

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

## XLVI. Mitteilung

### Die binären Systeme von Azobenzol mit Phenolen

Von

Robert Kremann, Karl Zechner und Gustav Weber

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1924)

Während, wie auf präparativem Wege festgestellt wurde Azobenzol mit Benzol eine äquimolare Verbindung gibt,<sup>1</sup> gibt es mit Naphthalin auf Grund des Zustandsdiagrammes ein einfaches Eutektikum.<sup>2</sup>

Da außerdem Azobenzol mit anderen Kohlenwasserstoffen, und zwar solchen mit einem dem Azobenzol konformen Bau, kontinuierliche Mischkristallreihen liefert,<sup>3</sup> kann von einer allgemeinen Neigung der Kohlenwasserstoffe mit Azobenzol zu singulären Verbindungen zusammenzutreten, keine Rede sein.

Es schien nun von allgemeinem Interesse, die Verbindungsfähigkeit von Azobenzol mit Stoffen anderer Körperklassen zu untersuchen.

Hier schienen uns die Phenole deshalb besonders geeignet, weil diese besonders intensive Restfelder an den OH-Gruppen tragen und zu erwarten war, daß der Polaritätsunterschied zwischen diesen und dem sicher elektropositiveren Azobenzol ein erheblicher sein dürfte.

Es wurden die Zustandsdiagramme der Systeme von Azobenzol mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol, Pikrinsäure, Brenzkatechin, Resorzin, Hydrochinon und Pyrogallol aufgenommen. Wie aus der tabellarischen Wiedergabe der Versuche in den Tabellen I bis XI und ihrer graphischen Wiedergabe in den Fig. 1 und 2 hervorgeht, bestehen dieselben lediglich aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich in einfache Eutektika schneiden.

---

<sup>1</sup> Schmidt, Ber. 5, 1106, 1872.

<sup>2</sup> Levi, daselbst, 19, 1625, 1886.

<sup>3</sup> Garelli und Calzolari, Gaz. chim. stat., 29 II, 263, 1899; Beck, Zeitschr. phys. Ch. 48, 652, 1904; Pascal und Normand, Bull. Soc. chim. (4), 53, 137 und 878, 1913; Buquet Cr., 149, 857, 1909.

Ihre Lage ist die folgende im System:

Azobenzol- <i>p</i> -Nitrophenol	bei 49° und 90°/100 Azobenzol
» $\beta$ -Naphthol	» 51 » 82 »
» Hydrochinon	» 55 » 1 »
» Resorzin	» 57·2 » 80 »
» <i>o</i> -Nitrophenol	» 29 » 40 »
» <i>m</i> -Nitrophenol	» 58 » 76 »
» $\alpha$ -Naphthol	» 48 » 66·5 »
» Brenzkatechin	» 60 » 87·5 »
» Pyrogallol	» 65 » $\sim$ 100 »
» 1, 2, 4-Dinitrophenol	» 54 » 72 »
» Pikrinsäure	» 56 » 67·5 »

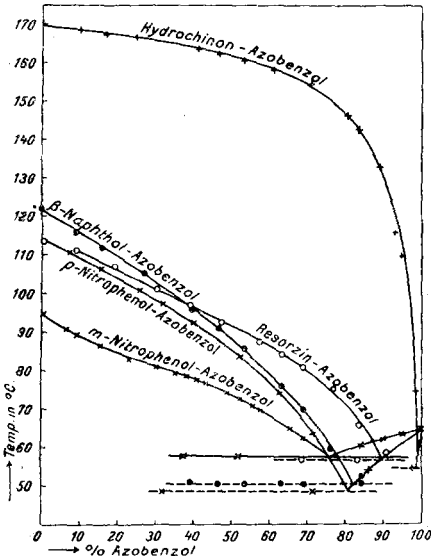


Fig. 1.

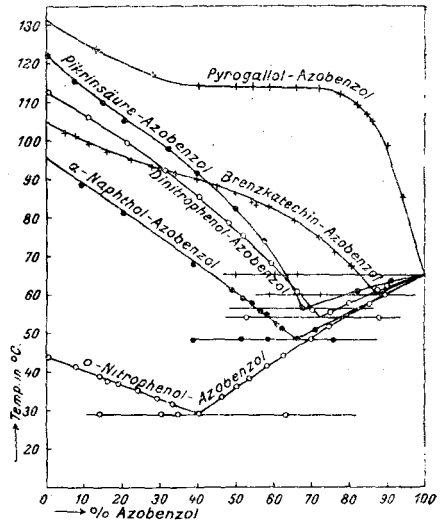


Fig. 2.

Man darf aus diesen Ergebnissen demnach den Schluß ziehen, daß Azobenzol auch gegenüber Phenolen inert ist, d. h. keine Neigung zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande zeigt.

Tabelle I.

System Azobenzol- $\alpha$ -Naphthol.

a) Menge:  $\alpha$ -Naphthol 4·06 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	9·1	20·5	29·8	38·9
Temperatur der primären Krystallisation .....	95·5	88·5	81	75	68·1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48°.

b) Menge: Azobenzol 4·48 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	89·6	83·0	76·6	70·9
Temperatur der primären Krystallisation...	65	60	57	53	50·5 <sup>1</sup>

Gewichtsprozent Azobenzol .....	66·0	61·3	56·5	51·5
Temperatur der primären Krystallisation...	48·5 <sup>1</sup>	52	56	59 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48·5°.

c) Menge: Azobenzol 3·10 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	81·6	75·7	62·1	58·4	54·3	49·2
Temperatur der primären Krystallisation.	56	52 <sup>1</sup>	51·0	55 <sup>1</sup>	58	61

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48°.

## Tabelle II.

### Azobenzol- $\beta$ -Naphthol.

(Mitarbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 2·11 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	89·8	83·8	76·1	69·0	63·6
Temp. der primären Krystallisation..	65·0	57·5	52·8	60·5	70	76

b) Menge:  $\beta$ -Naphthol 1·75 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol ....	0·0	8·8	15·8	27·6	39·4	47·2	53·7
Temp. d. primären Krystallisation	121	116	112·5	105	97	91	86

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51°.

## Tabelle III.

### System Brenzkatechin-Azobenzol.

a) Menge: Azobenzol 3·00 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	93·19	87·25	80·3	75·82
Temperatur der primären Krystallisation.....	65	62·5	60 <sup>1</sup>	67·5	71

Gewichtsprozent Azobenzol .....	71·6	65·44	58·9	53·74	49·2
Temperatur der primären Krystallisation .....	75 <sup>2</sup>	79	83 <sup>2</sup>	84·5	86 <sup>2</sup>

<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 60°.

b) Menge: Brenzkatechin 3·00 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol.....	0·0	5·05	10·98	15·96	22·5
Temp. der primären Krystallisation .....	104·5	102	99	97	95

Gewichtsprozent Azobenzol .....	28·05	34·5	40·00	45·45	50·00
Temperatur der primären Krystallisation....	93	91·5	90·0	88	86·0

## Tabelle IV.

Azobenzol-Resorzin.  
(Mitarbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 1·64 g. Zusatz von Resorzin.

Gewichtsprozent Azobenzol ..	100	91·2	83·7	77·0	69·2	63·6	57·2	47·6
Temperatur der primären Krystallisation .....	65	59	66·5	76·0	81·5 <sup>1</sup>	84·5	88·5	92·5

b) Menge: Resorzin 2·43 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	8·7	18·8	30·2	38·8
Temperatur der primären Krystallisation.....	111	106·5	101·5	97·2

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·2°.

## Tabelle V.

Azobenzol-Hydrochinon.  
(Mitarbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 1·78 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Azobenzol...	100	93·3	83·3	70·7	61·0	53·2	46·9	40·8
Temperatur der primären Krystallisation .....	65	116	143	155	159	161	163	164

b) Menge: Azobenzol 2·15 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	98·1	94·8	98·9	80·3	70·1
Temp. der primären Krystallisation ...	71 <sup>1</sup>	110	133·5	147	155

c) Menge: Hydrochinon 2·30 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	9·8	11·9	21·8
Temperatur der primären Krystallisation .....	170	169	167·5	167

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55°.

## Tabelle VI.

## System Azobenzol—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 3·44 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	13·1	28·0	40·2	58·9	66·3
Temp. der primären Krystallisation ....	132	123	117	114	114 <sup>1</sup>	114 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

b) Menge: Azobenzol 2·5 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	94·42	84·18	77·4	71·84
Temperatur der primären Krystallisation ..	65	85 <sup>1</sup>	107	112	114
Gewichtsprozent Azobenzol .....	65·11	59·8	54·6	49·5	
Temperatur der primären Krystallisation ..	114 <sup>1</sup>	114 <sup>1</sup>	114 <sup>1</sup>	114	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

c) Menge: Azobenzol 4·90 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	90·3	85·7	82·4	78·7
Temperatur der primären Krystallisation ....	65	99	105	109·5	112

Tabelle VII.

Azobenzol-*p*-Nitrophenol.

(Mitarbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 1·81 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100	85·8	76·4	70·8	63·1	51·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	65	51·8	55	64 <sup>1</sup>	75	84

b) Menge: *p*-Nitrophenol 2·77 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	7·3	16·0	26·1	32·2	39·9
Temperatur der primären Krystallisation ..	113·5	111	107	101	98 <sup>1</sup>	93

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 49°.

Tabelle VIII.

System Azobenzol-*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 5·32 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	6·5	15·8	23·2	30·0
Temperatur der primären Krystallisation ....	95	91	87	83·5	81
Gewichtsprozent Azobenzol .....	37·9	43·4	48·7	52·2	55·7
Temperatur der primären Krystallisation ....	79 <sup>1</sup>	77 <sup>1</sup>	75 <sup>1</sup>	73 <sup>1</sup>	72

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

b) Menge: Azobenzol 4·00 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	90·3	84·1	76·2	65·4	58·1	52·2
Temp. der primären Krystallisation .	65	63	61	58 <sup>1</sup>	65·5	71 <sup>2</sup>	73·5

<sup>1</sup> Eutektische Krystallisation.

<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

c) Menge: Nitrophenol 2·00 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol ...	0·0	9·1	16·07	23·08	31·03	35·5	41·17
Temperatur der primären Krystallisation .....	95	89·5	86·5	84	81·5	80·0	78

d) Menge: Azobenzol 2·00 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	95·24	68·97	64·5	58·83
Temperatur der primären Krystallisation ..	65	64	63	66	69·5

Tabelle IX.

System Azobenzol-*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·00 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	14·4	19·1	24·2	29·5	33·4
Temp. der primären Krystallisation ..	44·0	39·0	37·01	34·5	32·51	31·01

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

b) Menge: *o*-Nitrophenol 4·80 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol.	0·0	7·86	16·3	23·8	30·1	40·6	46·5	50·2
Temperatur der primären Krystallisation .....	44	41	37·5	35 <sup>1</sup>	33	29 <sup>2</sup>	33	36

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

c) Menge: Azobenzol 3·80 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	84·7	75·0	69·4	62·8	58·7	53·7	50·2	45·2
Temperatur der primären Krystallisation.....	65	58	52	48·5	44 <sup>1</sup>	42 <sup>1</sup>	38	36 <sup>1</sup>	33 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°.

### Tabelle X.

#### System Azobenzol-1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Dinitrophenol 3·000 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	0·0	11·2	21·4	31·8	40·4	52·6
Temp. der primären Krystallisation ..	112	106·5	99·5	92	85	75

b) Menge: Azobenzol 1·83 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100	94·8	90·2	87·1	80·3	75·3
Temp. der primären Krystallisation	65	64	62	61	57·5 <sup>1</sup>	55·5 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Azobenzol .....	70·7	65·2	59·5	52·7	48·4	
Temp. der primären Krystallisation ...	56 <sup>1</sup>	61 <sup>1</sup>	68 <sup>1</sup>	75 <sup>1</sup>	78 <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54°.

### Tabelle XI.

#### System Azobenzol-Pikrinsäure.

a) Menge: Azobenzol 3·48 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol .....	100·0	91·3	82·1	67·5	57·2	50·1	44·4
Temperatur der primären Krystallisation...	65	64	61	56 <sup>1</sup>	74	82	89

b) Menge: Pikrinsäure 3·67 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol ...	0·0	7·5	15·04	21·2	32·7	39·7
Temperatur der primären Krystallisation.....	121·5	115	110 <sup>1</sup>	105 <sup>1</sup>	98	91 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 56°.