

Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

XVII. Das Verhalten des Dekahydronaphthalins

Von

Georg Weißenberger, Richard Henke und Eugen Sperling

(Mit 5 Textfiguren)

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

Naphthalin vermag gegenüber einer Anzahl organischer Verbindungen ein Restfeld geltend zu machen. Diese Eigenschaft kommt auch dem Tetrahydronaphthalin zu, welche Verbindung einseitig hydriert ist. Es läßt sich zeigen, daß das Tetrahydronaphthalin ein Restfeld besitzt, das unter geeigneten Umständen zur Wirkung kommen kann. Der Sitz dieses Restfeldes ist vermutlich in dem unhydrierten Anteil des Naphthalinkerns zu suchen, wo noch Doppelbindungen erhalten sind, während der hydrierte Teil aliphatischen Charakter angenommen hat und daher einer Verbindungsbildung kaum mehr zugänglich ist. Um diese Anschauung zu prüfen, wurden Systeme mit Dekahydronaphthalin der Untersuchung unterworfen. Da in dieser Verbindung der gesamte Naphthalinkern hydriert erscheint und alle Doppelbindungen verschwunden sind, ist das Auftreten eines Restfeldes nicht mehr zu erwarten.

Die Bestimmungsmethoden wurden unverändert beibehalten, die Arbeitstemperatur war 20°. Das Dekahydronaphthalin wurde von der Riedel-A.-G. in Rodleben bei Roßlau (Anhalt) beigestellt.

Wir ermittelten zunächst den Dampfdruck des reinen Dekahydronaphthalins bei 20° und fanden ihn zu 0.6 mm Hg. Da in einem binären System der Partialdruck jeder der beiden Komponenten herabgedrückt ist, mußte der Dampfdruck des Dekahydronaphthalins in allen zu untersuchenden Systemen kleiner sein als obige Zahl und war daher gegenüber dem Dampfdruck der zweiten Komponente zu vernachlässigen.

Die Werte für den Dampfdruck der flüchtigen Komponente wurden der Literatur entnommen. Die Dampfdrucke von Isopropylalkohol und Essigsäureisopropylester sind in der Literatur nicht angegeben und mußten daher neu bestimmt werden. Wir erhielten im Bremer-Frowein'schen Differentialtensimeter bei 20° für Isopropylalkohol 41.2 mm Hg und für Essigsäureisopropylester 62.4 mm Hg.

Zur Berechnung der Dampfdruckkurven nach van Laar ist die Kenntnis der van der Waals'schen Konstanten notwendig, die für Dekahydronaphthalin neu bestimmt werden mußten. Zu diesem

Zweck wurden mit Hilfe eines doppelwandigen Pyknometers, dessen Mantelgefäß evakuiert war, die Dichten von Dekahydronaphthalin bei 20 und bei 30°, bezogen auf Wasser bei 4°, ermittelt. Wir erhielten für 20° 0·8865 und für 30° 0·8772. Daraus ergibt sich $a = 19·96$ Literatmosphären und $b = 0·1265$ l.

Für die Ermittlung der Mischungswärmen mußte die spezifische Wärme des Dekahydronaphthalins festgelegt werden. Wir benützten hierzu das Kalorimeter für Mischungswärmen und erhielten für die spezifische Wärme zwischen 20 und 50° den Wert 0·3879.

Die folgenden Tabellen enthalten nun die Ergebnisse der Messungen, wobei die einzelnen Zeichen die bereits früher angegebene Bedeutung haben.

Tabelle 1.

n-Hexan—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	P'_L	P'_R	P	Δ_L	Δ_R
0·25	32·1	30·1	31·3	-0·8	+1·2
0·40	50·3	48·2	49·4	-0·9	+1·2
0·50	62·2	60·2	60·9	-1·3	+0·7
0·60	73·8	72·3	72·3	-0·5	+1·0
0·75	90·6	90·3	90·3	-0·3	$\pm 0·0$
1·00	120·5	120·5	—	—	—

Tabelle 2.

Benzol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	P'_L	P'_R	P	Δ_L	Δ_R	n'	n
0·25	23·3	18·7	26·3	+3·0	+7·6	-1·58	-119·2
0·40	35·2	29·9	37·4	+2·2	+7·5	-2·19	-160·4
0·50	42·4	37·3	43·9	+1·5	+6·6	-2·41	-167·4
0·60	49·1	44·8	50·0	+0·9	+5·2	-2·45	-152·3
0·75	58·5	55·9	58·8	+0·3	+2·9	-2·11	-99·2
1·00	74·66	74·66	—	—	—	—	—

Tabelle 3.

Toluol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	P'_L	P'_R	P	Δ_L	Δ_R	n'	n
0·25	6·3	5·6	8·2	+0·1	+2·6	-0·78	-10·8
0·40	9·3	9·0	11·5	+2·2	+2·5	-1·06	-17·7
0·50	11·9	11·2	13·6	+1·7	+2·4	-1·15	-19·8
0·60	14·0	13·5	15·2	+1·2	+1·7	-1·14	-18·2
0·75	17·2	16·8	18·3	+1·1	+1·5	-0·95	-9·7
1·00	22·5	22·5	—	—	—	—	—

Tabelle 4.

Chloroform—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w'	w
0.25	51.9	40.1	40.0	-11.9	-0.1	-1.82	-14.1
0.40	78.2	64.1	63.2	-15.0	-0.9	-2.54	-22.3
0.50	93.7	80.2	80.3	-13.4	(+0.1)	-2.82	-24.1
0.60	107.8	96.2	96.2	-11.6	± 0.0	-2.89	-21.4
0.75	127.2	120.4	120.4	-6.8	± 0.0	-2.53	-12.4
1.00	160.47	160.47	—	—	—	—	—

Tabelle 5.

Tetrachlorkohlenstoff—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R
0.25	25.1	22.7	23.7	-1.4	+1.0
0.40	39.1	36.4	36.2	-2.9	(-0.2)
0.50	48.1	45.5	45.7	-2.4	+0.2
0.60	56.8	54.6	54.7	-2.1	+0.1
0.75	69.5	68.2	68.0	-1.5	(-0.2)
1.00	90.99	90.99	—	—	—

Tabelle 6.

Trichloräthylen—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	14.0	16.2	+2.2
0.40	22.4	24.1	+1.7
0.50	28.0	29.2	+1.2
0.60	33.6	33.9	+0.3
0.75	42.0	41.9	(-0.1)
1.00	56.0	—	—

Tabelle 7.

Schwefelkohlenstoff—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w'	w
0.25	135.5	74.8	88.7	-46.8	+13.9	-4.01	-141.6
0.40	193.5	119.2	136.3	-57.2	+17.1	-5.83	-221.1
0.50	222.4	149.0	166.5	-55.9	+17.5	-6.62	-233.3
0.60	243.8	178.8	192.6	-51.2	+13.8	-6.69	-208.4
0.75	264.3	224.3	230.9	-33.4	+6.6	-6.42	-143.8
1.00	298.0	298.0	—	—	—	—	—

Tabelle 8.

Methylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	P	Δ_L	Δ_R
0·25	(100·3)	20·0	—	—	—
0·40	(113·6)	38·4	—	—	—
0·50	(119·6)	48·0	—	—	—
0·60	(116·4)	57·6	—	—	—
0·75	(113·7)	72·0	—	—	—
0·95	95·8	91·2	92·5	- 3·3	+ 1·3
1·00	96·0	96·0	—	—	—

Tabelle 9.

Äthylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	P	Δ_L	Δ_R	w'	w
0·25	22·2	11·0	37·8	+ 15·6	+ 26·8	- 4·73	- 99·5
0·40	31·1	17·6	38·7	+ 7·6	+ 21·1	- 6·82	- 153·4
0·50	35·2	22·0	38·9	+ 3·7	+ 16·9	- 7·76	- 179·7
0·60	38·6	26·4	39·2	+ 0·6	+ 13·8	- 8·21	- 160·0
0·75	40·3	33·0	40·5	+ 0·2	+ 7·5	- 7·57	- 104·0
1·00	44·0	44·0	—	—	—	—	—

Tabelle 10.

Isopropylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_R	P	Δ_R
0·25	10·2	32·4	+ 22·4
0·40	16·4	35·8	+ 19·4
0·50	20·6	36·4	+ 15·8
0·60	24·8	36·6	+ 11·8
0·75	31·0	37·8	+ 7·8
1·00	41·2	—	—

Tabelle 11.

Isobutylalkohol—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_R	P	Δ_R
0·25	2·2	6·7	+ 4·5
0·40	3·4	7·9	+ 3·6
0·50	4·3	7·2	+ 2·9
0·60	5·2	7·0	+ 1·8
0·75	6·5	7·1	+ 0·6
1·00	8·6	—	—

Tabelle 12.

Äthyläther—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	P	Δ_L	Δ_R	w'	w
0·25	117·4	110·6	137·2	+ 19·8	+ 22·6	- 0·43	- 32·4
0·40	184·9	176·9	200·8	+ 15·9	+ 23·8	- 0·59	- 43·5
0·50	228·7	221·2	242·3	+ 13·6	+ 21·1	- 0·64	- 47·8
0·60	271·9	265·4	283·1	+ 11·2	+ 17·7	- 0·65	- 39·8
0·75	335·4	331·8	343·7	+ 8·3	+ 11·9	- 0·55	- 20·2
1·00	442·4	442·4	—	—	—	—	—

Tabelle 13.

Aceton—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w'	w
0.25	59.7	44.9	127.5	+ 68.7	+ 82.6	- 1.97	- 202.3
0.40	89.9	71.9	135.7	+ 45.8	+ 63.8	- 2.79	- 322.4
0.50	107.5	89.8	140.6	+ 33.1	+ 59.8	- 3.13	- 351.5
0.60	123.4	107.8	146.0	+ 22.6	+ 38.2	- 4.09	- 298.9
0.75	144.4	134.7	154.8	+ 10.4	+ 20.1	- 2.90	- 176.9
1.00	179.63	179.63	--	--	--	--	--

Tabelle 14.

Essigsäuremethylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w'	w
0.25	56.9	42.5	--	--	--	- 1.19	--
0.40	85.3	67.9	--	--	--	- 2.91	--
0.50	104.2	84.9	--	--	--	- 3.24	--
0.60	116.5	101.8	142.9	+ 26.4	+ 41.1	- 3.34	- 235.4
0.75	136.1	127.3	152.2	+ 16.1	+ 24.9	- 2.94	- 215.2
1.00	169.8	169.8	--	--	--	--	--

Tabelle 15.

Essigsäureäthylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_L	p'_R	p	Δ_L	Δ_R	w'	w
0.25	20.3	18.2	40.4	+ 20.1	+ 22.2	- 0.79	- 182.6
0.40	31.6	29.1	48.9	+ 17.1	+ 19.8	- 1.09	- 263.2
0.50	38.7	36.4	52.7	+ 14.0	+ 16.3	- 1.19	- 287.6
0.60	45.6	43.7	56.3	+ 10.7	+ 12.6	- 1.21	- 250.9
0.75	55.7	54.6	60.8	+ 5.1	+ 6.2	- 1.02	- 151.3
1.00	72.8	72.8	--	--	--	--	--

Tabelle 16.

Essigsäureisopropylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_R	v	Δ_R
0.25	15.6	33.6	+ 18.0
0.40	25.0	40.6	+ 15.6
0.50	31.2	44.2	+ 13.0
0.60	37.4	48.0	+ 10.6
0.75	46.8	52.8	+ 6.0
1.00	62.4	--	--

Tabelle 17.

Essigsäureisobutylester—Dekahydronaphthalin.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	3.5	7.4	+ 3.9
0.40	5.6	8.9	+ 2.3
0.50	7.1	9.8	+ 2.7
0.60	8.5	10.5	+ 2.0
0.75	10.6	11.5	+ 0.9
1.00	14.1	--	--

Aus den Tabellen geht hervor, daß das Dekahydronaphthalin tatsächlich kein oder höchstens nur mehr ein ganz schwaches Restfeld besitzt. Tabelle 1 gibt das Verhalten des Dekahydronaphthalins gegenüber einem aliphatischen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe mit gerader Kette wieder. Die Raoult-van't Hoff'sche und van Laar'sche Kurve für dieses System liegen eng beieinander, da das *n*-Hexan keine Assoziation aufweist. Der Dampfdruck des *n*-Hexans über Dekahydronaphthalin ist nun, verglichen mit der Raoult-van't Hoff'schen Linie, schwach positiv, jedoch gegenüber der van Laar'schen Kurve schwach negativ. Dieser Verlauf ist offenbar so zu deuten, daß das Verhalten der beiden Komponenten gegeneinander normal ist.

Tabelle 2 und 3 zeigen Systeme mit aromatischen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe. Beide Systeme sind positiv, sowohl gegen die Raoult-van't Hoff'sche als auch gegen die van Laar'sche Kurve, das Dekahydronaphthalin betätigt daher gegenüber den aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Restfeld. Entsprechend dem Verlauf der Dampfdruckkurven ergibt sich die Mischungswärme negativ. Die nach van Laar unter der Annahme monomerer Konstitution berechneten Werte sind zwar negativ, aber klein, während die Messung eine nicht unbedeutliche Wärmeabsorption anzeigt. Diese Erscheinung ist auf die Dissoziation vorher assoziiert gewesener Molekülkomplexe zurückzuführen. An den Kurven der Mischungswärme fällt die vollkommene Symmetrie auf. Sie besitzen ein Maximum bei $1-x = 0.5$, beim Molverhältnis 1:1 wird also die größte Anzahl von Komplexen zerlegt.

Das System Chloroform—Dekahydronaphthalin ist sowohl gegen die Raoult-van't Hoff'sche als auch gegen die van Laar'sche Kurve negativ. Die Mischungswärme ist zwar auch negativ, aber nur wenig mehr als die Rechnung nach van Laar ergibt. Das Verhalten kann so gedeutet werden, daß das Dekahydronaphthalin dem Chloroform gegenüber noch ein ganz schwaches Restfeld betätigt, welches in der Wärmetönung deshalb nicht zum Ausdruck kommt, weil die Dissoziation der assoziierten Moleküle zu viel Wärme absorbiert. Wie wir früher gezeigt haben, spricht Tetrahydronaphthalin noch recht kräftig gegen Chloroform an, die Wirkungen des Restfeldes nehmen also vom Tetrahydronaphthalin zum Dekahydronaphthalin ab.

Das nächsthöhere Chlorierungsprodukt des Methans, der Tetrachlorkohlenstoff, gibt mit Dekahydronaphthalin eine Dampfdruckkurve, die gegen Raoult-van't Hoff positiv, gegen van Laar negativ ist. Alle drei Kurven liegen sehr nahe beieinander. Hier ist keine Betätigung eines Restfeldes anzunehmen.

Ersetzt man die Chloratome durch Schwefel, so gelangt man zum System Schwefelkohlenstoff—Dekahydronaphthalin. Auch dieses System ist positiv gegen die Formel von Raoult-van't Hoff und negativ gegenüber der van Laar'schen Gleichung. Die Wärmetönung ist negativ und zeigt eine erhebliche Absorption an, da der Schwefelkohlenstoff stark assoziiert ist. Dies dürfte auch einer der

Gründe sein, warum die mit den van der Waals'schen Konstanten berechnete Dampfdruckformel unsicher ist und wir messen daher der Bezugnahme auf die Raoult-van't Hoff'sche Formel die größere Bedeutung bei. Demzufolge ist im System Schwefelkohlenstoff—Dekahydronaphthalin keine Restfeldbetätigung anzunehmen.

Wir kommen nun zu den Systemen der Alkohole, welche in den Tabellen 8 bis 11 wiedergegeben sind. Beim System Methylalkohol—Dekahydronaphthalin fällt zunächst auf, daß sich die beiden Stoffe nur sehr beschränkt mischen. In dem in Frage kommenden Gebiet ist wieder der Dampfdruck zwischen den beiden theoretischen Werten gelegen. Wir möchten aber mit Rücksicht darauf, daß der Methylalkohol stark assoziiert ist, dieser Erscheinung keine Bedeutung beilegen. Die übrigen Alkohole geben sämtlich positive Kurven, wir dürfen daher schließen, daß Dekahydronaphthalin gegen gesättigte aliphatische Alkohole mit gerader oder verzweigter Kette kein Restfeld betätigt.

Tabelle 12 zeigt das Verhalten des Äthyläthers. Diese Substanz ist nicht assoziiert, die Kurven liegen daher nahe beieinander. Das System ist positiv gegen beide Vergleichskurven, die Mischungswärme ist negativ. Die Wärmeabsorption ist im Zusammenhang mit der Tatsache, daß Äther monomer ist, nur gering. Wieder fällt die vollkommene Symmetrie der Kurve der Mischungswärme auf, deren Maximum bei Molbruch 0·5 liegt.

In Tabelle 13 ist das System Aceton—Dekahydronaphthalin dargestellt. Es fällt dadurch auf, daß der gemessene Dampfdruck weit höher ist als die Theorie voraussehen läßt. Entsprechend ist die Mischungswärme negativ und die absoluten Werte sind groß. Die Ursache ist in der Assoziation des Acetons zu suchen, welche sich einerseits dampfdruckerhöhend, andererseits wärmeabsorbierend äußert. Während das Maximum der Dampfdruckerhöhung bei etwa 0·25 liegt, zeigt die Kurve der Mischungswärme einen vollkommen symmetrischen Verlauf und besitzt ein Minimum bei Molbruch 0·5.

Das Verhalten der Fettsäureester gegenüber Dekahydronaphthalin ist in den Tabellen 14 bis 17 dargestellt. In Analogie zum Methylalkohol ist der Essigsäuremethylester wieder nur beschränkt mit Dekahydronaphthalin mischbar. In dem Gebiet, welches der Untersuchung zugänglich ist, zeigt dieser Ester ebenso wie alle höheren Homologen eine positive Dampfdruckkurve und negative Mischungswärme. Es wird also im binären System mit Dekahydronaphthalin gegenüber den Estern kein Restfeld betätigt.

Wenn wir die Ergebnisse der vorstehend angeführten Messungen überblicken, kommen wir zu dem Schluß, daß durch die Aufhebung aller Doppelbindungen im Naphthalin das Restfeld dieses Körpers fast vollständig zum Verschwinden gebracht wird. Bloß gegenüber dem Chloroform bleibt noch eine geringe Affinitätsäußerung bestehen, die jedoch kaum meßbar ist. Die gebildete Verbindung ist unter den Versuchsbedingungen schon bei Molbruch 0·4 zu 99·43% dissoziiert. Den negativen Abweichungen bei von der

van Laar'schen Kurve, nach denen auch in anderen Systemen noch schwache Restfeldäußerungen vorhanden wären, wollen wir keine Bedeutung beilegen, da gegen die Heranziehung der van Laar'schen Kurve in diesen Fällen Bedenken bestehen, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen.

Um zu prüfen, ob die negativen Abweichungen gegen die van Laar'sche Kurve den Äußerungen eines Restfeldes zuzuschreiben sind oder nicht, haben wir ternäre Systeme der Untersuchung unterworfen, als deren dritte Komponente eine Substanz gewählt war, die mit dem flüchtigen Stoff, der Gegenkomponente des Dekahydronaphthalins, ihrerseits eine Molekülverbindung eingeht. Wenn nun Dekahydronaphthalin ein Restfeld geltend macht, so muß es die Verbindungsbildung der anderen beiden Komponenten stören. Im anderen Fall wird es bloß als neutrales Verdünnungsmittel in Erscheinung treten.

Tabelle 18.

Methylalkohol—Phenol.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	24.0	11.1	— 12.9
0.40	38.4	21.4	— 17.0
0.50	48.0	31.7	— 16.3
0.60	57.6	44.2	— 13.4
0.75	72.0	63.6	— 8.4
1.00	96.0	—	—

Tabelle 19.

Äthylalkohol—Phenol.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	11.0	4.4	— 6.6
0.40	17.6	9.8	— 7.8
0.50	22.0	14.7	— 7.3
0.60	26.4	20.9	— 5.5
0.75	33.0	29.9	— 3.1
1.00	44.0	—	—

Tabelle 20.

Isopropylalkohol—Phenol.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	10.2	1.8	— 8.4
0.40	16.4	6.2	— 10.2
0.50	20.6	10.6	— 10.0
0.60	24.8	16.2	— 8.6
0.75	31.0	26.0	— 5.0
1.00	41.2	—	—

Tabelle 21.

Isobutylalkohol—Phenol.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	2.2	0.5	— 1.7
0.40	3.4	1.6	— 1.8
0.50	4.3	2.6	— 1.7
0.60	5.2	3.6	— 1.6
0.75	6.5	5.4	— 1.1
1.00	8.6	—	—

Tabelle 22.

Aceton—Phenol.

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0.25	44.9	6.1	— 38.8
0.40	71.9	20.7	— 51.2
0.50	89.8	39.4	— 50.4
0.60	107.8	65.9	— 41.9
0.75	134.7	107.9	— 26.8
1.00	179.63	—	—

Zur Durchführung der Untersuchung mußten die Grenzwerte, d. h. das binäre System der beiden anderen Komponenten für die Arbeitstemperatur von 20° neu bestimmt werden, da nur Messungsergebnisse bei tieferen Temperaturen vorlagen. Es folgen daher zunächst einige binären Systeme.

Die Tabellen 23 bis 27 betreffen die ternären Systeme. Im Kopf jeder Tabelle sind zunächst die drei Komponenten angegeben, welche das System zusammensetzen. Tieferstehend sind jene beiden Komponenten genannt, deren Verhältnis bei der Versuchsreihe, welche in der zugehörigen Zahlenfolge wiedergegeben ist, konstant gehalten wurde. Das gegenseitige Verhältnis dieser Komponenten ist in Molen ausgedrückt.

Tabelle 23.

Methylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

1—x	Dekahydronaphthalin—Phenol = 1 : 2				1 : 3	
	p'_R	p	Δ_R	p	Δ_R	
0·25	24·0	17·7	— 6·3	15·6	— 8·4	
0·40	38·4	31·7	— 6·7	31·1	— 7·3	
0·50	48·0	43·7	— 4·3	42·4	— 5·6	
0·60	57·6	54·4	— 3·2	53·9	— 3·7	
0·75	72·0	—	—	70·1	— 1·9	
1·00	96·0	—	—	—	—	

Wie schon früher bemerkt, ist Methylalkohol mit Dekahydronaphthalin nicht mischbar. Der Alkohol nimmt bloß 5% des Kohlenwasserstoffs auf. Dieser Umstand macht sich auch im ternären System mit Phenol geltend. Geringe Zusätze von Phenol zum Dekahydronaphthalin haben nur wenig Wirkung. Selbst wenn das Verhältnis von Dekahydronaphthalin zu Phenol schon 1:2 beträgt, tritt noch bei Molbruch 0·6 Entmischung ein. Erst beim Verhältnis 1:3 ist das Entmischungsgebiet verschwunden. Im Gegensatz dazu weist das System, welches an Stelle von Methylalkohol den Äthylalkohol enthält, keine Entmischungsstelle auf.

Man erkennt deutlich sowohl aus Tabelle 24 wie aus Tabelle 23 das regelmäßige Ansteigen des Dampfdrucks bei abnehmender Menge des Phenols. Beim System mit Äthylalkohol ist das Gleichgewicht zwischen Dampfdruckerniedrigung wegen Bildung der Molekülverbindung und Dampfdruckerhöhung wegen Dissoziation der assoziierten Molekülkomplexe beim Verhältnis Dekahydronaphthalin zu Phenol = 1:1 erreicht. Alle Systeme mit weniger Phenol sind positiv, alle Systeme mit mehr Phenol negativ.

Ähnlich wie beim Äthylalkohol liegt auch beim Isopropylalkohol die Dampfdruckkurve desjenigen Systems, in welchem das Verhältnis von Dekahydronaphthalin zu Phenol = 1:1 ist, nahe

Tabelle 24.
Äthylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

Dekahydronaphthalin : Phenol = 1 : 3		1 : 2		1 : 1		2 : 1		3 : 1	
1-x	p'_R	P	ΔR						
0.25	11.0	6.2	-4.8	7.8	-3.2	11.2	+0.2	16.8	+5.8
0.40	17.6	12.5	-5.1	13.8	-3.8	17.7	+0.1	25.0	+7.4
0.50	22.0	18.3	-3.7	19.1	-2.9	22.3	+0.3	29.2	+7.2
0.60	26.4	23.0	-3.4	24.1	-2.3	26.4	± 0.0	32.3	+5.9
0.75	33.0	30.2	-2.8	30.8	-2.2	32.9	(-0.1)	35.4	+2.4
1.00	44.0								

Tabelle 27.
Aceton—Dekahydronaphthalin—Phenol.

Dekahydronaphthalin : Phenol = 1 : 3		1 : 2		1 : 1		2 : 1		3 : 1	
1-x	p'_R	P	ΔR						
0.25	44.9	10.2	-34.7	11.7	-32.2	19.6	-25.3	29.9	-15.0
0.40	71.9	28.8	-43.1	34.1	-37.8	48.5	-23.4	58.2	-13.7
0.50	89.8	51.5	-38.3	56.9	-32.9	70.0	-19.8	79.8	-10.0
0.60	107.8	74.5	-33.3	80.1	-27.7	91.3	-16.5	99.7	-8.1
0.75	134.7	111.9	-22.8	115.1	-19.6	124.3	-10.4	129.2	-5.5
1.00	179.63							136.7	+2.0

der theoretischen Linie. Systeme mit mehr Phenol fallen darunter, mit mehr Dekahydronaphthalin darüber. Eine Entmischung tritt nicht auf.

Tabelle 25.

Isopropylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

1-x	Dekahydronaphthalin : Phenol 1 : 2			1 : 1		2 : 1	
	P'_R	P	Δ_R	P	Δ_R	P	Δ_R
0.25	10.2	7.0	-3.2	11.0	+0.8	13.8	+3.6
0.40	16.4	12.8	-3.6	16.8	+0.4	19.4	+3.0
0.50	20.6	17.8	-2.8	20.8	+0.2	23.0	+2.4
0.60	24.8	22.8	-2.0	25.0	+0.2	26.8	+2.0
0.75	31.0	30.6	-0.4	31.2	+0.2	32.4	+1.4
1.00	41.2	---	---	---	---	---	---

Tabelle 26.

Isobutylalkohol—Dekahydronaphthalin—Phenol.

1-x	Dekahydronaphthalin : Phenol = 1 : 2			1 : 1		2 : 1	
	P'_R	P	Δ_R	P	Δ_R	P	Δ_R
0.25	2.2	1.4	-0.8	1.7	-0.5	2.5	+0.3
0.40	3.4	2.2	-1.2	3.1	-0.3	3.8	+0.4
0.50	4.3	3.2	-1.1	4.1	-0.2	4.9	+0.5
0.60	5.2	4.3	-0.9	4.9	-0.3	5.4	+0.2
0.75	6.5	5.6	-0.9	6.2	-0.3	6.9	+0.4
1.00	8.6	---	---	---	---	---	---

Qualitativ sind die Verhältnisse auch bei den Systemen mit Isobutylalkohol erhalten geblieben, doch werden die Dampfdrucke bei 20° schon so gering, daß sie nur mehr schwierig zu messen

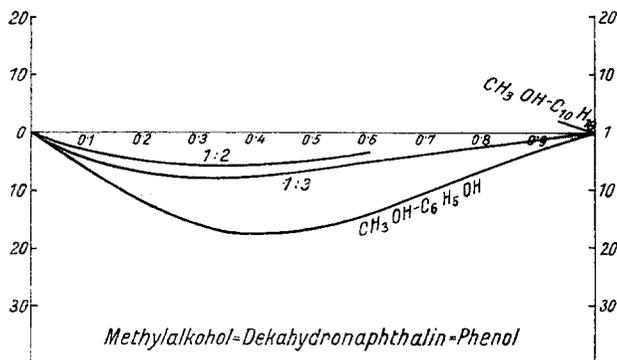


Fig. 1.

sind und die Unterschiede von Versuchsfehler beeinflusst erscheinen. Trotzdem erkennt man noch immer die gleichen Regelmäßigkeiten wie bei den andern Alkoholen. Isobutylalkohol zeigt keine Entmischung.

Die allgemeine Lage der Dampfdruckkurven bei den Systemen mit Aceton entspricht dem bereits früher festgestellten Verhalten dieses Ketons. Da er gegenüber Phenol ein kräftiges Restfeld geltend

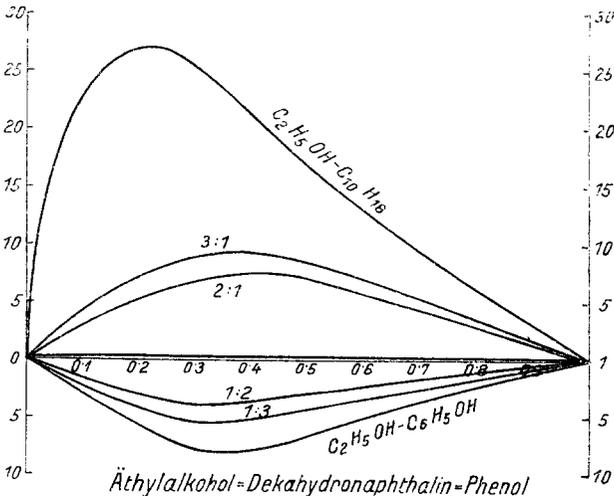


Fig. 2.

macht, wird erst diejenige Kurve positiv, die einem Verhältnis von Dekahydronaphthalin zu Phenol = 3:1 entspricht, während alle andern Kurven negativ sind.

Einen Überblick über alle ternären Systeme geben die Figuren 1 bis 5, welche die Differenzkurven samt den Grenzwerten darstellen.

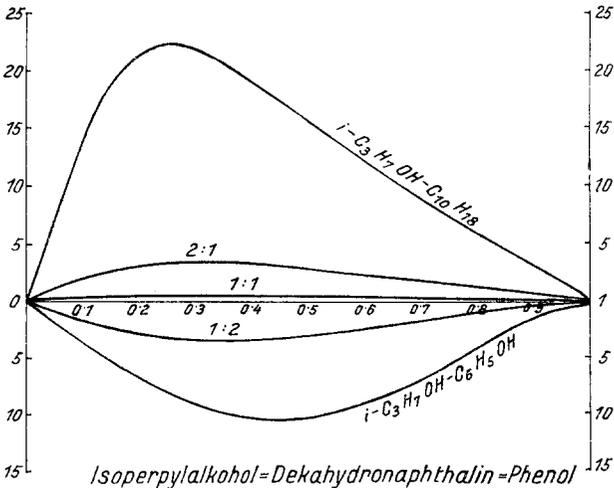


Fig. 3.

Man kann aus den Kurven keine Andeutung dafür entnehmen, daß das Dekahydronaphthalin seinerseits ein Restfeld gegenüber den flüchtigen Komponenten geltend macht. Wenn dies der Fall wäre,

müßten die Minima der Kurven nach höheren Molbrüchen zu verschoben sein, da der Typus der eventuell vorhandenen Molekülverbindung nur 1:1 sein könnte. Die Bilder zeigen aber deutlich, daß die Minima in allen Systemen langsam mit steigendem Dekahydronaphthalin Gehalt nach kleineren Molbrüchen wandern und bei den positiven Kurven sich in Maxima fortsetzen, die etwa bei Molbruch 0·25 liegen. Es verschiebt sich also das Minimum jeder Grenzkurve von 0·33 zu einem Maximum bei 0·25. Dieses Verhalten entspricht durchaus den Erscheinungen, welche zu erwarten sind, wenn Dekahydronaphthalin nur ein neutrales Verdünnungsmittel darstellt. Wir müssen also annehmen, daß Dekahydronaphthalin gegen sauerstoffhaltige organische Stoffe der untersuchten

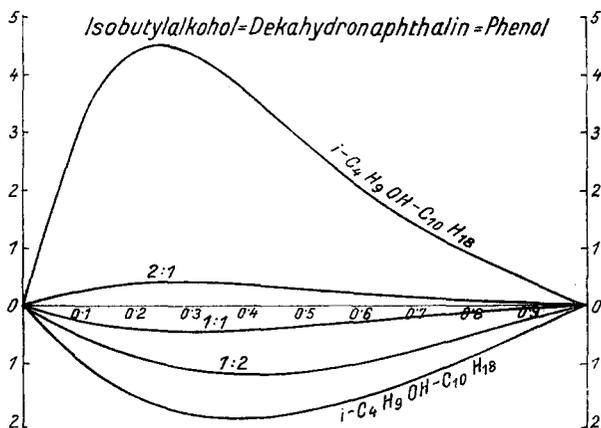


Fig. 4.

Art kein Restfeld betätigt und daß daher die Bezugnahme auf die Raoult-van't Hoff'sche Formel für unsere Zwecke richtigere Ergebnisse liefert als die Zugrundelegung der van Laar'schen Kurve.

Wir haben im Laufe unserer Untersuchungen die van Laar'sche Kurve für eine große Anzahl von Systemen berechnet und dabei gefunden, daß sie im allgemeinen recht wenig von der Raoult-van't Hoff'schen Linie abweicht. Es kommen aber Fälle vor, wo diese Abweichungen groß werden und dann zeigt sich, daß die nach van Laar gerechnete Kurve einen unmöglichen Verlauf nimmt. Dies gilt insbesondere für die Systeme mit Methylalkohol. Auch das System Methylalkohol—Dekahydronaphthalin (Tabelle 8) läßt Werte für p'_L erkennen, die über dem Dampfdruck des reinen Methylalkohols liegen und daher nicht zutreffen können. In der Tabelle sind diese Werte eingeklammert.

Um die Erscheinung näher zu verfolgen, haben wir zehn weitere Systeme mit Methylalkohol nach van Laar berechnet, und zwar:

Methylalkohol—Benzol.

» — *n*-Hexan.

» — Essigsäuremethylester.

» — Essigsäureäthylester.

» — Chloroform.

Methylalkohol—Schwefelkohlenstoff.

» — Äthyläther.

» — Aceton.

» — Tetrachlorkohlenstoff.

» — Äthylalkohol.

Wir wollen auf die Wiedergabe der umfangreichen Zahlenreihen verzichten und uns nur auf die Mitteilung beschränken, daß

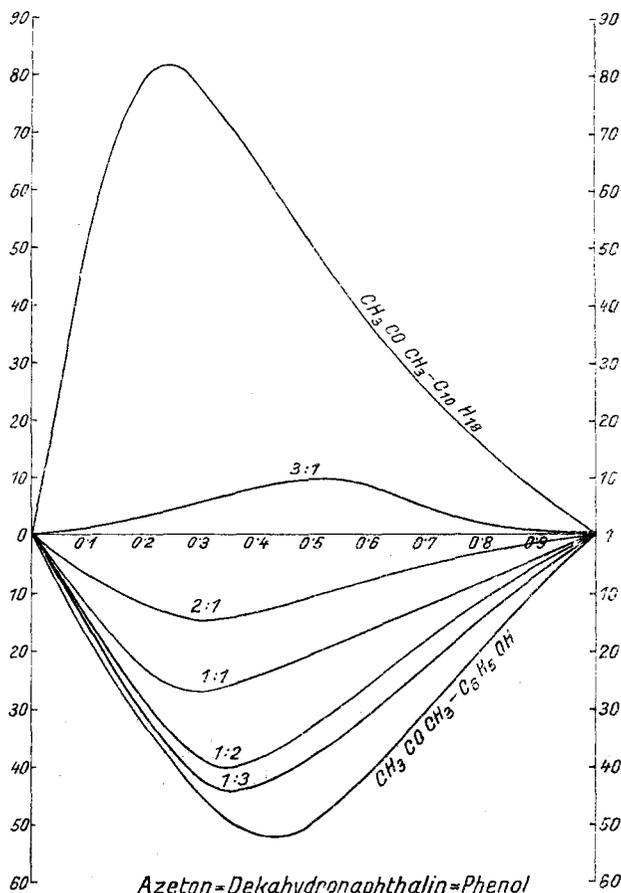


Fig. 5.

die Resultate offensichtlich unzutreffend sind. Eine der Hauptursachen ist zweifellos die Assoziation des Methylalkohols, doch dürfte dies nicht der alleinige Grund sein. Zur Klärung der Frage müssen noch weitere Untersuchungen angestellt werden. Jedenfalls lehren aber die Erfahrungen, daß man die van Laar'sche Kurve nicht in allen Fällen als Bezugskurve verwenden kann und insbesondere dann nicht, wenn sie von der Raoult-van't Hoff'schen erheblich abweicht. In allen anderen Fällen ist aber der Unterschied zwischen den beiden Kurven so gering, daß er für experimentelle Arbeiten kaum in Frage kommt. Man kann daher aus einer

Bezugnahme auf die van Laar'sche Kurve praktisch keinen Vorteil ziehen und es zeigt sich, daß die einfache Formel von Raoult-van't Hoff, die bis jetzt noch in keinem Fall zu einem mit dem Experiment unvereinbarlichen Resultat geführt hat, vollkommen genügt und sicherer ist.

Überblicken wir nun auf Grund dieser Überlegungen die Resultate unserer Messungen an den Systemen mit Dekahydronaphthalin, so ergibt sich, daß dieser Körper nur mit Chloroform noch Anzeichen der Bildung einer Molekülverbindung gibt. Die Affinität ist aber überaus gering, da die Verbindung, soweit die schon nahe an der Versuchsfehlergrenze liegenden und daher unsicheren Messungen zeigen, mindestens zu $99\frac{1}{2}\%$ dissoziiert ist. Dieses Restfeld steht im Einklang mit dem beim Tetrahydronaphthalin gefundenen, beträchtlich stärkeren Restfeld. Bei Molbruch 0·5 weist die Verbindung Tetrahydronaphthalin—Chloroform eine Dissoziation von $87\cdot8\%$ auf.

Das von uns festgestellte allgemeine Verhalten des Dekahydronaphthalins stimmt mit der Angabe von Leroux¹ überein, nach welcher es nicht gelungen ist, eine Molekülverbindung zwischen Dekahydronaphthalin und dem sonst sehr reaktionsfähigen 1,2,4,6-Trinitrophenol aufzufinden.

¹ C. r. 139, 674 (1904).