusatz von 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0·0	1·3	5·2	10·1	18·0	21·0	
Temperatur der primären Krystallisation..	94·0	92·5	90·5	87·0	83·5	81·3	
Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	27·1	33·2					
Temperatur der primären Krystallisation..	78·2	75·0					

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46·0°.

Tabelle XIII.

System: 1, 2, 6-Dinitrotoluol und Fluoren.

a) Menge: 1, 2, 6-Dinitrotoluol 0·800 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Fluoren.....	0·0	4·1	10·8	17·4	22·7	28·0	33·1
Temp. der primären Krystallisation..	63·6	62·0	57·0	53·5	49·9	47·5 ¹	51·5 ¹
Gewichtsprozent Fluoren.....	39·6	44·3	52·0	58·0	61·8	67·7	
Temp. der primären Krystallisation..	59·2 ¹	64·6	73·6	79·2	82·8	88·0	

b) Menge: Fluoren 1·0 g. Zusatz von 1, 2, 6-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol.....	0·0	5·1	11·5	15·3	21·5	25·5	30·8
Temp. der prim. Krystallisation...	112·5	107·9	103·6	100·6	96·0	93·2	89·1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46·0°.

3. Die Systeme mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Zur Darstellung des 1, 3, 5-Dinitrotoluols nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg (Ann. chem. Pharm., Band 158, 217) wurde *p*-Acettoluid als Ausgangsmaterial benutzt, jedoch wurde ein etwas anderer Weg eingeschlagen, da sich nach den Angaben dieser Autoren vornehmlich das entsprechende Phenol bildete.

Durch langsames Eintragen in 48·5 B.-grädiger HNO₃ bis zum Verhältnis 1:8 bei einer Temperatur von 0·0° C. (d. h. nicht zu überschreiten) wurde von uns *p*-Acettoluid zu Dinitro-*p*-Acettoluid nitriert. Die salpetersaure Lösung wurde mit Eiswasser versetzt und der gebildete orangegelbe Körper abfiltriert und durch gelindes Erwärmen mit überschüssigem Benzol von den Verunreinigungen (Nitro-Acettoluid) getrennt. Das in Benzol schwer lösliche Dinitroprodukt wurde hierauf mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Die Verseifung geschah durch Auflösen in der fünffachen Gewichtsmenge konzentrierter H₂SO₄ und zwei- bis dreistündigem

Erwärmen auf dem Wasserbade (nicht über 90°). Nach dem Auskühlen wurde mit Eiswasser versetzt und das ausfallende orange Dinitrotoluidin mit H_2O gut ausgewaschen und getrocknet. Zur Diazotierung wurde der so erhaltene Körper in der 1,5fachen Menge H_2SO_4 gelöst, erkalten gelassen und unter Kühlung ($-10^\circ C.$) absoluter Alkohol überschichtet (10fache Volummenge) und hierauf feingepulvertes KNO_3 in wenig H_2SO_4 gelöst, unter ständigem Rühren langsam eingetragen. Dann wurde das Reaktionsgemisch kurze Zeit am Wasserbade (Rückflußkühler!) erwärmt, nach dem Abkühlen mit kaltem Wasser versetzt und der entstehende Niederschlag mit konzentriertem KOH einmal aufgekocht. Hierbei geht das nebenbei gebildete Phenolat in Lösung. Der ungelöste Teil (1, 3, 5-Dinitrotoluol) wurde am Filter mit heißem Alkohol gelöst und dann mit kaltem Wasser ausgefällt. War das entstandene Produkt noch nicht schmelzpunktrein, so muß der Vorgang vom Lösen mit KOH angefangen wiederholt werden.

Die auf Grund der in den Tabellen XIV bis XX wiedergegebenen Versuchsergebnisse konstruierten Zustandsdiagramme der Systeme mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol sind in den Figuren 14 bis 20 graphisch dargestellt.

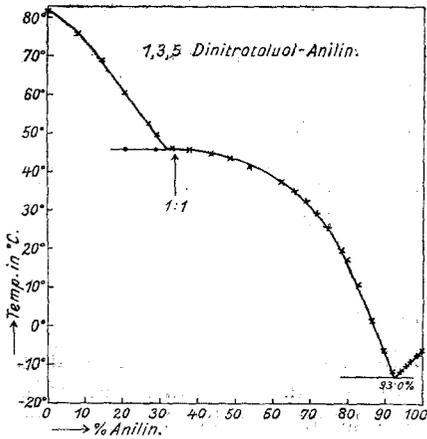


Fig. 14.

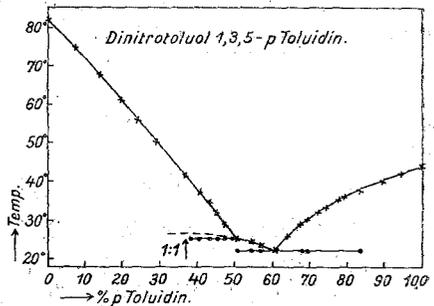


Fig. 15.

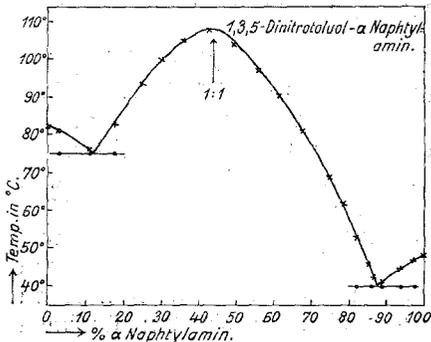


Fig. 16.

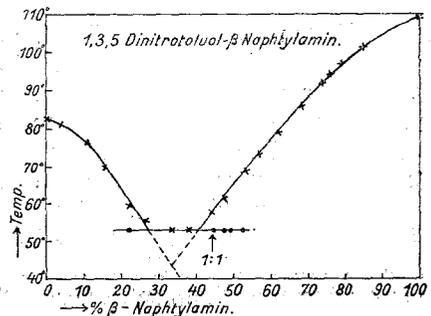


Fig. 17.

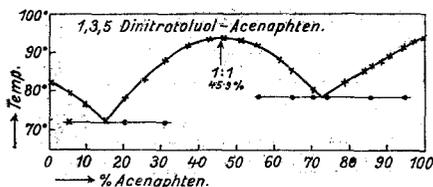


Fig. 18.

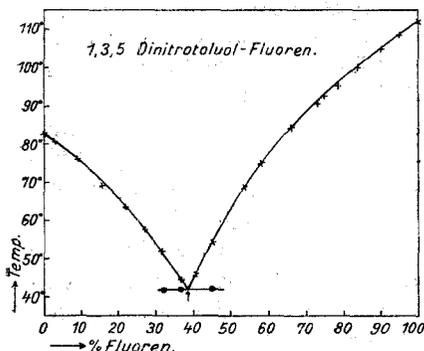


Fig. 19.

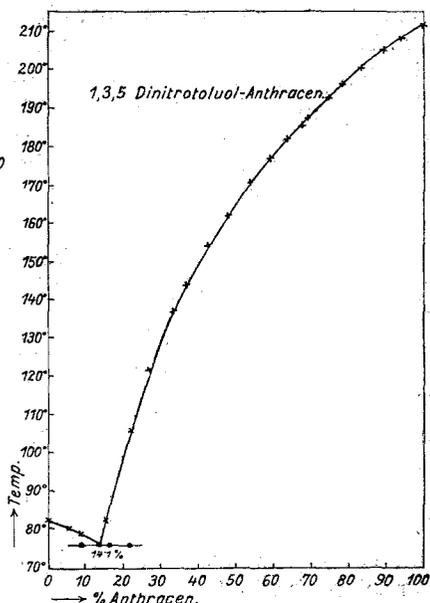


Fig. 20.

Im besonders sieht man aus Fig. 14 in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den älteren Versuchsergebnissen von R. Kremann¹ und Rodinis, daß im System Anilin—1, 3, 5-Dinitrotoluol außer den Schmelzlinien der Komponenten, im Gebiet zwischen 46° und 32% Anilin und —13° und 92% Anilin, den beiden Eutektika einer Verbindung beider Komponenten mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol, beziehungsweise mit Anilin, eine durch ein stark abgeflachtes Maximum bei etwa 33% Anilin und 46.5° laufende Erstarrungslinie einer Verbindung beider Komponenten vorliegt, deren Zusammensetzung die äquimolekulare sein dürfte, indem sich für eine solche ein Anilingehalt von 33.8% berechnet.

Auch im System 1, 3, 5-Dinitrophenol—*p*-Toluidin liegt, wie Fig. 15 es zeigt, außer den Erstarrungskurven der Komponenten ein dritter, primärer Erstarrung einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor, der jedoch nicht durch ein Maximum läuft, sondern vom Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 61% *p*-Toluidin und 22° mit steigendem Dinitrotoluolgehalt zu einem Umwandlungspunkt bei 25° und 50% *p*-Toluidin ansteigt. Bei extrapolatorischer Verlängerung dieses Astes kann man zu einem Maximum bei einem der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entsprechenden Punkt kommen, für welche sich ein Toluidingehalt von 37% berechnet und gegen deren Existenz anzunehmen keine anderweitigen Gründe sprechen.

¹ Siehe II. Mitteilung dieser Folge. Monatshefte für Chemie, 27, 125, 1906.

Im System α -Naphthylamin—1, 3, 5-Dinitrotoluol läuft, wie Fig. 16 es zeigt, die Erstarrungskurve der äquimolekularen Verbindung zwischen den beiden Eutektika mit 1, 3, 5-Dinitrotoluol bei 12% α -Naphthylamin und 75°, beziehungsweise mit α -Naphthylamin bei 87% α -Naphthylamin und 40° durch ein ziemlich scharfes, wenig abgeflachtes Maximum bei 44% α -Naphthylamin, welcher Gehalt der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entspricht.

Aus Fig. 17 sieht man, daß sich hingegen im System 1, 3, 5-Dinitrotoluol— β -Naphthylamin zwischen die Schmelzlinien der Komponenten, die bei extrapolatorischer Verlängerung (gestrichelter Teil in Fig. 17) sich in einem Eutektikum bei etwa 44° und 33% β -Naphthylamin schneiden würden, zwischen zwei Eutektika gleicher Temperaturlage von rund 53° bei 27, beziehungsweise 40% β -Naphthylamin ein horizontales Stück einschiebt, das primärer Krystallisation einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Es handelt sich hier also um eine Verbindung weitgehender Dissoziation im Schmelzfluß, um ein weiteres Beispiel des von R. Kremann zuerst am Beispiel des Systems Naphthalin-*m*-Dinitrobenzol beobachteten Typus des Zustandsdiagrammes.

Es ist klar, daß hier eine exakte Ableitung der Zusammensetzung der Verbindung nicht möglich ist. Doch ist aus Analogiegründen anzunehmen, daß es sich hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, zumal deren Zusammensetzung mit 44% β -Naphthylamin nächstens dem Eutektikum mit β -Naphthylamin bei 40% β -Naphthylamin liegt.

Im System Acenaphthen—1, 3, 5-Dinitrotoluol liegt, wie Fig. 18 es zeigt, außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten zwischen zwei Eutektika bei 72° und 15% Acenaphthen, beziehungsweise 79° und 73% Acenaphthen eine dritte durch ein Maximum bei 94° und bei einer, einer äquimolekularen Verbindung mit 45·9% Acenaphthen entsprechenden Mischung, laufende Erstarrungskurve vor.

In den beiden Systemen von 1, 3, 5-Dinitrotoluol mit Fluoren, beziehungsweise Anthracen wird, wie Fig. 19 und 20 es zeigt, das Zustandsdiagramm ausschließlich beherrscht von den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in einfachen Eutektika bei 42° und 39% Fluoren, beziehungsweise 76° und 14% Anthracen, schneiden.

Zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande kommt es also hier nicht, ebensowenig wie im

4. System 1, 2, 4-Dinitrotoluol—*p*-Toluidin,

wo es auf Grund der Versuche in Tabelle XXI und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 21 zu einem Schnittpunkt der Schmelzlinien der Komponenten in einem einfachen Eutektikum bei 15° und 50% *p*-Toluidin kommt.

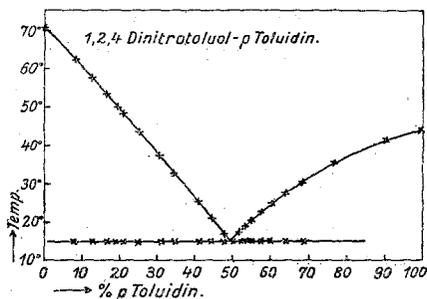


Fig. 21.

Tabelle XIV.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Anilin.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 1·000 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin	0·0	8·0	14·4	20·5	26·1	29·2
Temp. der primären Krystallisation..	82·3	75·9	69·0	60·5 ¹	52·5	49·9 ¹
Gewichtsprozent Anilin	33·8	37·8	43·6	48·3	53·5	62·0
Temp. der primären Krystallisation..	46·5	46·0	45·0	43·8	41·8	37·4
Gewichtsprozent Anilin	65·4	68·8	71·0	74·8	78·4	83·0
Temp. der primären Krystallisation..	35·2	32·5	29·5	26·0	20·0	11·0

b) Menge: Anilin 2·0926 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	1·1	3·0	5·5
Temperatur der primären Krystallisation.....	— 5·8	— 7·5	— 9·4 ²	— 11·2 ²
Gewichtsprozent Dinitrotoluol	8·0	10·8	14·0	19·8
Temperatur der primären Krystallisation	— 11·4 ²	— 6·0 ²	+ 2·0	+ 18·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46·1 bis 46·0°.

² > > > > > 12·8 > 13·0°.

Tabelle XV.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0·5000 g.

Gewichtsprozent Toluidin	0·0	7·4	13·5	19·3	24·0	28·9	36·4
Temp. der prim. Krystallisation ..	82·0	74·9	67·6	60·8	55·5	49·9	41·0
Gewichtsprozent Toluidin	40·6	43·2	45·2	47·3	50·7	54·2	56·6
Temp. der prim. Krystallisation ..	37·4 ¹	34·3 ¹	31·4 ¹	28·5 ¹	25·1 ²	23·9 ²	22·9 ²
Gewichtsprozent Toluidin	60·7	63·9	67·8	72·2	78·0		
Temp. der prim. Krystallisation ..	22·0 ²	25·8 ²	29·0 ²	31·9	34·9		

b) Menge: *p*-Toluidin 1·000 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol....	0·0	5·1	10·1	16·5	21·3	25·4	30·2
Temp. der prim. Krystallisation ..	44·0	42·1	39·8	37·6 ¹	35·6	32·6	29·9 ¹

¹ Sekundäre Krystallisation bei 25·0°.

² > > > > 21·8 bis 22°.

Tabelle XVI.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und α -Naphthylamin.a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0·500 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin . . .	0·0	2·9	11·0	17·6	24·8	29·4
Temp. der prim. Krystallisation . . .	82·2	81·2 ¹	75·8 ¹	82·8 ¹	93·8	100·0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin . . .	35·2	42·6	49·5	55·7	61·5	67·7
Temp. der prim. Krystallisation . . .	105·3	107·8	103·8	97·5	90·8	81·1
Gewichtsprozent α -Naphthylamin . . .	75·0	78·5	81·8	86·1		
Temp. der prim. Krystallisation . . .	69·1	62·1	53·0 ²	42·2 ²		

b) Menge: α -Naphthylamin 0·500 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	2·7	6·2	11·7
Temperatur der primären Krystallisation	48·8	46·9 ²	44·6	41·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°.² „ „ „ „ „ „ 40·0 bis 39·8°.

Tabelle XVII.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und β -Naphthylamin.a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0·500 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Gewichtsprozent β -Naphthylamin . . .	0·0	3·8	10·7	15·4	21·9	26·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	82·2	81·0	76·8	69·7	59·8 ¹	55·2
Gewichtsprozent β -Naphthylamin . . .	33·7	38·3	44·4	47·4	53·2	57·0
Temp. der prim. Krystallisation . . .	53·0	53·0	58·0 ²	61·9 ²	69·1	73·0
Gewichtsprozent β -Naphthylamin . . .	61·8	68·2	73·5	79·0	83·9	
Temp. der prim. Krystallisation . . .	79·4	85·7	91·8	97·2	101·0	

b) Menge: β -Naphthylamin 1·000 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	7·3	15·2	24·3
Temperatur der primären Krystallisation	108·4	105·2	101·6	94·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53·0°.² „ „ „ „ „ „ 52·8°.

Tabelle XVIII.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Acenaphthen.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0·500 g. Zusatz von Acenaphthen.

Gewichtsprozent Acenaphthen	0·0	5·4	9·2	15·4	20·3	25·8
Temp. der prim. Krystallisation . . .	83·2	79·4 ¹	76·6	72·6 ¹	78·4 ¹	83·0
Gewichtsprozent Acenaphthen	31·0	37·1	42·5	46·4	51·3	55·5 ¹
Temp. der prim. Krystallisation . . .	88·2 ¹	91·8	93·6	94·1	93·3 ²	92·2
Gewichtsprozent Acenaphthen	61·1	64·8	70·1	73·2	79·0	85·8
Temp. der prim. Krystallisation . . .	88·8	85·8 ²	80·3 ²	— ²	82·6 ²	86·6

b) Menge: Acenaphthen 0·500 g. Zusatz von 1, 3, 5-Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	2·9	5·4	9·3	11·2	15·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	94·0	93·6	91·6 ²	89·5	88·2	85·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0 bis 72·2°.² „ „ „ „ „ „ 78·5, „ 78·4°.

Tabelle XIX.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Fluoren.

a) Menge: 1, 3, 5-Dinitrotoluol 0·50 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Fluoren	0·0	3·0	9·4	15·3	21·8	27·1	31·7
Temp. der prim. Krystallisation . . .	82·3	80·2	75·4	69·0	63·0	57·5	51·4 ¹
Gewichtsprozent Fluoren	36·6	40·6	45·1	53·5	58·1	65·9	72·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	44·4 ¹	45·7	54·0 ¹	69·1	75·6	84·5	90·6

b) Menge: Fluoren 1·0 g.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	0·0	5·0	10·0	16·3	21·1	25·4
Temp. der prim. Krystallisation . . .	112·2	108·4	104·8	100·3	95·6	92·4

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 41·9 bis 42·1°.

Tabelle XX.

System: 1, 3, 5-Dinitrotoluol und Anthracen.

a) Menge: Dinitrotoluol 0·500 g. Zusatz von Anthracen.

Gewichtsprozent Anthracen	0·0	5·6	8·9	13·5	15·1	21·9
Temp. der prim. Krystallisation . . .	82·3	80·0	79·5 ¹	75·8 ¹	81·8 ¹	105·8 ¹
Gewichtsprozent Anthracen	26·8	33·3	36·4	42·4	47·9	53·6
Temp. der prim. Krystallisation . . .	122·0	137·0	143·6	154·4	162·1	171·0
Gewichtsprozent Anthracen	59·0	63·3	67·8	68·8		
Temp. der prim. Krystallisation . . .	177·6	181·8	185·8	186·7		

b) Menge: Anthracen 1·0 g.

Gewichtsprozent Dinitrotoluol	1·3	5·1	10·7	16·6	21·4	25·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	212·0	209·0	205·5	200·9	196·2	193·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·8 bis 76·0°.

Tabelle XXI.

System: 1, 2, 4-Dinitrotoluol und *p*-Toluidin.a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	0·0	8·3	12·7	16·3	19·7	20·6
Temp. der prim. Krystallisation . . .	71·0	62·0	57·5	53·0	50·0	49·0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	25·4	34·4	44·5	47·7	48·0	
Temp. der prim. Krystallisation . . .	43·5	33·0	21·0	19·0	17·0	

b) Menge: *p*-Toluidin 2·00 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	100·0	90·5	76·1	68·0	63·9	59·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	44·0	42·0	36·0	30·0	28·0	25·0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	57·5	54·8	53·3	51·7	50·1	39·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	23·0	20·5	19·0	18·0	15·5	25·0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	30·4					
Temp. der prim. Krystallisation . . .	37·5					

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 15·5°.