

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXVIII. Mitteilung

Das binäre System von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit den drei isomeren Phenylindiaminen

Von

Robert Kremann und Othmar Zawodsky

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

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

In der XI. Mitteilung »Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte« haben R. Kremann und P. Petritschek (Monatshefte für Chemie, 38, 405, 1917) festgestellt, daß *o*-Nitrophenol mit den drei isomeren Phenylindiaminen keinerlei Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika gibt. Das *p*-Nitrophenol gibt hingegen (l. c.) mit *o*- und *m*-Phenylindiamin je eine Verbindung, die sich entsprechend dem Normaltypus aus je 1 Mol Diamin und je 2 Mole *p*-Nitrophenol zusammensetzt. Abweichend hiervon verhält sich das *p*-Nitrophenol *p*-Phenylindiamin gegenüber, indem in diesem System zwei Verbindungen der Komponenten im festen Zustande vorliegen, von denen die eine äquimolekularer Zusammensetzung entspricht, in der anderen von 1 Mol *p*-Phenylindiamin 4 Mole *p*-Nitrophenol gebunden werden.

Es schien uns nun von Interesse, die Zustandsdiagramme der drei Phenylindiamine mit 1, 2, 4-Dinitrophenol zu studieren.

Es war zu vermuten, daß das Verhalten des 1, 2, 4-Dinitrophenol den drei Phenylendiaminen gegenüber einerseits vom Verhalten des *o*-Nitrophenol, andererseits des *p*-Nitrophenol den drei Diaminen gegenüber bestimmt werden dürfte. Dieser gegenseitige und gleichzeitig wirkende Einfluß der NO₂-Gruppe in der *o*- und *p*-Stellung zur OH-Gruppe hat sich in der Tat in ganz überraschender Weise nachweisen lassen.

Die von Herrn Dr. Markt l gewonnenen Versuchsergebnisse mit dem System 1, 2, 4-Dinitrophenol—*o*-Phenylendiamin sind in Tabelle I wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, liegt hier außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein, einer Verbindung beider entsprechender Ast der Schmelzlinie vor, der durch ein stark abgeflachtes Maximum bei 85° und 62 bis 64 Gewichtsprozent Dinitrophenol geht. Die Verbindung ist demnach eine äquimolekulare, indem einer solchen ein Gehalt von 63·0 Gewichtsprozent Dinitrophenol entspricht. Das Eutektikum der Verbindung mit Dinitrophenol liegt bei 85·3° und 74 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol, das der Verbindung mit *o*-Phenylendiamin bei 72° und 43 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol.

Tabelle I.

System 1, 2, 4-Dinitrophenol—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dinitrophenol 3·666 g.

Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·666	100·0	110·0°
0·166	3·832	95·7	105·0
0·258	3·924	93·4	103·2
0·425	4·091	89·6	99·0
0·661	4·327	84·7	94·2
0·861	4·527	81·0	90·7
0·985	4·651	78·8	88·8 ¹
1·229	4·895	74·9	85·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83·5°

Zu Tabelle I.

b) Menge: *o*-Phenylendiamin 3·000 g.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	100·2°
0·130	3·130	4·2	99·0
0·339	3·339	10·2	96·0
0·650	3·650	17·8	92·5
0·919	3·919	23·5	88·7 ¹
1·185	4·185	28·3	85·1 ¹
1·445	4·445	33·3	81·3 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0°

c) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 1·950 g.

Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·157	3·107	62·7	85·2°
1·334	3·284	59·3	85·0
1·454	3·404	57·2	84·2
1·593	3·543	55·0	83·5
1·787	3·737	52·1	82·0
2·059	4·009	48·6	79·0
2·262	4·212	46·2	75·6
2·513	4·463	43·6	72·0 ¹
2·857	4·807	40·5	75·3
3·341	5·291	37·8	77·5 ²

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 71·5°

Zu Tabelle I.

d) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 2·000 g.

Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·500	2·500	80·0	89·8°
0·622	2·622	76·2	85·8
0·746	2·746	72·8	83·8
0·824	2·824	70·8	84·5
0·970	2·970	67·3	85·0
1·090	3·090	64·7	85·4
1·214	3·214	62·2	85·6
1·492	3·492	57·2	84·5
1·780	3·780	52·9	83·0

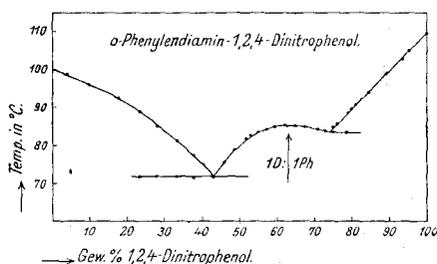


Fig. 1.

In Analogie mit *p*-Nitrophenol wäre in diesem System eine Verbindung von 1 Mol Phenylendiamin und 2 Mole 1, 2, 4-Dinitrophenol zu erwarten. Infolge der sterischen Valenzbehinderung durch die in *o*-Stellung zur OH-Gruppe befindliche zweite Nitrogruppe wird aber die Zahl der aufgenommenen 1, 2, 4-Dinitrophenol-Moleküle um Eins verringert, so daß eine äquimolekulare Verbindung resultiert.

Ganz analog verhält sich das System 1, 2, 4-Dinitrophenol und *m*-Phenylendiamin. Die Ausarbeitung dieses Systems bereitete einige Schwierigkeiten. Zwischen beiden Komponenten scheint sich eine weitergehende sekundäre Reaktion abzuspielen, was bereits äußerlich an der Veränderung der Schmelze beider Komponenten ersichtlich wird. Bei den üblichen Serienversuchen, bei denen eine und dieselbe Schmelze bei steigendem Zusatz der einen Komponente verwendet wird, bedingt die

wiederholte Bestimmung (Erhitzung) eine in steigendem Maße zunehmende Reaktion, so daß die Bestimmung der primären Krystallisation immer unsicherer wird und zu falschen Werten führt. Diese Beobachtung hat bereits Herr Dr. Haas bei einigen Vorversuchen gemacht und wir haben dieselben bestätigen können. Nur in den an Phenylendiamin reichsten Schmelzen kommt man mit Serienversuchen zu sicheren Ergebnissen. Steigt der Dinitrophenolgehalt über 30 Gewichtsprozent an, so sieht man, im besonderen aus den Versuchen von Dr. Haas (in der Figur durch \times bezeichnet), daß mit steigendem Dinitrophenolgehalt nach einigen Versuchen die Temperatur der primären Krystallisation jeweils höhere Werte annimmt als man sie beobachtet, wenn die Komponenten zu jedem Versuche neu eingewogen werden. Es schien uns daher am zweckmäßigsten, zu jeder Bestimmung eine frisch eingewogene Schmelze zu verwenden. Unsere Versuche (einschließlich der Versuche von Dr. Haas) sind in der folgenden Tabelle II wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle II.

System *m*-Phenylendiamin — 1, 2, 4-Dinitrophenol.a) Menge *m*-Phenylendiamin: 3·322 g (Versuche von Haas).

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·322	0·0	62·0°
0·917	4·239	21·6	57·0
1·601	4·923	32·6	79·0
1·976	5·298	37·3	88·0
2·068	5·390	38·4	90·0
2·445	5·767	42·4	95·5

b) Menge *m*-Phenylendiamin: 3·894 g (Versuche von Haas).

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
3·908	7·802	50·1	96·5
4·331	8·225	52·7	99·0
4·834	8·728	55·4	101·0

Zu Tabelle II.

c) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·000 g (Versuche von Zawodsky).

Zusatz von 1,2,4-Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1,2,4-Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	62·0°
0·039	2·039	1·9	61·5
0·155	2·155	7·2	59·0
0·258	2·258	11·4	57·0
0·470	2·470	19·0	54·0

d) Menge von 1, 2, 4-Dinitrophenol (Einzelversuche von Zawodsky).

Menge von <i>m</i> -Phenylendiamin	Menge von 1, 2, 4-Dinitro- phenol	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·400	0·600	30·0	76·0°
1·200	0·800	40·0	89·0
1·000	1·000	50·0	97·0
0·800	1·200	60·0	99·5
1·140	1·981	63·5	100·0
0·600	1·400	70·0	97·5
0·500	1·500	75·0	91·5
0·400	1·600	80·0	95·0
0·500	2·770	84·7	99·0
0·246	3·000	92·4	104·0
0·000	3·000	100·0	111·0

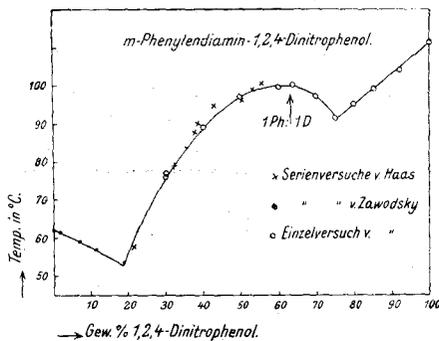


Fig. 2.

Wie man sieht, lassen sich unsere Versuchsdaten leicht zu einem Kurvenbild vereinigen, in das die jeweiligen Anfangswerte der Haas'schen Serienversuche sich gut einpassen. Mit steigender Zahl der Dinitrophenolzusätze steigen diese letzteren Werte stärker an als dem durch unsere Einzelversuche festgesetzten Kurvenzuge entspricht, Einzelversuche, bei denen naturgemäß die oberwähnte sekundäre Reaktion tunlichst auf ein Minimum beschränkt war. Legen wir also den in Fig. 6 dargestellten Kurvenzug unseren weiteren Diskussionen zugrunde, so sieht man, daß das Zustandsdiagramm des Systems *m*-Phenylendiamin—1, 2, 4-Dinitrophenol außer den Schmelzlinien der Komponenten eine einer Verbindung beider entsprechende, durch ein Maximum bei rund 100° und 63 Gewichtsprozent Dinitrophenol gehende Schmelzlinie aufweist. Aus der Lage des Maximums dürfen wir schließen, daß die hier vorliegende Verbindung ebenso eine äquimolekulare ist wie im System *o*-Phenylendiamin—*p*-Dinitrophenol, da sich für eine solche ein Gehalt von 63 Gewichtsprozent Dinitrophenol berechnet. Aus dem Schnittpunkt der bezüglichen Schmelzlinien ergibt sich die Lage des Eutektikums der Verbindung mit *m*-Phenylendiamin zu 19 Gewichtsprozent Dinitrophenol und 53°, des Eutektikums der Verbindung mit Dinitrophenol zu 75 Gewichtsprozent Dinitrophenol und 91·5°.

Im System *p*-Phenylendiamin—1, 2, 4-Dinitrophenol liegt, wie Fig. 3 es zeigt, außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten zunächst auf Seite der dinitrophenolreichen Schmelzen ein neuer, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender, durch ein Maximum gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor.

Da das Maximum bei 118° einer Konzentration von rund 83 bis 84 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol entspricht, dürfen wir längs dieses Astes auf die primäre Abscheidung einer Verbindung von

3 Molen Dinitrophenol und 1 Mol *p*-Phenylendiamin schließen, für die sich ein Gehalt von 83·6 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol berechnet. Das Eutektikum dieser Verbindung mit 1, 2, 4-Dinitrophenol liegt bei 107° und 97 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol. Der nach der Seite der *p*-phenylendiaminreicheren Schmelzen absteigende Ast der Schmelzlinie

dieser Verbindung mündet jedoch nicht in ein Eutektikum mit *p*-Phenylendiamin.

p-Phenylendiamin bildet vielmehr bei 88·5° und 37·5 Gewichtsprozent ein Eutektikum mit einer 1, 2, 4-dinitrophenolärmeren Verbindung, deren primäre Krystallisation sich im Konzentrationsgebiet von 37·5 bis 48 Gewichtsprozent Dinitrophenol beobachten läßt. Bei weiter steigendem Dinitrophenolgehalt läßt sich eine primäre Krystallisation dieser Verbindung infolge der eintretenden Verschmierungserscheinungen (vermutlich bedingt durch eine sekundäre, weitergehende Reaktion dieser Verbindung) nicht mehr beobachten.

Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei Zusatz von Phenylendiamin zu den 1, 2, 4-dinitrophenolreicheren Schmelzen, sobald der Dinitrophenolgehalt der Schmelzen unter 74 Gewichtsprozent sinkt.

Daß in diesem Gebiete von 48 bis 74 Gewichtsprozent Dinitrophenol nicht etwa der primären Abscheidung als Bodenkörper die oben erwähnte dinitrophenolreichere Verbindung der Zusammensetzung

3 Mole Dinitrophenol—1 Mol *p*-Phenylendiamin entspricht, sondern eine dinitrophenolärmere Verbindung, geht aus folgendem hervor:

Die extrapolatorische, in Fig. 3 gestrichelt gezeichnete Verlängerung des vom erwähnten Eutektikum mit *p*-Phenylendiamin aufsteigendem, experimentell realisierbaren Aste der Schmelzlinie mündet nicht stetig in den nach der Seite der phenylindiaminreicheren Schmelzen absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung

3 Dinitrophenol—1 Phenylendiamin, sondern führt zu einem Schnittpunkt mit derselben bei rund 74 Gewichtsprozent Dinitrophenol und 109°. Bei der gleichen Temperatur weisen aber auch dinitrophenolreichere Schmelzen Haltpunkte auf und erstarren diese Schmelzen praktisch vollständig, so daß man oben erwähnten Schnittpunkt als einen Umwandlungspunkt ansprechen darf. Da also in diesem System sich drei verschiedenen Horizontale konstanter Temperatur realisieren ließen, müssen wir den Schluß auf zwei hier im festen Zustande vorliegende Verbindungen ziehen.

Tabelle III.
System Dinitrophenol—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·500 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	138·5°
0·170	2·670	6·7	135·7
0·440	2·940	15·0	129·5
0·645	3·145	20·5	124·0
0·883	3·383	26·1	117·2 ¹
1·120	3·620	30·9	109·2 ¹
1·340	3·840	34·9	99·1 ¹
1·600	4·100	37·3	88·5 ²
1·990	4·490	44·3	96·5 ¹
2·265	4·765	47·5	98·0
2·595	5·095	50·8	— ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 88·5°

² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

³ Beobachtung der Krystallisation infolge Verschmierungen unmöglich.

b) Menge: Dinitrophenol 2·370 g.

Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·370	100·0	110·0°
0·103	2·473	95·8	109·0 ¹
0·274	2·644	90·7	115·0
0·431	2·801	84·6	118·0
0·598	2·968	79·9	117·0
0·812	3·182	74·9	109·0
1·152	3·522	67·3	— ²
1·486	3·856	60·6	— ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·0°

² Beobachtung der Krystallisation infolge Verschmierungen unmöglich.

Zu Tabelle III.

c) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	110·0°
0·062	3·062	97·9	108·5 ¹
0·145	3·145	95·3	109·0
0·343	3·343	89·7	116·0 ¹
0·561	3·561	84·2	118·0
0·801	3·801	78·9	116·0 ²
1·005	4·005	74·9	— ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·0°
² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109·3°
³ Beobachtung der Krystallisation infolge Verschmierungserscheinungen unmöglich.

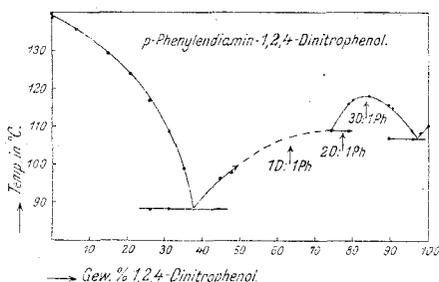


Fig. 3.

Was die Zusammensetzung der dinitrophenolärmeren Verbindung anlangt, so läßt sich natürlich, da das binäre Zustandsdiagramm nur unvollkommen realisierbar ist, keine einwandfreie Entscheidung darüber treffen.

Nach dem hypothetischen Verlauf der Schmelzlinie der Verbindung und der Lage des Umwandlungspunktes erscheint die Annahme einer Verbindung von 2 Mole Dinitrophenol—1 Mol *p*-Phenylendiamin am wahrscheinlichsten.

Die 1, 2, 4-dinitrophenolreichere Verbindung hat einwandfrei die Zusammensetzung

3 Mole 1, 2, 4-Dinitrophenol : 1 Mol Phenylendiamin.

Man sieht also hier wieder die gleichartige sterisch valenzbehindernde Wirkung der Nitrogruppe in *o*-Stellung zur OH-Gruppe. Während in *p*-nitrophenolreicheren Schmelzen von 1 Mol *p*-Phenylendiamin 4 Moleküle gebunden werden, vermindert sich die Zahl der von *p*-Diamin aufgenommenen Moleküle des Nitrophenols bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe in *o*-Stellung zur OH-Gruppe, indem von 1, 2, 4-Dinitrophenol nur mehr 3 Moleküle durch das *p*-Diamin aufgenommen werden.
