

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLVIII. Mitteilung

Die binären Systeme von Azobenzol mit Säuren

Von

Robert Kremann und Karl Zechner

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925)

Azobenzol gibt, abgesehen von einer präparativ aufgefundenen Verbindung mit Benzol,¹ auf Grund von Zustandsdiagrammen weder mit Kohlenwasserstoffen² noch, wie wir feststellen konnten, mit Phenolen³ Verbindungen im festen Zustande. Wir haben im weiteren durch Aufnahme entsprechender Zustandsdiagramme das gegenseitige Verhalten von Säuren Azobenzol gegenüber studiert, in der Erwägung, daß in diesen Systemen der totale Affinitätsunterschied größer sein würde, als in den oberwähnten Systemen und somit möglicherweise Schmelzen von Azobenzol und Säuren Verbindungen im festen Zustande abscheiden würden.

Wie man aus den in den Tabellen I bis VII wiedergegebenen Versuchsergebnissen, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind, ersieht, gibt Azobenzol weder mit Benzoesäure, Zimmtsäure, Salizylsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, noch mit Di- oder Trichloressigsäure Verbindungen im festen Zustande. Auch hier bestehen die Zustandsdiagramme jeweils aus den Löslichkeitskurven der beiden Komponenten.

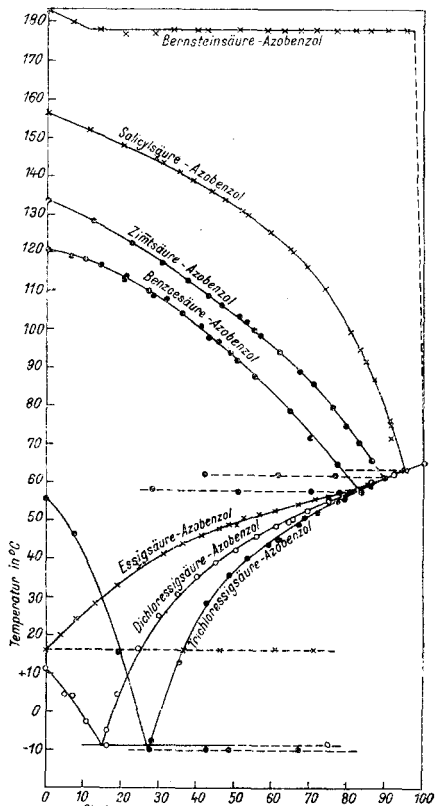


Fig. 1

¹ Schmidt, Ber., 5, 1106, 1872.

² Levi, *dieselbst*, 19, 1625, 1886; Garelli und Calzolari, *Gaz. chim. ital.*, 29, II., 1899; Beck, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 48, 652, 1904; Pascal und Normand, *Bull. Soc. chim.* (4) 53, 137 und 878, 1913; Buquet, *Cr.*, 149, 857, 1909.

³ Siehe XLVI. Mitt. dieser Folge. Monatshefte für Chemie, 45, 305, 1924.

Im System Azobenzol—Bernsteinsäure treten im Gebiet von 11 bis zirka 97 $\frac{0}{0}$ Azobenzol zwei flüssige Schichten auf, die bei 178° mit fester Bernsteinsäure im Gleichgewicht sind. Die Lage der Eutektika ist folgende: Im System Azobenzol mit:

Benzoessäure	bei	58°	und	83 $\frac{0}{0}$	Azobenzol
Zimmtsäure	»	62	»	90	»
Salizylsäure	»	63·5°	»	95	»
Bernsteinsäure	»	65°	»	nahe 100	»
Essigsäure	»	16	»	zirka 1 $\frac{0}{0}$	Azobenzol
Dichloressigsäure	»	9	»	15 $\frac{0}{0}$	Azobenzol
Trichloressigsäure	»	10	»	27	»

Tabelle I.

System Azobenzol—Benzoessäure.

a) Menge: Azobenzol 3·08 g. Zusatz von Benzoessäure.		b) Menge: Benzoessäure 3·39 g. Zusatz von Azobenzol.	
Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65	0·0	121
89·3	62	10·0	118
83·5	58 ²	20·4	113
77·2	65 ¹	28·0	102 ¹
69·7	72 ¹	34·9	109
63·8	79	43·0	98
54·9	88	50·2	92 ¹
50·4	92 ¹		
48·9	94		

c) Menge: Benzoessäure 3·00 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall
0·0	121
6·3	119
14·3	117
21·1	114
26·8	110 ¹
31·8	108 ¹
36·1	104 ¹
40·2	101 ¹
45·5	97 ¹
50·0	92·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°.

² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Tabelle II.
System Azobenzol—Salizylsäure.

a) Menge: Salizylsäure 3·36 g. Zusatz von Azobenzol.		b) Menge: Azobenzol 4·54 g. Zusatz von Salizylsäure.	
Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	156	100·0	65
11·3	152	92·3	76
20·1	148	84·6	92
30·7	143 ¹	80·4	99 ¹
38·7	139	74·2	110 ¹
46·6	134 ¹	65·3	120
52·1	131 ¹	52·9	130 ¹

c) Menge: Salizylsäure 2·0 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65
95·2	63·5
90·9	75
87·0	87
83·3	95
74·1	110
69·0	116
64·5	121
58·8	125
52·2	131
47·6	134
43·5	136
38·5	139
34·5	141
28·6	145

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 63·5°.

Tabelle III.
System Azobenzol—Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65
86·7	66
76·2	80 ¹
70·3	86
67·2	89
61·2	94 ¹
56·7	98
52·7	102 ¹
42·6	109 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62°.

b) Menge: Zimmtsäure 3·40 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	133
11·8	128
22·7	122·5
30·2	117·5
37·5	113·0 ¹
45·8	106 ¹
50·8	103·5
55·3	100 ¹

c) Menge: Azobenzol 3·00 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65
95·0	61
90·7	62 ¹
86·8	62 ¹
83·2	71 ¹
78·8	75 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62°.

Tabelle IV.

System: Azobenzol—Essigsäure.

a) Menge: Essigsäure 3·87 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	17
4·5	20
8·3	24 ¹
13·4	28
19·2	33·5
25·1	38·5
30·9	41·5
36·5	44 ¹
41·7	46·5
46·5	48 ¹
50·6	49

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16°.

b) Menge: Azobenzol 3·40 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65	71·0	55·5 ¹
95·2	63·5	66·9	54·0
90·0	61·5	60·9	53·0 ¹
84·6	59·5	56·7	52·0
79·8	58	52·5	51·0
74·6	56	48·7	49·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16°.

Tabelle V.

System Dichloressigsäure—Azobenzol.

a) Menge: Dichloressigsäure 7·7 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	+ 11
7·0	+ 4
16·4	— 5 ¹

b) Menge: Azobenzol 3·0 g. Zusatz von Dichloressigsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65·0
92·3	62
74·5	55 ¹
64·6	50

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 9°.c) Menge: Dichloressigsäure 5·9 g.
Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	11
5·4	4·5
10·7	2·5
19·4	+ 4·5
24·5	16
29·8	25
35·1	30·5
40·5	35·5
45·0	39
50·4	42

d) Menge: Azobenzol 3·35 g.
Zusatz von Dichloressigsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65
94·9	63
85·7	60·5
79·4	58
73·8	55
69·1	52·5
65·1	50
60·8	48·5
56·2	46

Tabelle VI.

System Azobenzol—Trichloressigsäure.

Menge: Trichloressigsäure 3·95 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	55·5
7·7	46
19·0	15
28·3	— 8
35·7	+ 13
42·7	28 ¹
48·6	36 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 10°.

b) Menge: Azobenzol 4·36 g. Zusatz von Trichloressigsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65
90·0	62
85·7	59
77·5	55 ¹
68·4	51
58·9	44 ¹
53·1	40
48·0	36 ¹

c) Menge: Azobenzol 2·50 g. Zusatz von Trichloressigsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
79·1	55·5
72·3	52
67·3	49 ¹
61·5	45

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei -- 10°.

Tabelle VII.

System Bernsteinsäure--Azobenzol.

a) Menge: Bernsteinsäure 2·76 g. Zusatz von Azobenzol.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
0·0	183	33·2	178
6·4	180	39·9	178 ¹
14·3	178	42·5	178 ¹
20·9	177 ¹	50·4	177
28·3	177 ¹	52·7	178 ¹

b) Menge: Azobenzol 2·97 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.	Gewichtsprozent Azobenzol	Temp. der prim. Krystall.
100·0	65	71·6	178
95·7	178	67·7	178 ¹
91·2	178	62·8	178
85·8	178	58·4	178 ¹
82·0	178 ¹	56·0	178 ¹
80·9	178	51·2	178 ¹
76·9	178 ¹		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.