

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

X. Mitteilung

## Die binären Lösungsgleichgewichte von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff und Nitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Bruno Petritschek

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

In Fortsetzung der Beobachtungen, daß von den drei binären Systemen bestimmter Benzolabkömmlinge einerseits, den drei Isomeren (*o*, *m*, *p*) gewisser Disubstitutionsprodukte des Benzols andererseits häufig in den Systemen mit dem *m*- und *p*-Derivat als Teilkomponenten binäre Verbindungen im festen Zustande als Bodenkörper vorliegen, im System mit dem *o*-Derivat jedoch nur ein einfaches Eutektum, haben wir nunmehr die binären Systeme von *p*-Toluidin, beziehungsweise Harnstoff einerseits, den drei isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise den drei isomeren Nitrophenolen, sowie von 1, 2, 4-Dinitrotoluol andererseits untersucht.

Auf Grund der früheren Beobachtungen<sup>1</sup> ergab sich nämlich, daß Anilin mit *m*-Dinitrobenzol, *m*- und *p*-Nitrophenol je eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis gibt, während

---

<sup>1</sup> Wegen der einschlägigen Literaturangaben siehe die ausführlichen Angaben in der VII. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann und Georg Grasser, Monatsh. f. Chemie, 37, 723 (1906).

mit *o*- und *p*-Dinitrobenzol, beziehungsweise *o*-Nitrophenol nur einfache Eutektika beobachtet werden.

Ersetzt man in den genannten binären Systemen Anilin-Dinitrobenzole das Anilin durch *p*-Toluidin, so ergibt sich,

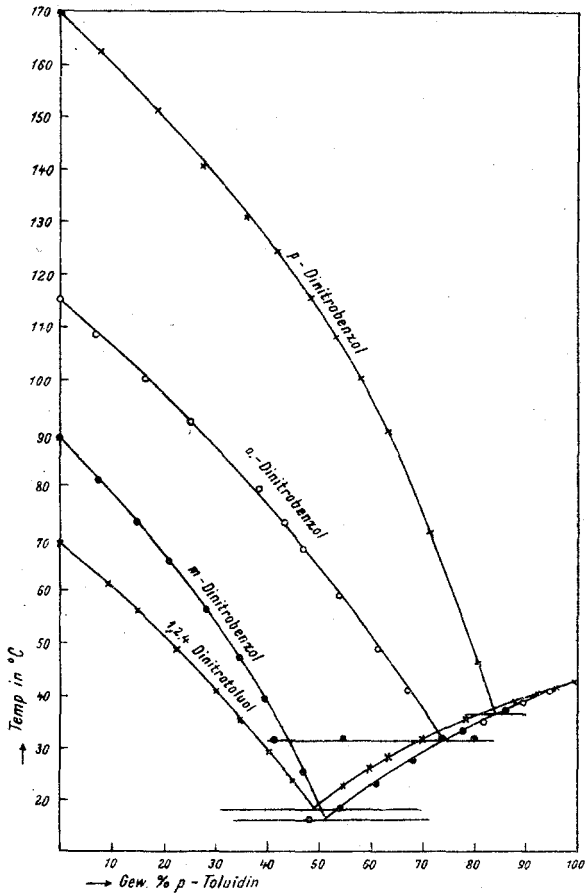


Fig. 1.

wie Fig. 1 es zeigt, daß dieses weder mit einem der drei untersuchten Dinitrobenzole noch mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol eine Verbindung im festen Zustande gibt, sondern in allen vier binären Systemen nur einfache Eutektika vorliegen.

Bereits in der VII. Mitteilung wurde darauf verwiesen, daß beim Anilin gegenüber den genannten Nitrokohlenwasser-

stoffen ein geringer Unterschied der Restaffinitäten vorzuliegen, beziehungsweise sich infolge sterischer Behinderung weniger kräftig betätigen zu können scheint als zwischen Naphtalin und diesen Nitrokohlenwasserstoffen. Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der *p*-Stellung in das Anilin scheint also eine weitere Verminderung des Unterschiedes der Restaffinitäten zwischen dem Amin und den Dinitrobenzolen zu bewirken. Diese Verminderung ist aber gewiß verhältnismäßig klein, indem gegenüber den drei isomeren Nitrophenolen sich das

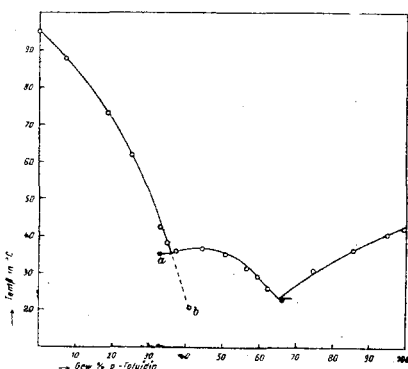


Fig. 2.

*p*-Toluidin ebenso verhält wie Naphtalin, Anilin, beziehungsweise Harnstoff, indem es wie diese drei genannten Stoffe mit dem *m*- und *p*-Nitrophenol Verbindungen liefert, wie es Fig. 2 und 3 zeigt, während *p*-Toluidin nach Versuchen von Pawlowski<sup>1</sup> und Philip<sup>2</sup> mit *o*-Nitrophenol nur ein einfaches Eutektikum liefert. Nur in der Zusammensetzung der Verbindungen liegt ein gewisser Unterschied vor, indem Harnstoff, Anilin und Naphtalin mit *m*- und *p*-Nitrophenol je eine äquimolekulare Verbindung liefern, *p*-Toluidin mit *m*-Nitrophenol gleichfalls eine äquimolekulare Verbindung, mit *p*-Nitrophenol hingegen außer einer äquimolekularen noch eine solche von 2 Molekülen *p*-Nitrophenol und 1 Molekül *p*-Toluidin. Die Existenz einer solchen Verbindung ist deshalb von

<sup>1</sup> Krakauer Akad. Ber., 1893, 379.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc., 83, 814 (1903).

Interesse, weil man ihre Bildung nach dem ganzzahligen Valenzschema nicht einfach erklären kann. Für die Bildung äquimolekularer Verbindungen zwischen Phenolen und Amiden kommt man mit der Annahme aus, daß der Stickstoff in den Amiden sich fünfwertig betätigt.<sup>1</sup> Bei Bildung phenolreicherer Verbindungen müßte man an eine Mitwirkung (Lösung) der doppelten Bindungen (beziehungsweise freien Valenzen) im Benzolkern denken oder aber ganz allgemein die Erklärung dieser Verbindungen nach dem Valenzschema

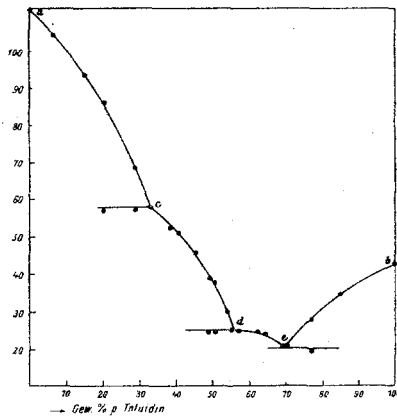


Fig. 3.

verlassen und sich damit zunächst begnügen, die beiden Komponenten solcher Verbindungen mit einer entsprechenden Anzahl von »gelockerten« Valenzelektronen ausgestattet zu sehen, die von jeder der beiden Komponenten des binären Systems elektromagnetische Kraftfelder ausstrahlen. Heften sich nun die Kraftlinien der Valenzelektronen nicht nur an die eigene, sondern auch gegenseitig an die zweite Molekülart, kommt es zur Bildung von Verbindungen beider Stoffe. Den Grad der Bildung der Verbindung (gemessen durch den Dissoziationsgrad) und die molekularen Mengenverhältnisse der Komponenten in den Verbindungen werden durch die Anzahl und Wirkungsrichtung dieser gemeinsamen Kraftlinien bedingt, die ihrerseits neben der Intensität des Kraftfeldes durch eine Reihe

<sup>1</sup> Siehe R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, 27, 91 (1906).

von Umständen geregelt werden, vor allem durch die Atomverteilung im Molekül. Eine solche Wirkung ist ja die oft erwähnte sterische Valenzbehinderung, die der Bildung von Verbindungen entgegenwirkt durch asymmetrische Anhäufung von Atomgruppen im Molekül. Eine weitere Erörterung über diese Frage muß jedoch, wenn sie keinen rein spekulativen Charakter tragen soll, einer späteren Zeit aufgespart werden,

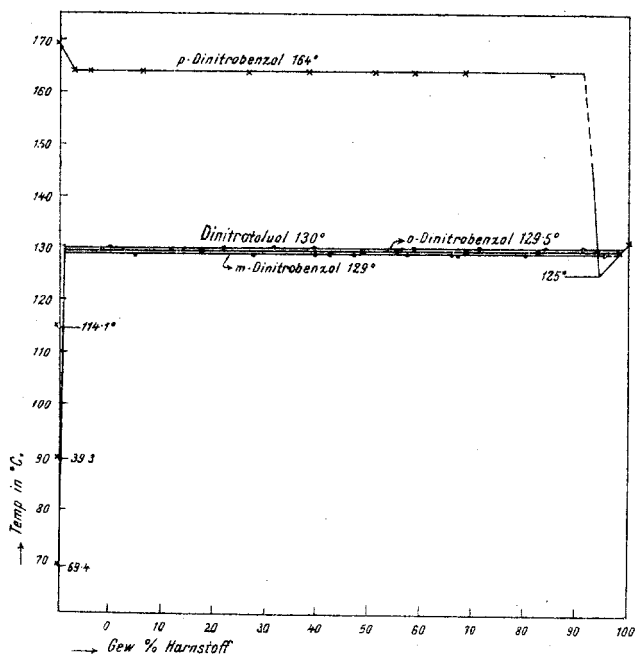


Fig. 4.

wenn ein reichlicheres Versuchsmaterial über diesen Gegenstand zusammengetragen sein wird.

Im Hinblick auf die Verminderung der Neigung zur Bildung von Verbindungen in der Reihe Naphtalin, Anilin, *p*-Toluidin gegenüber den drei isomeren Dinitrobenzolen schien es uns von Interesse, das Verhalten des Harnstoffes, eines Amids ohne Benzolkern, der sich den drei isomeren Nitrophenolen gegenüber ganz analog verhält wie Naphtalin, Anilin und *p*-Toluidin, auch gegenüber den drei isomeren Dinitrobenzolen zu untersuchen. Es ergab sich, wie Fig. 4 es zeigt,

daß in diesen drei Systemen, sowie im System Harnstoff 1, 2, 4-Dinitrotoluol weit ausgedehnte Mischungslücken im flüssigen Zustande vorliegen. Aus der an der höher schmelzenden Komponente reicheren Schicht scheidet sich diese primär ab. Die Bildung von Verbindungen tritt in diesen Systemen nicht ein. Es erinnern diese vier Systeme ganz an das System Harnstoff—*o*-Nitrophenol, wo gleichfalls beim Fehlen von Verbindungen eine Mischungslücke im flüssigen Zustande vorliegt.

Aus den Befunden dieser Arbeit möchten wir zunächst den Schluß ziehen, daß für die Verbindungsfähigkeit der Dinitrobenzole mit obgenannten Stoffen weniger (sekundär) die Amidogruppe, als vielmehr die Restaffinität des Benzolringes ausschlaggebend ist, während für die Verbindungsfähigkeit der Nitrophenole die Amidogruppe der Hauptsache nach bestimmend ist, wenngleich beide Arten von Restaffinitäten ineinander greifen und sich gegenseitig beeinflussen. Es geht dies hervor aus der Tatsache, daß die Verbindungsfähigkeit der Dinitrobenzole am stärksten hervortritt gegenüber Naphtalin, im Benzol verschwindet, schwächer als in Naphtalin durch Positivierung des Benzolringes durch eine Amidogruppe — stärker wirkt die Positivierung durch die Anlagerung eines zweiten Benzolkernes, also Bildung von Naphtalin — also im Anilin wieder auftritt und verschwindet bei Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in dieses (*p*-Toluidin), beziehungsweise bei Verwendung eines aliphatischen Amids, also Fehlen des Benzolringes (Harnstoff). Harnstoff hat hingegen die Fähigkeit, mit den Nitrophenolen Verbindungen zu liefern, ausgenommen im Falle sterischer Valenzbehinderung bei *o*-Substitution. Ebenso wie Harnstoff verhält sich auch Anilin und *p*-Toluidin. Wenn andererseits die Nitrophenole (*m* und *p*) mit Naphtalin, in dem also die Amidogruppe fehlt, Verbindungen liefern, so sehen wir das oben erwähnte Ineinandergreifen der beiden Arten von Restaffinitäten sich betätigen. Der wirksame Träger der Restaffinität scheint hier die Nitrogruppe zu sein, in gleicher Weise wie es der Fall ist bei den Systemen Naphtalin—Dinitrobenzole. Denn Naphtalin gegenüber ist der Unterschied der Restaffinitäten der Phenole und auch der Dioxybenzole

nicht groß genug, daß Verbindungen im festen Zustande auftreten, indem Naphtalin weder mit Phenol<sup>1</sup> noch mit den drei isomeren Dioxybenzolen<sup>2</sup> Verbindungen im festen Zustande liefert.

### Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die bekannte, in den früheren Mitteilungen genugsam beschriebene. Die Punkte primärer Krystallisation wurden auf Grund der ersten Halt-, beziehungsweise Knickpunkte von Zeitabkühlungskurven erschlossen. Die Temperaturpunkte sekundärer, eutektischer Krystallisation, beziehungsweise von Umwandlungserscheinungen wurden aus den Schnittpunkten der Kurven primärer Krystallisation ermittelt und in den allermeisten Fällen in guter Übereinstimmung mit den Werten gefunden, die den sekundären eutektischen Haltpunkten, beziehungsweise Haltpunkten von Umwandlungserscheinungen der Zeitabkühlungskurven einzelner ausgewählter Mischungen entsprachen.

Wir lassen nun die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse, deren graphische Darstellung bereits in den Figuren 1 bis 4 folgen.

#### 1. Systeme von *p*-Toluidin mit den drei isomeren Dinitrobenzolen und 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Wie aus den in den Tabellen I bis IV wiedergegebenen und in Fig. 1 dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, liegt in keinem der untersuchten Systeme eine Verbindung vor, sondern nur einfache Eutektika, die folgenden Zusammensetzungen und Gleichgewichtstemperaturen entsprechen:

- I. 74 Gewichtsprocente *p*-Toluidin + 26 Gewichtsprocente *o*-Dinitrobenzol und 31·5° C.
- II. 51·5 Gewichtsprocente *p*-Toluidin + 48·5 Gewichtsprocente *m*-Dinitrobenzol und 16·0° C.
- III. 84 Gewichtsprocente *p*-Toluidin + 16 Gewichtsprocente *p*-Dinitrobenzol und 36·5° C.
- IV. 49 Gewichtsprocente *p*-Toluidin + 51 Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol und 18° C.

<sup>1</sup> Yamamoto, Journ. of the Coll. Sc. Tokio, 25, Art. II (1908).

<sup>2</sup> R. Kremann und E. Janetzky, Monatsh. f. Chemie, 33, 1055 (1912).

Tabelle I.  
System *o*-Dinitrobenzol—*p*-Toluidin.

Menge <i>p</i> -Toluidin: 5·92				Menge <i>o</i> -Dinitrobenzol: 7·55			
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Kristallisation	Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Kristallisation
0·00	5·92	100·0	42·5	0·00	7·55	0·0	114·8
0·69	6·61	89·5	38·7	0·57	8·12	7·1	108·8
1·33	7·25	81·6	35·1 1	1·46	9·01	16·2	100·3
2·04	7·96	74·3	— 2	2·49	10·04	24·8	92·8
2·79	8·71	67·9	41·0	4·49	12·04	38·7	79·5 4
3·74	9·66	61·3	49·0	5·69	13·24	43·0	73·5
5·03	10·95	54·0	58·8 3				
6·64	12·56	47·1	68·0				

1 Sekundäre eutektische Kristallisation bei 31·1.

2 » » » » 31·5.

3 » » » » 31·5.

4 » » » » 31·8.



Tabelle II.  
System *m*-Dinitrobenzol — *p*-Toluidin.

Menge <i>p</i> -Toluidin: 5·93				Menge <i>m</i> -Dinitrobenzol: 5·22			
Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation	Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	5·93	100·0	42·5	0·00	5·22	0·0	89·0
0·29	6·22	95·4	41·0	0·41	5·63	7·3	81·0
0·95	6·88	86·2	37·0	0·91	6·13	14·9	72·5
1·72	7·65	77·5	33·3	1·40	6·62	21·1	65·5
2·75	8·68	68·5	27·2	2·03	7·25	28·0	56·5
3·79	9·72	61·0	23·0	2·77	7·99	34·7	47·0
5·00	10·93	54·2	18·0	3·40	8·62	39·4	39·0
6·52	12·45	47·6	1	4·62	9·84	47·0	25·0
				5·80	11·02	52·6	— 2
				7·10	12·32	57·6	— 3
				8·49	13·71	61·9	23·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16·0.  
 2 » » » » » 15·8.  
 3 » » » » » 15·8.

Tabelle III.  
System *p*-Dinitrobenzol — *p*-Toluidin.

Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 6·23				Menge <i>p</i> -Toluidin: 6·01			
Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation	Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	6·23	0·0	169·5	0·00	6·01	100·0	42·5
0·45	6·68	6·5	162·5	0·47	6·48	92·7	40·0
1·39	7·62	18·3	151·0	0·83	6·84	87·8	— 1
2·38	8·61	27·6	140·5	1·42	7·43	80·8	46·0 2
3·50	9·73	36·0	131·0	2·41	8·42	71·3	71·0
4·52	10·75	42·0	124·5				
5·88	12·11	48·5	115·5				
7·21	13·44	53·6	107·8				
8·65	14·88	58·2	100·0				
10·78	17·01	63·4	90·0				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·5.

2

» » » 36·5.



## 2. System *p*-Toluidin mit den drei isomeren Nitrophenolen.

Im System *o*-Nitrophenol—*p*-Toluidin liegt nach Pawlewski (Krakauer Akad. Ber., 1893, 379) sowie nach neueren Versuchen von Philip (Journ. Chem. Soc., 83, 814, 1903) keine Verbindung vor, sondern ein einfaches Eutektikum, das nach Pawlewski bei 46·5 Molekularprozenten Toluidin und 19·5° nach Philip bei 15·6° und 51 Molekularprozenten Toluidin liegt.

Wie aus den in Tabelle V wiedergegebenen und in Fig. 2 dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, gibt *m*-Nitrophenol und *p*-Toluidin eine Verbindung mit einem homogenen maximalen Schmelzpunkte von 36·5°. Das Maximum der Schmelzlinie, das der Verbindung als Bodenkörper entspricht, liegt bei einem Gehalt von rund 44% Toluidin.

Da einer äquimolekularen Verbindung beider Stoffe ein Gehalt von 43·5% *p*-Toluidin entspricht, dürfen wir diese Verbindung beider Stoffe als eine äquimolekulare ansprechen. Ihr Eutektikum mit *m*-Nitrophenol liegt bei 36 Gewichtsprozenten *p*-Toluidin und bei 35°, ihr Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 65% *p*-Toluidin und 23°. Wie aus Fig. 2 ersichtlich, läßt sich die Schmelzlinie von *m*-Nitrophenol auch unterhalb des Eutektikums bei 35° als instabile Schmelzlinie (gestrichelte Linie *ab*) realisieren.

Im System *p*-Nitrophenol—*p*-Toluidin liegen außer den Schmelzlinien von *p*-Nitrophenol *ac* und von *p*-Toluidin *be* die Schmelzlinien zweier neuer Bodenkörper vor: *cd* und *de*, wie die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse der Tabelle VI in Fig. 3 es zeigt. Diese Bodenkörper entsprechen zwei Verbindungen beider Komponenten, die sich durch Umwandlungspunkte bei 33% *p*-Toluidin und 58°, beziehungsweise bei 56% *p*-Toluidin und 24·5° C. auszeichnen.

Da der Zusammensetzung einer Verbindung 1 Nitrophenol-2 *p*-Toluidin ein Gehalt von 60·6% *p*-Toluidin entspricht, welche Zusammensetzung bereits am absteigenden Ast der Kurve *de* liegt, ist diese Zusammensetzung für die längs *de* als Bodenkörper vorliegende Verbindung ausgeschlossen.

Tabelle V.  
System *m*-Nitrophenol — *p*-Toluidin.

Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 6·15			Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 4·00				
Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichts- prozente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation	Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichts- prozente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	6·15	0·0	94·8	2·00	6·00	33·3	42·5 <sup>3</sup>
0·48	6·63	7·2	88·4	2·48	6·48	38·2	36·0
1·41	7·56	18·7	73·7	3·27	7·27	45·0	36·5
2·13	8·28	25·7	62·5	4·07	8·07	50·4	35·7
3·33	9·48	35·1	38·0	5·20	9·20	56·5	32·0
4·25	10·40	40·9	} 20·5 <sup>1</sup> bzw. 36·0 <sup>2</sup>				
5·26	11·41	46·1					
6·35	12·50	50·8	36·5	Menge <i>p</i> -Toluidin: 6·03			
7·55	13·70	55·1	35·0				
8·84	14·99	59·0	32·2	Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichts- prozente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
10·28	16·43	62·6	29·2	0·00	6·03	100·0	42·5
			26·5	0·35	6·38	94·6	40·5
				0·99	7·02	85·9	36·5
				1·99	8·02	75·2	30·0
				3·10	9·13	66·0	—
				3·94	9·97	60·4	29·0 <sup>4</sup>

1 Instabil mit Nitrophenol als Bodenkörper.  
2 Stabil mit der Verbindung 1*m*-Nitrophenol, 1 *p*-Toluidin als Bodenkörper.  
3 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 34·9.  
4 „ „ „ 23·0.

Tabelle VI.  
System *p*-Nitrophenol—*p*-Toluidin.

Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 6·34					Menge <i>p</i> -Toluidin: 6·75				
Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Kristallisation	Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Kristallisation		
0·00	6·34	0·0	111·4	0·00	6·75	100·0	42·5		
0·43	6·77	6·4	104·5	1·21	7·96	84·8	34·5		
1·08	7·42	14·6	93·8	1·99	8·74	77·2	28·6		
1·65	7·99	20·6	86·0 1	3·04	9·79	69·0	—	3	
2·57	8·91	28·9	68·0 1	4·09	10·84	62·3	24·5		
3·16	9·50	33·3	58·0 1	5·38	12·13	55·6	25·0		
4·06	10·40	39·0	32·5	6·89	13·64	49·5	38·7 2		
5·10	11·44	44·6	46·0						
6·15	12·49	49·2	39·0						
7·38	13·72	53·8	30·0						
Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 3·02									
2·04	5·06	40·3	51·0	1	Sekundäre Kristallisation bei 57·7.				
3·04	6·06	50·2	38·0 2	2	»	»	24·5.		
4·00	7·02	57·0	25·0	3	»	»	20·0.		
5·40	8·42	64·2	24·2	4	»	»	19·8.		
6·88	9·90	69·5	—	5	»	»	19·5.		
10·05	13·07	76·9	28·0 5	5	»	»			

Die nächst toluidinärmere Verbindung einfacher Zusammensetzung ist die äquimolekulare mit einem Gehalt von  $43.5\%$  *p*-Toluidin. Wir möchten diese Verbindung demgemäß als Bodenkörper längs *de* ansprechen, die also beim Schmelzen die höher schmelzende, nächst nitrophenolreichere Verbindung abscheidet und primär nur bei einem größeren Überschuß an *p*-Toluidin unterhalb  $24.5^\circ$  krystallisiert. Ihr Eutektikum mit *p*-Toluidin liegt bei 70 Gewichtsprozenten *p*-Toluidin und bei  $20^\circ$  C.

Was die nächst nitrophenolreichere Verbindung anlangt, die längs *cd* als Bodenkörper vorliegt, so dürfte sie der Zusammensetzung 2-Nitrophenol. *p*-Toluidin entsprechen. Einer solchen Verbindung entspricht eine Zusammensetzung von  $27.8\%$  Toluidin. Auch diese Verbindung schmilzt nicht unzersetzt, sondern scheidet primär *p*-Nitrophenol ab. Erst unterhalb  $58^\circ$ , bei einem entsprechenden Überschuß an *p*-Toluidin, scheidet sie sich primär ab.

### 3. Systeme Harnstoff mit den drei isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise 1, 2, 4 - Dinitrotoluol.

Wie sich aus den in den Tabellen VII bis X niedergelegten und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zeigt, sind die Komponenten der genannten vier Systeme nur zu geringen Bruchteilen im flüssigen Zustande mischbar und es scheidet sich aus der an der höher schmelzenden Komponente reicheren Schichte jeweils die höher schmelzende Komponente primär aus.

Es reichen die Mischungslücken über die folgenden Konzentrationsintervalle und nachfolgende Temperaturen stellen die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig im Bereich der Mischungslücke dar.

Tabelle VII.

System *o*-Dinitrobenzol—Harnstoff.

Menge Harnstoff: 5·55				
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	5·55	100·0	131·5	—
0·30	5·85	94·9	129·5	Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff
1·40	6·95	79·8	129·3	
2·77	8·32	66·7	129·4	
4·22	9·77	56·8	129·5	
6·32	11·87	46·8	129·5	
8·46	14·01	39·6	129·5	
11·00	16·55	33·5	129·5	

Menge <i>o</i> -Dinitrobenzol: 7·28				
Zusatz von Harnstoff	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	7·28	0·0	114·8	—
0·21	7·49	2·8	129·5	Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff. Eutektische Krystallisationen bei 114·1°
1·23	8·51	14·5	129·3	
2·75	10·03	27·4	129·0	
5·23	12·51	41·8	129·5	



Tabelle VIII.

System *m*-Dinitrobenzol – Harnstoff.

Menge Harnstoff: 6·82				
Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	6·82	100·0	131·5	} Homogene Schmelze
0·18	6·93	98·5	129·0	
0·39	7·21	94·6	128·8	} Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff
1·46	8·28	82·4	128·7	
3·20	10·02	68·0	128·8	
5·67	12·49	54·6	128·9	
7·26	14·08	48·5	129·0	

Menge <i>m</i> -Dinitrobenzol: 5·05				
Zusatz von Harnstoff	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	5·05	0·0	89·0	} Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff. Eutektische Krystallisation bei 88·8°
0·15	5·20	2·9	129·0	
1·15	6·20	18·6	129·0	
4·80	9·85	49·2	129·0	

Tabelle IX.

System *p*-Dinitrobenzol—Harnstoff.

Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 6·65				
Zusatz von Harnstoff	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	0·00	0·0	169·5	} Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von <i>p</i> -Dinitrobenzol. Eutektische Krystallisation bei 125°
0·44	7·09	6·2	164·3	
2·08	8·73	23·8	163·8	
4·15	10·80	38·4	163·0	
6·93	13·58	51·0	163·0	
9·33	15·98	58·4	163·0	
Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 5·94				
Zusatz von Harnstoff	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·18	6·12	2·9	164·5	} Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von <i>p</i> -Dinitrobenzol
1·11	7·05	15·7	164·5	
2·12	8·06	26·6	164·0	
Menge Harnstoff: 6·15				
Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	6·15	100·0	131·3	} Homogene Schmelze } Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von <i>p</i> -Dinitrobenzol. Eutektische Krystallisation bei 125°
0·13	6·28	97·9	129·5	
0·42	6·57	93·6	129·5	
1·08	7·23	85·0	163·0	
2·88	9·03	68·1	164·0	

Tabelle X.

## System 1, 2, 4-Dinitrotoluol—Harnstoff.

Menge Harnstoff: 5·46				
Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	5·46	100·0	131·3	Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff
0·54	6·00	91·0	130·1	
1·08	6·54	83·5	130·0	
2·25	7·71	70·8	130·0	
3·91	9·37	58·3	129·9	
4·39	9·85	55·5	129·8	
8·54	14·00	39·0	129·7	
11·96	17·42	31·3	129·6	
Menge Dinitrotoluol: 6·38				
Zusatz von Harnstoff	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Harnstoff	Temperatur der primären Krystallisation	Bemerkungen
0·00	6·38	0·0	69·5	Eutektische Krystallisation bei 69·4° Zwei flüssige Schichten; primäre Krystallisation von Harnstoff
0·07	6·45	1·1	—	
0·69	7·07	9·8	130·2	
1·77	8·15	21·7	130·1	

Es reicht im System:

*p*-Toluidin—*o*-Dinitrobenzol die Mischungslücke von 1 bis 98·5% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 129·5° abscheidet;

*p*-Toluidin—*m*-Dinitrobenzol die Mischungslücke von 1 bis 98·0% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 129·0° abscheidet;

*p*-Toluidin—*p*-Dinitrobenzol die Mischungslücke von 3 bis 91·0% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 164·0° abscheidet;

*p*-Toluidin—1, 2, 4-Dinitrotoluol die Mischungslücke von 1 bis 99% Harnstoff, innerhalb derer sich primär Harnstoff bei 130·0° abscheidet.

Das Eutektikum liegt bei den Systemen Harnstoff—*o*-Dinitrobenzol, beziehungsweise *m*-Dinitrobenzol, beziehungsweise 1, 2, 4-Dinitrotoluol ganz nahe bei den reinen Nitrokörpern, und zwar bei 114·1, 89·3, beziehungsweise 69·4°, beim System *p*-Dinitrobenzol—Harnstoff bei zirka 94% Harnstoff und 125°.

---