

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXIII. Mitteilung

Das binäre System Antipyrin—Benzoessäure

Von

Robert Kremann und Hermann Markt

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut
der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

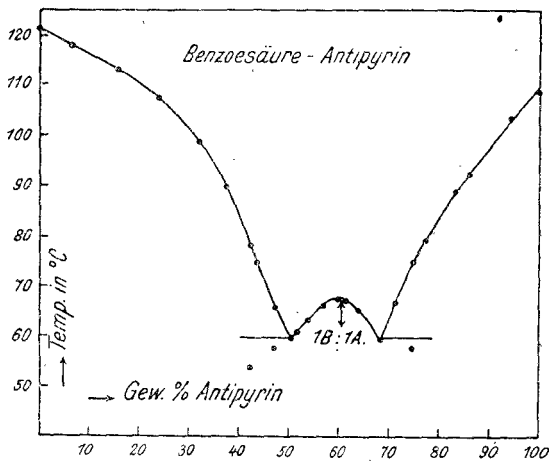
(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Salicylsäure, die *o*-Oxybenzoessäure, gibt mit Antipyrin ausschließlich eine Verbindung äquimolekularer Zusammensetzung der Komponenten im festen Zustande, das bekannte Salipyrin, wie sich aus dem Zustandsdiagramm des Systems Antipyrin—Salicylsäure ergibt.¹

Nach den landläufigen Ansichten ist es wahrscheinlich, daß als Träger der Verbindungsfähigkeit der Salicylsäure mit Antipyrin die Carboxylgruppe aufzufassen ist. Doch wäre es nicht unmöglich, daß auch die OH-Gruppe der Salicylsäure als Träger der Verbindungsfähigkeit mit Antipyrin in den Vordergrund tritt, da andererseits auch Phenol und Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung im festen Zustand bilden.

¹ XIX. Mitteilung dieser Folge. R. Kremann und O. Haas, Monatsh. f. Chemie, 39.

Wäre diese letztere Vermutung richtig, so dürfte Benzoesäure mit Antipyrin nur ein einfaches Eutektikum aufweisen. Es liegt aber, wie aus unseren in Tabelle I mitgeteilten und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsdaten hervorgeht, im System Benzoesäure—Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkte von 66° vor, für die sich ein Gehalt von $60\cdot6$ Gewichtsprozent Antipyrin berechnet. Eine Schmelze dieser Zusammensetzung entspricht dem Maximum der Schmelzlinie der Verbindung.



Wir kommen also zum Schluß, daß bei der Bildung von Salipyrin in erster Linie die Carboxylgruppe als Träger der Verbindungsfähigkeit anzusprechen ist und eine allfällige schwächere Wirkung der OH-Gruppe jedenfalls in den Hintergrund tritt. Erst wenn die OH-Gruppe allein vorhanden ist, wird diese, wie es z. B. im System Phenol—Antipyrin der Fall ist, der Träger der Verbindungsfähigkeit. Der Dissoziationsgrad (entsprechend dem Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve der betreffenden Verbindung) ist jedenfalls am geringsten bei der Verbindung Salicylsäure—Antipyrin, unwesentlich größer bei der Verbindung Benzoesäure—Antipyrin, jedoch merklich größer bei der Verbindung Phenol—Antipyrin.

Tabelle I.
System Antipyrin – Benzoesäure.

a) Menge: Benzoesäure 5·039 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge ¹	Gewichtsprozent Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·039	0·0	121·0°
0·355	5·394	6·5	118·1
0·963	6·002	16·0	113·2
1·588	6·627	23·9	107·5
2·388	7·427	32·2	98·8
3·042	8·081	37·6	90·0
3·917	8·956	43·7	75·0 ¹

¹ Bei weiterem Zusatz trat die Krystallisation eines neuen Bodenkörpers erst nach starker Unterkühlung ein. Die genaue Festlegung der Temperatur der primären Krystallisation konnte bei dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt werden. Die erstarrte Schmelze wurde vielmehr zu Impfkernen für andere Versuchsreihen in dem dem hier untersuchten Konzentrationsintervall folgenden benützt.

b) Menge: Antipyrin 4·004 g.

Zusatz von Benzoesäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·004	100·0	109·1°
0·239	4·243	94·3	103·5
0·643	4·647	86·1	92·6
1·154	5·158	77·7	79·5
1·583	5·587	71·7	67·0
2·253	6·257	63·9	65·5
2·662	6·666	60·0	67·8
3·385	7·389	54·2	63·3
3·869	7·873	50·9	59·7
4·454	8·458	47·3	65·8 ¹
5·449	9·453	42·3	78·2 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·8°
² » » » » 54·0°

Zu Tabelle I.

c) Menge: Antipyrin 3·000 g.

Zusatz von Benzoessäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·600	3·600	83·5	89·2°
1·004	4·004	74·9	75·0 ¹
1·386	4·386	68·3	59·5 ²
1·887	4·887	61·3	67·2
2·251	5·251	57·1	66·5
2·830	5·830	51·4	61·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58·0°
² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Diese Beobachtung, wie der Umstand, daß die Zahl der im festen Zustand sich abscheidenden Verbindungen im System Phenol—Antipyrin größer zu sein scheint als in den Systemen der beiden obgenannten Säuren mit Antipyrin, in denen ausschließlich je eine äquimolekulare Verbindung vorliegt, zeigen deutlich, daß die Totalaffinität des Phenols zu Antipyrin eine merklich kleinere ist als die der beiden Säuren zu Antipyrin.

Andererseits dürfte jedenfalls die Einführung der OH-Gruppe in der Orthostellung in die Benzoessäure deren Totalaffinität, wenn auch nur um geringes erhöhen.

Das Eutektikum der Verbindung Antipyrin—Benzoessäure mit Antipyrin liegt bei 59·5° und 63·5 Gewichtsprozent Antipyrin, das Eutektikum mit Benzoessäure gleichfalls bei 59·5° und 50·5 Gewichtsprozent Antipyrin. Die Krystallisation der Verbindung unterliegt starken Überschreitungserscheinungen, was die Ursache ist, daß die Haltpunkte der sekundären Krystallisation tiefer liegen als den wahren eutektischen Temperaturen entspricht, wie sie sich bei primärer Krystallisation im eutektischen Punkt realisieren lassen.