

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,¹ gibt es mit Naphthalin auf Grund des Zustandsdiagrammes ein einfaches Eutektikum.²

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

Es schien nun von allgemeinem Interesse, die Verbindungs-fähigkeit 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 α - und β -Naphthol, *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dimitrophenol, 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.

¹ Schmidt, Ber. 5, 1106, 1872.

² Levi, daselbst, 19, 1625, 1886.

³ 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% ₀	Azobenzol
β-Naphthol	51	82	
Hydrochinon	55	1	
Resorzin	57·2	80	
<i>o</i> -Nitrophenol	29	40	
<i>m</i> -Nitrophenol	58	76	
α-Naphthol	48	66·5	
Brenzkatechin	60	87·5	
Pyrogallol	65	» ~100	
1, 2, 4-Dinitrophenol	54	72	
Pikrinsäure	56	67·5	

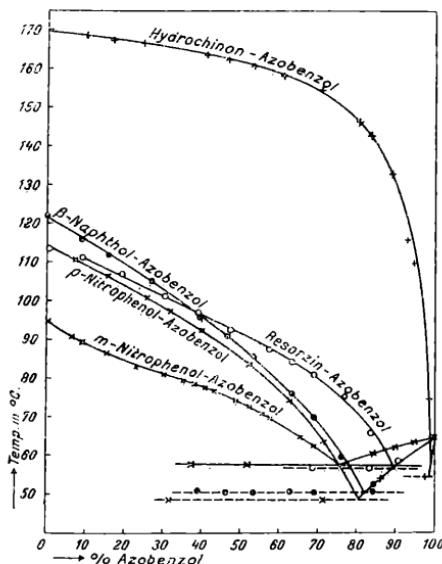


Fig. 1.

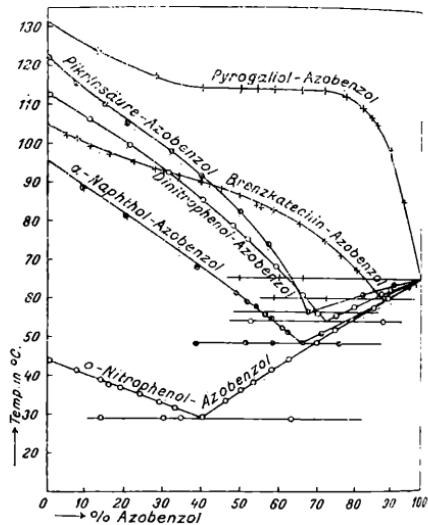


Fig. 2.

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-α-Naphthol.

a) Menge: α-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 α -Naphtol.

Gewichtsprozent Azobenzol	100·0	89·6	83·0	76·6	70·9
Temperatur der primären Krystallisation...	65	60	57	53	50·51
Gewichtsprozent Azobenzol	66·0	61·3	56·5	51·5	
Temperatur der primären Krystallisation...	48·51	52	56	591	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48·5°

c) Menge: Azobenzol 3·10 g. Zusatz von α -Naphhol.

Gewichtsprozent Azobenzol	81·6	75·7	62·1	58·4	54·3	49·2
Temperatur der primären Krystallisation.	56	521	51·0		58	61

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48°

Tabelle II.

Azobenzol- β -Naphthol.

(Mitbearbeitet von Weber.)

a) Menge: Azobenzol 2·11 g. Zusatz von β -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: β -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

1 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	601	67·5	71
Gewichtsprozent Azobenzol	71·6	65·44	58·9	53·74	49·2
Temperatur der primären Krystallisation	75 ²	79	83 ²	84·5	86 ²

2 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

1 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.

(Mitbearbeitet 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 ¹	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

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·2°.

Tabelle V.

Azobenzol-Hydrochinon.

(Mitbearbeitet 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	88·9	80·3	70·1
Temp. der primären Krystallisation	71 ¹	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	

¹ 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	66·2
Temp. der primären Krystallisation	132	123	117	114	114 ¹	114 ¹	

¹ 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 ¹	107	112		114
Gewichtsprozent Azobenzol		65·11	59·8	54·6	49·5	
Temperatur der primären Krystallisation	114 ¹	114 ¹	114 ¹	114		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

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

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.

(Mitbearbeitet 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	64·1	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	98·1	93

1 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 .. .	79·1	77·1	75·1	73·1	72

1 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	58·1	65·5	71·2	73·5

1 Eutektische Krystallisation.

2 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

1 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 ¹	33	29 ²	33	36

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 29°

² 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 ¹	42 ¹	38	36 ¹	33 ¹

¹ 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 ¹	55·5 ¹
Gewichtsprozent Azobenzol	70·7	65·2	59·5	52·7	48·4	
Temp. der primären Krystallisation...	56 ¹	61 ¹	68 ¹	75 ¹	78 ¹	

¹ 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 ¹	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 ¹	105 ¹	98	91 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 56°.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [133_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kremann Robert, Zechner Karl, Weber Gustav

Artikel/Article: [Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten
binärer Lösungsgleichgewichte. XLVI. Mitteilung. Die binären Systeme von
Azobenzol mit Phenolen. 305-310](#)