

# Über die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Harnstoff und den drei isomeren Kresolen

von

**R. Kremann.**

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit O. Rodinis unter anderem über das Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und Phenol berichtet.<sup>1</sup>

Aus dem Verlauf der Schmelzkurve dieser beiden Stoffe konnte in Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben der Schluß gezogen werden, daß 1 Molekül Harnstoff mit 2 Molekülen Phenol zu einer Verbindung zusammentreten. Gelegentlich der Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte<sup>2</sup> war beabsichtigt, die Gleichgewichtsverhältnisse beim Zusammentreten von Harnstoff mit drei isomeren Kresolen zu untersuchen.

Bei der Aufnahme des Erstarrungsdiagrammes wechselnder Mischungen von Harnstoff und dem ersten der zu untersuchenden Kresole, dem *p*-Kresol, ergab sich ein eigenartiges Verhalten.

Die Versuchsergebnisse, die nach der bekannten, von mir öfter beschriebenen Methode erhalten worden waren, gibt die

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 138 (1906); vergl. auch Eckenroth, Jahresber. f. Chemie, 1886, p. 548.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 1271 (1904); 26, 125 (1906).

nachfolgende Tabelle 1 wieder. Die Versuchsergebnisse sind durch folgendes Diagramm veranschaulicht.

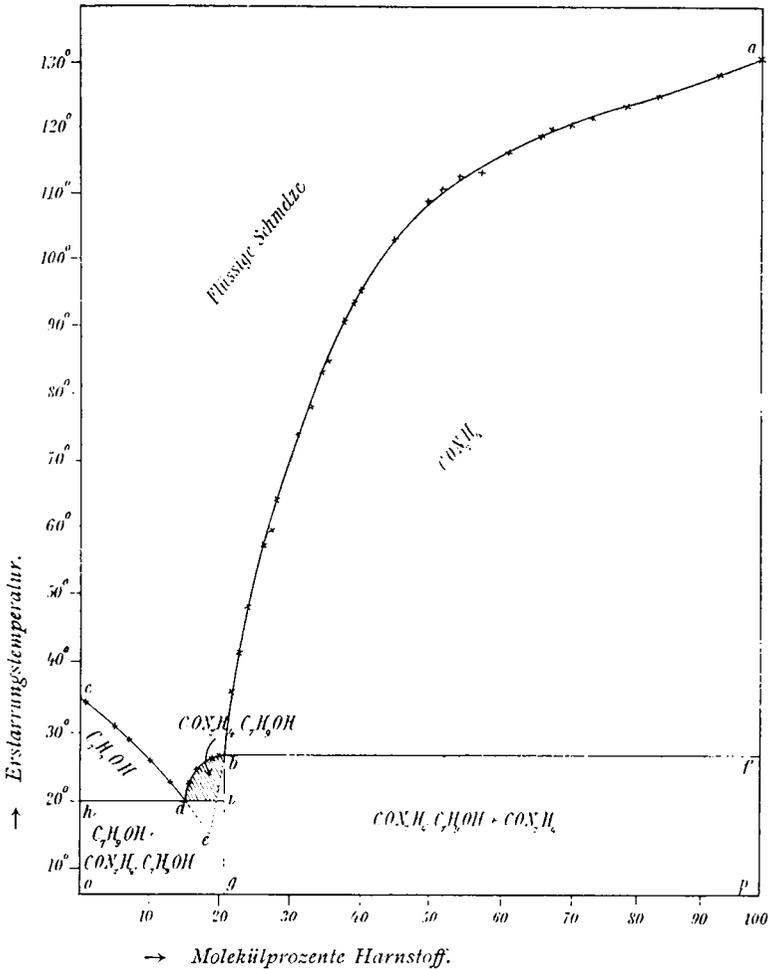


Fig. 1. Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *p*-Kresol.

Das Schmelzdiagramm stellte zunächst zwei sich scheinbar schneidende Gerade *ab* und *cd*, die Löslichkeitslinien von Kresol in Harnstoff, beziehungsweise von Harnstoff in Kresol, dar.

Bei entsprechender Extrapolation würden sich die Linien im eutektischen Punkte *e* schneiden. Wir würden also zum

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *p*-Kresol.

a) Menge Harnstoff: 10·00 g.

Zusatz von <i>p</i> -Kresol	Gewichts- prozente Harnstoff	Molekülprozente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	131·5
1·55	86·6	92·4	127·5
4·96	66·9	78·4	122·0
7·42	57·4	70·8	119·0
8·75	53·3	67·2	117·8
10·97	47·7	62·0	115·0

b) Menge Harnstoff: 3·19 g.

Zusatz von <i>p</i> -Kresol	Gewichts- prozente Harnstoff	Molekülprozente Harnstoff	Schmelzpunkt
4·81	39·9	54·4	111·0
5·33	37·4	51·8	109·5
6·55	28·0	41·1	95·5
10·05	24·2	36·4	85·0
12·06	20·9	32·1	74·0
13·85	18·8	29·3	64·0
15·37	17·2	27·1	57·0
17·12	15·7	25·1	48·0
18·64	14·6	23·6	41·0

c) Menge *p*-Kresol: 9·00 g.

Zusatz von Harnstoff	Gewichts- prozente Harnstoff	Molekülprozente Harnstoff	Schmelzpunkt
2·85	24·0	36·0	83·0
3·17	26·0	38·8	90·0
3·35	27·1	40·3	93·5
4·20	31·8	45·6	103·0
5·06	36·0	50·2	108·0

*d) Menge p-Kresol: 4·70 g.*

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
3·45	42·3	56·9	112·0
4·42	48·5	62·9	115·5
5·64	54·6	68·3	119·0
7·39	61·1	73·9	120·5
11·87	71·7	83·9	124·0

*e) Menge p-Kresol: 10·00 g.*

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	34·5
0·31	3·0	5·3	31·0
0·45	4·3	7·5	28·0
0·67	6·3	10·8	25·5
0·92	8·4	14·1	22·5
1·20	10·7	18·1	24·0
1·37	12·1	20·2	25·3
1·69	14·5	23·1	36·0
2·23	18·2	28·5	59·5
2·85	22·2	33·9	78·0

*f) Menge Harnstoff: 12·40 g.*

Zusatz von p-Kresol	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
8·43	12·8	20·9	25·5
8·97	12·1	19·9	25·0
10·05	11·0	18·2	24·0
11·06	10·1	16·8	22·0

Schlusse geführt, daß diese beiden Stoffe zu keinerlei Verbindung zusammentreten. War dieses Resultat infolge der Analogie mit den Untersuchungen über das System Phenol-Harnstoff höchst verwunderlich, so machte die Tatsache, daß ein Punkt der Tabelle 1e stark außer der Linie *ab* fiel, eine nähere Bestimmung der Erstarrungspunkte in der Nähe des eutektischen Punktes wünschenswert. Die in Tabelle 1f mitgeteilten Versuchsdaten gestatteten nun, das Diagramm in der Weise zu vervollständigen, daß die Löslichkeitslinie *db*, die die Löslichkeitslinie irgend einer Verbindung zwischen *p*-Kresol und Harnstoff darstellen, nun realisiert werden konnte.

Im Diagramm konnten nun die Existenzfelder der flüssigen sowie der verschiedenen festen Phasen erkenntlich gemacht werden. Das Feld *abf* ist das Existenzfeld festen Harnstoffs.

Längs der Linie *ab* scheidet sich reiner Harnstoff ab. Eine Mischung von der Zusammensetzung von 30 Molekülprozenten Harnstoff und 70 Molekülprozenten *p*-Phenol wurde partiell kristallisieren gelassen, von der Mutterlauge abgesaugt, die Kristalle mit Alkohol gewaschen und analysiert.

0·1835 g Substanzen gab 75·62  $cm^3$  N bei 18° und 736 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für Harnstoff $C_2H_4N_2O$	Gefunden
N .....	46·7	46·5

Längs der Linie *db* scheidet sich eine Verbindung zwischen *p*-Kresol und Harnstoff ab. Um ihre Zusammensetzung festzustellen, wurde eine Mischung von 18 Molekülprozenten Harnstoff und 82 Molekülprozenten *p*-Kresol partiell kristallisieren gelassen und die Kristalle von der Mutterlauge abgesaugt. Eine weitere Reinigung war nicht möglich, nachdem die Kristalle, sobald die Mutterlauge entfernt ist, in reinen Harnstoff und eine harnstoffärmere Schmelze sich umsetzen. Unter 20° ist diese Mischung fest. Es wurde nun ebensoviel zur Kristallisation gebracht, als für eine Analyse nötig war und die gesammten Kristalle analysiert, um über die Zusammensetzung Aufschluß zu erhalten.

0·2625 g Substanz gaben 35·00  $cm^3$  N bei 17° und 730 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		
	2 Mol Kresol +1 Mol Harnstoff	1 Mol Kresol +1 Mol Harnstoff	Gefunden
N .....	10·1	16·6	15·1

Wenn auch die Übereinstimmung mit der Theorie keine sonst übliche ist, was auf die Schwierigkeit, mit der solche Verbindungen aus dem Schmelzfluß zu erhalten sind, und die Unzulässigkeit des »Umkristallisierens« in diesem Falle zurückzuführen ist, so ist ohneweiters ersichtlich, daß die Verbindung nicht, wie in Analogie mit dem System Phenol-Harnstoff zu erwarten gewesen wäre, aus 2 Molekülen *p*-Kresol und 1 Molekül Harnstoff, sondern aus je einem Molekül dieser beiden Stoffe besteht. *dbi* stellt also das Existenzfeld der Verbindung *p*-Kresol-Harnstoff dar und es ist bemerkenswert, daß also das Existenzbereich dieser Verbindung sehr beschränkt ist auf ein Konzentrationsintervall von 15 bis 21·5 Molekülprozenten Harnstoff und ein Temperaturintervall von 20 bis 25·5°. Das Feld *cdh* stellt das Existenzfeld von festem Kresol dar. *d* ist der eutektische Punkt zwischen Kresol und der Verbindung *p*-Kresol-Harnstoff. *hiog* ist das Existenzfeld dieser beiden Stoffe im festen Zustande. *b* ist der Umwandlungspunkt der Verbindung *p*-Kresol-Harnstoff; er liegt bei 21·5°. Das Feld *bigfp* ist das Existenzfeld fester Mischungen von der Verbindung *p*-Kresol-Harnstoff und reinem Harnstoff.

Oberhalb *cdba* ist das Existenzgebiet der flüssigen Phase.

Auch die beiden anderen Kresole, das *m*- und *o*-Kresol, treten mit Harnstoff, wie aus dem Verlauf der Schmelzkurven zu sehen ist, zu Verbindungen zusammen.

Die beiden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder, die in den Diagrammen Fig. 2 und 3 veranschaulicht sind.

Um die Zusammensetzung der sich durch Umwandlungspunkte in den Löslichkeitskurven zu erkennen gebenden Verbindungen zu ermitteln, wurden Mischungen von je 15 Molekülprozenten Harnstoff und je 85 Molekülprozenten *m*- und *o*-Kresol partiell kristallisieren gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden nach Möglichkeit von der Mutterlauge getrennt,

Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *m*-Kresol.

a) Menge Harnstoff: 6·09 g.

Zusatz von <i>m</i> -Kresol	Gewichts- prozente Harnstoff	Molekülprozente Harnstoff	Schmelzpunkt
5·87	50·7	65·0	119·0
8·03	43·2	57·8	115·0
11·33	35·0	49·2	106·2
13·36	31·3	45·1	101·3
15·87	29·0	41·3	94·5

b) Menge Harnstoff: 7·64 g.

Zusatz von <i>m</i> -Kresol	Gewichts- prozente Harnstoff	Molekülprozente Harnstoff	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	131·5
0·64	92·3	95·6	129·0
1·49	83·7	89·1	126·5
3·09	71·2	81·4	124·0
4·37	63·6	75·9	122·5
6·67	53·4	67·3	119·5

c) Menge Harnstoff: 1·85 g.

Zusatz von <i>m</i> -Kresol	Gewichts- prozente Harnstoff	Molekülprozente Harnstoff	Schmelzpunkt
6·35	22·1	33·8	80·2
8·90	17·2	27·2	64·5
9·87	15·8	25·2	63·0
11·77	13·5	21·9	59·6
13·53	12·0	19·7	51·5
15·78	10·5	17·4	52·0
19·20	8·9	14·8	45·8
22·49	7·6	12·9	41·5
28·03	6·2	10·6	35·0

d) Menge *m*-Kresol: 8·47 g.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
0·69	7·5	12·7	40·0
0·90	9·6	15·9	49·0
1·33	13·3	22·0	59·5
1·86	18·0	28·3	65·0
2·43	22·3	34·0	79·5
2·71	24·2	36·5	86·0

Tabelle 3.

Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *o*-Kresol.

## a) Menge Harnstoff: 10·00 g.

Zusatz von <i>o</i> -Kresol	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	131·5
0·47	95·5	97·5	130·0
1·47	87·1	92·3	128·5
2·88	75·9	85·3	126·0
4·73	67·9	79·0	124·0

## b) Menge Harnstoff: 5·00 g.

Zusatz von <i>o</i> -Kresol	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
2·80	64·0	76·2	123·5
3·17	61·2	73·8	122·5
3·55	58·5	71·6	122·0
4·27	54·0	68·0	120·5
5·17	49·1	63·2	118·0
6·23	44·6	59·0	115·5
7·16	41·0	55·4	112·0
10·45	37·2	51·6	108·0
11·70	30·0	43·3	97·0

c) Menge *o*-Kresol: 8·10 g.

Zusatz von Harnstoff	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	31·0
0·19	2·3	4·0	28·5
0·61	7·0	11·9	37·0
0·88	9·8	16·3	46·0
0·98	10·8	18·2	49·5
1·17	12·6	20·7	53·5
1·35	14·3	23·0	56·5
1·74	17·7	27·4	58·8
1·80	18·2	28·5	63·0
2·05	20·2	30·9	75·0
2·37	22·6	34·3	81·5
2·72	25·1	37·5	91·0

## d) Menge Harnstoff: 2·70 g.

Zusatz von <i>o</i> -Kresol	Gewichtsprozent Harnstoff	Molekülprozent Harnstoff	Schmelzpunkt
7·26	27·9	40·5	96·5
8·36	24·4	36·7	89·5
9·21	22·7	34·5	84·0
10·71	20·1	31·2	73·0
11·42	19·1	29·8	69·0
12·61	17·6	27·8	60·0
13·89	16·3	26·0	59·0
15·06	15·6	24·9	57·7
16·46	14·4	23·3	55·2
18·20	12·9	21·0	53·5
20·02	11·9	19·5	51·5

mit Alkohol gedeckt und nach dem Trocknen zur Analyse verwendet.

I. 0·2692 g Substanz (aus der Schmelze *m*-Kresol-Harnstoff gewonnen) gaben 41·2 cm<sup>3</sup> N bei 730 mm und 21° C.

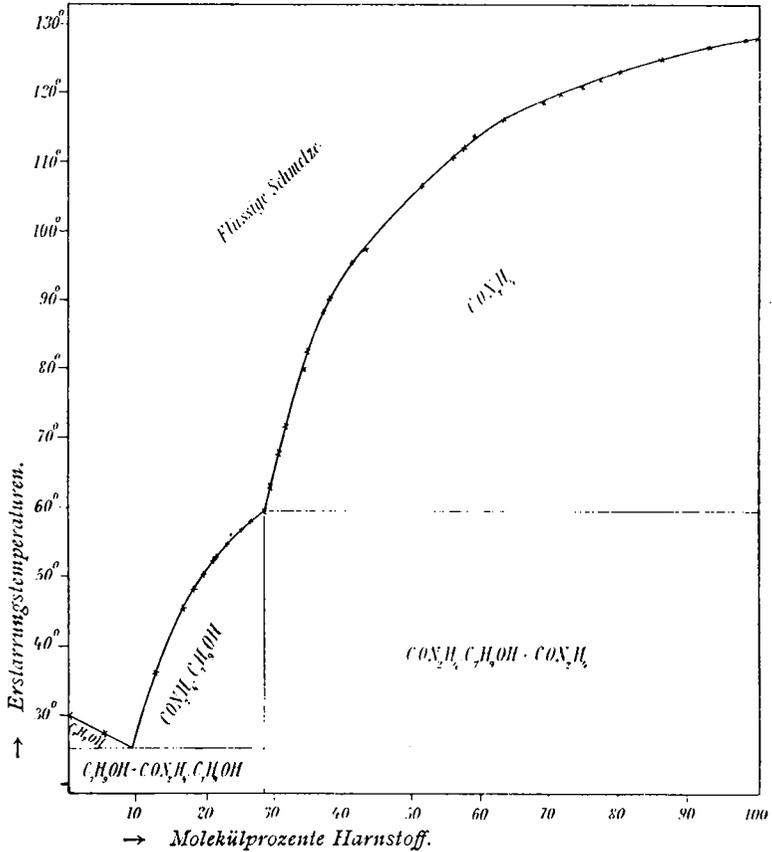


Fig. 2. Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *o*-Kresol.

II. 0·1840 g Substanz (aus der Schmelze *o*-Kresol-Harnstoff gewonnen) gaben 25·02 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 731 mm.

In 100 Teilen:

		Berechnet für		
		1 Mol Harnstoff + 2 Mol Kresol	1 Mol Harnstoff + 1 Mol Kresol	Gefunden
I..... N	}	10·1	16·6	{ 17·1 15·2
II..... N				

Es ist also zweifellos, daß auch *m*- und *o*-Kresol mit Harnstoff in äquimolekularem Verhältnis zusammentreten wie *p*-Kresol.

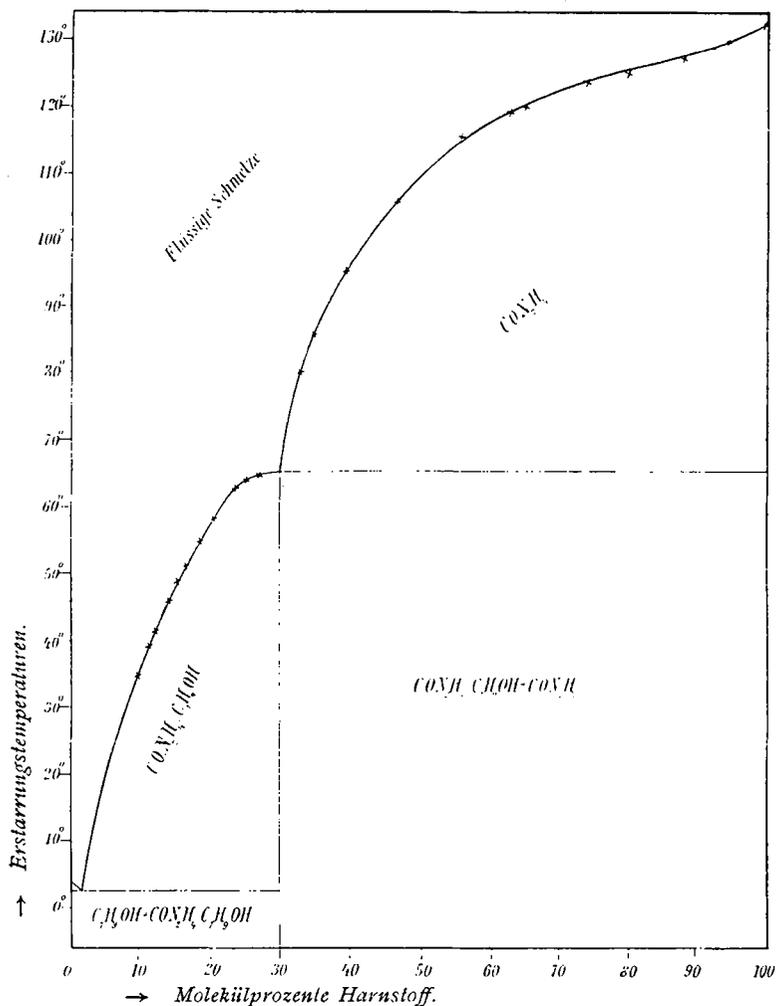


Fig. 3. Lösungsgleichgewicht zwischen Harnstoff und *m*-Kresol.

Die Existenzfelder der verschiedenen Phasen sind in den beiden Diagrammen ohne weiteres ersichtlich. Sie sind ganz analog den Existenzfeldern des Diagrammes der Fig. 1. Nur haben die Verbindungen *m*-Kresol-Harnstoff und *o*-Kresol-

Harnstoff merklich größere Existenzbereiche als die analoge Verbindung *p*-Kresol-Harnstoff.

Während also die drei Kresole mit Harnstoff in äquimolekularem Verhältnis zusammentreten, deutet, wie oben erwähnt, der Verlauf des Schmelzdiagrammes darauf hin, daß Harnstoff mit 2 Molekülen Phenol zusammentritt.<sup>1</sup> Zum gleichen stöchiometrischen Verhältnis führt die Analyse, die vollständigshalber mit Kristallen der Verbindung Harnstoff-Phenol vorgenommen wurde, die durch partielle Kristallisation aus einer Mischung von 90 Molekülprozenten Harnstoff und 80 Molekülprozenten Phenol erhalten, von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol gedeckt worden waren.

0·2446 g Substanz gaben 24·6 *cm*<sup>3</sup> N bei 735 *mm* und 22° C.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		
	1 Mol Harnstoff +1 Mol Phenol	1 Mol Harnstoff +2 Mol Phenol	Gefunden
N .....	18·1	11·3	11·3

Es wäre wohl verfrüht, über das sonderbare unterschiedliche Verhalten von Phenol und den drei isomeren Kresolen bei der Addition an Harnstoff theoretische Spekulationen anzustellen. Es sei heute nur kurz über diese an und für sich ganz interessante Tatsache berichtet. Analoge Untersuchungen mit alkylierten Harnstoffen dürften zur Aufklärung der obwaltenden Verhältnisse mancherlei beitragen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 138 (1906), und Eckenroth, Jahresber. für Chemie, 1886, p. 548.