

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(XXXVIII. Mitteilung)

## Die binären Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol

Von

Robert Kremann und Otto Mauermann

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 6 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Nach den Versuchen von R. Kremann und H. Strohschneider in der XIII. Mitteilung dieser Folge<sup>1</sup> geben von den drei isomeren Phenylendiaminen das *o*-Phenylendiamin mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol und *o*- und *p*-Dinitrobenzol, das *m*-Phenylendiamin mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol, *o*- und *p*-Dinitrobenzol und das *p*-Phenylendiamin mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol auf Grund der aufgenommenen Zustandsdiagramme keine Verbindungen, sondern einfache Eutektika.

Verbindungen liegen nur vor in den Systemen von

*o*-Phenylendiamin — *m*-Dinitrobenzol  
*m*-Phenylendiamin — *m*-Dinitrobenzol  
*p*-Phenylendiamin — *p*-Dinitrobenzol.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch ein geringes Konzentrationsbereich ihrer primären Krystallisation und durch weitgehende Dissoziation im Schmelzfluß aus, so daß im besonderen bei den beiden erstgenannten Systemen die Schmelzlinie der Verbindung nahezu horizontal verläuft.

---

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 39, 505, 1918.

Dies ist auch der Grund, weshalb sich in den Zustandsdiagrammen die Zusammensetzung dieser Verbindungen nicht immer mit genügender Schärfe zu erkennen gibt. Ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich die folgende:

- 3 *m*-Dinitrobenzol : 2 *o*-Phenylendiamin, beziehungsweise  
 1 *m*-Dinitrobenzol : 2 *m*-Phenylendiamin, beziehungsweise  
 1 *p*-Dinitrobenzol : 1 *p*-Phenylendiamin.

Aus dem Gesagten geht also hervor, daß die totalen Affinitätsunterschiede der Dinitroderivate des Benzols, beziehungsweise des Toluols und der Phenylendiamine nicht erheblich sein können und gerade in der Nähe des Schwellenwertes liegen bei dem die Bildung von Verbindungen in solchen Konzentrationsbeträgen erfolgt, daß diese im festen Zustande noch nicht, beziehungsweise gerade eben zur Abscheidung kommen.

Es war also zu erwarten, daß dieser Affinitätsunterschied vergrößert würde durch Einführung einer dritten Nitrogruppe in das Benzol, daß also Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol mit sämtlichen drei isomeren Phenylendiaminen Verbindungen einfacher Zusammensetzung und erheblich geringer Dissoziation im Schmelzfluß geben würden, die innerhalb weiterer Gebiete zur primären Abscheidung gelangen würden.

Wie aus den in den folgenden sechs Tabellen wiedergegebenen Versuchen, die in den Figuren 1 bis 6 zur graphischen Darstellung gebracht sind, hervorgeht, gibt sowohl Trinitrobenzol, als auch Trinitrotoluol mit sämtlichen drei isomeren Phenylendiaminen äquimolekulare Verbindungen. In allen sechs untersuchten Fällen besteht das Zustandsdiagramm außer aus den Schmelzlinien der Komponenten aus einem dritten durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Trinitrobenzolgehalt von 33·7%, beziehungsweise ein Trinitrotoluolgehalt von 32·3% berechnet, laufenden dritten Ast.

Die Zustandsdiagramme der Systeme mit *o*- und *m*-Phenylendiamin ließen sich nach der Methode der Serienversuche ermitteln. Nur im System *m*-Phenylendiamin—Trinitrobenzol ließen sich ins Bereich von 42 bis 70% Trinitrobenzol infolge einer sekundären Reaktion keine Bestimmungen durchführen. Die beiden Systeme mit *p*-Phenylendiamin ließen sich aus dem gleichen Grunde nur mittels der Methode der Einzelversuche untersuchen.

Es liegt im System:

Trinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin der Schmelzpunkt der Verbindung bei 163° und 33·7% Diamin;

das Eutektikum der Verbindung und Diamin bei 92° und 93% Diamin;

- das Eutektikum der Verbindung und Trinitrobenzol bei  $108^{\circ}$  und  $3\%$  Diamin.
- Trinitrotoluol—*o*-Phenylendiamin der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $97\cdot5^{\circ}$  und  $32\cdot3\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Diamin bei  $83^{\circ}$  und  $57\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Trinitrotoluol bei  $65^{\circ}$  und  $9\%$  Diamin.
- Trinitrotoluol—*m*-Phenylendiamin der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $105^{\circ}$  und  $32\cdot3\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Diamin bei  $57\cdot5^{\circ}$  und  $90\cdot5\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Trinitrobenzol bei  $70^{\circ}$  und  $6\%$  Diamin.
- Trinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $168^{\circ}$  und  $33\cdot7\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Diamin bei  $45^{\circ}$  und  $82\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Trinitrobenzol bei  $105^{\circ}$  und  $7\%$  Diamin.
- Trinitrotoluol—*p*-Phenylendiamin der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $93^{\circ}$  und  $32\cdot3\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Diamin bei  $88^{\circ}$  und  $38\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Trinitrotoluol bei  $64^{\circ}$  und  $8\%$  Diamin.
- Trinitrobenzol—*p*-Phenylendiamin der Schmelzpunkt der Verbindung bei  $145\cdot5^{\circ}$  und  $33\cdot7\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung und Diamin bei  $106^{\circ}$  und  $64\%$  Diamin;  
 das Eutektikum der Verbindung Trinitrotoluol bei  $101\cdot5^{\circ}$  und  $9\%$  Diamin.

## Tabelle I.

System 1, 3, 5-Trinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin.a) Menge: 1, 3, 5-Trinitrobenzol 2·000 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.<sup>1</sup>

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin . . . .	0·0	2·43	4·42	6·98	9·91
Temp. der primären Krystallisation . . .	121	113·5	117·0	125·5	137
Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin . . . .	11·89	14·35	21·26	27·80	
Temp. der primären Krystallisation . . .	141	147	156	161	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $108^{\circ}$

b) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·000 g. Zusatz von 1, 3, 5-Trinitrobenzol.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin...	100·0	96·62	93·90	90·09	84·39
Temp. der primären Krystallisation...	101·0	98 <sup>1</sup>	93·5 <sup>1</sup>	98 <sup>1</sup>	108 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin...	76·43	69·20	63·09	57·64	54·20
Temp. der primären Krystallisation...	120	130	138 <sup>1</sup>	145	150·3
Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin...	51·81	46·20	40·32	39·37	35·78
Temp. der primären Krystallisation...	153 <sup>1</sup>	164	161 <sup>1</sup>	161	162

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92°

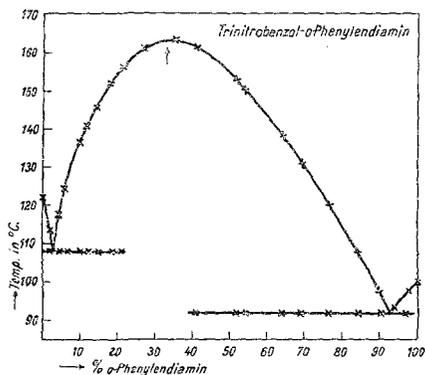


Fig. 1.

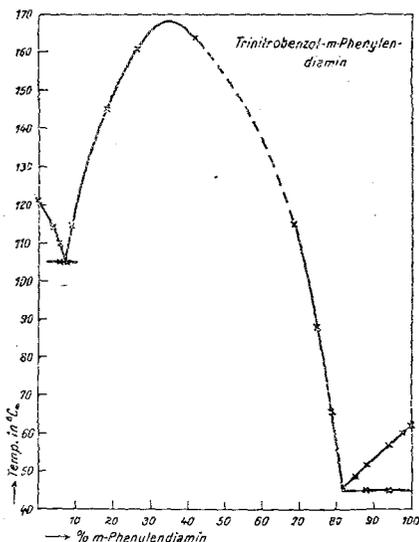


Fig. 2.

## Tabelle II.

### System 1, 3, 5-Trinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Trinitrobenzol 2·00 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin...	0·0	4·76	6·54	8·50	11·90
Temp. der primären Krystallisation...	122	114	110 <sup>1</sup>	115	120
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin...	18·70	26·2	41·52		
Temp. der primären Krystallisation...	145	161	164 <sup>2</sup>		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 105°

<sup>2</sup> Bei weiterem Zusatz ist eine Bestimmung wegen der hier stark in den Vordergrund tretenden sekundären Reaktion unmöglich.

b) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·00 g. Zusatz von 1, 3, 5-Trinitrobenzol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin.....	100	97·56	93·89	87·90	84·75
Temp. der primären Krystallisation.....	62	60	57 <sup>1</sup>	51·5 <sup>1</sup>	49
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin.....	81·97	77·91	73·80	68·03	
Temp. der primären Krystallisation.....	46	66	88	115	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 45·5°

Tabelle III.

System Trinitrobenzol—*p*-Phenylendiamin.

Einzelversuche mit je 2 g binärer Mischung.

Gewichtsprozent Trinitrobenzol .....	0·0	6·37	10	11·2	20
Temp. der primären Krystallisation .....	122	110 <sup>1</sup>	107 <sup>1</sup>	110 <sup>1</sup>	130
Gewichtsprozent Trinitrobenzol .....	30	35·2	40	50	60
Temp. der primären Krystallisation .....	143	145	143	135	122 <sup>2</sup>
Gewichtsprozent Trinitrobenzol .....	63·5	70	80	90	100
Temp. der primären Krystallisation .....	116 <sup>2</sup>	124 <sup>2</sup>	132·5	137·5	140·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·5°

2 » » » » » 116·0°

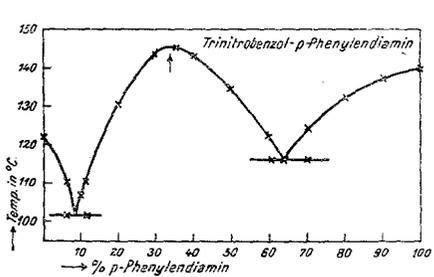


Fig. 3.

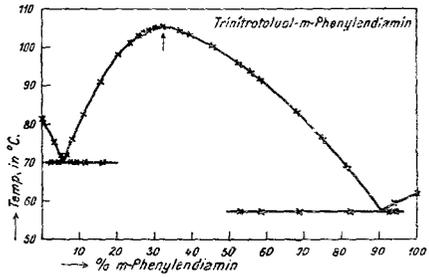


Fig. 4.

Tabelle IV.

System 1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol—*o*-Phenylendiamin.a) Menge: Trinitrotoluol. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin ..	0·0	4·76	8·26	10·31	16·67	18·70
Temp. der primären Krystallisation ..	81·0	75 <sup>1</sup>	68·0 <sup>1</sup>	69 <sup>1</sup>	84 <sup>1</sup>	87 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin ..	25·09	30·31	33·77	39·02	42·86	45·65
Temp. der primären Krystallisation ..	95	97	97·5	96·5 <sup>2</sup>	95 <sup>2</sup>	93 <sup>2</sup>
Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin ..	48·46	53·61	55·45	57·17		
Temp. der primären Krystallisation ..	92 <sup>2</sup>	87 <sup>2</sup>	85·0 <sup>2</sup>	84 <sup>2</sup>		

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

2 » » » » » 83°

b) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·00 g. Zusatz von Trinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin .....	100	93·46	80·45	71·18	64·84
Temp. der primären Krystallisation .....	101·0	99 <sup>1</sup>	95 <sup>1</sup>	90·5 <sup>1</sup>	87 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin .....	60·61	57·80			
Temp. der primären Krystallisation .....	85 <sup>1</sup>	83·0			

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83°

Tabelle V.

System 1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol—*m*-Phenylendiamin.a) Menge: Trinitrotoluol 2·00 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin ..	0·0	3·38	5·66	6·10	6·97
Temp. der primären Krystallisation ..	81	75 <sup>1</sup>	72 <sup>1</sup>	70 <sup>1</sup>	71·5 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin ..	8·26	10·90	15·61	20·32	23·68
Temp. der primären Krystallisation ..	76 <sup>1</sup>	82 <sup>1</sup>	91 <sup>1</sup>	98	101
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin ..	25·93	27·01	28·57	31·27	39·58
Temp. der primären Krystallisation ..	103	104	104·5	105	103·5
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin ..	45·80	52·72 <sup>2</sup>	58·07 <sup>2</sup>		
Temp. der primären Krystallisation ..	100	96 <sup>2</sup>	92 <sup>2</sup>		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 70°<sup>2</sup> » » » » » 57·5°b) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·00 g. Zusatz von Trinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin ..	100	93·46	91·32	90·50	81·30
Temp. der primären Krystallisation ..	62	59·5 <sup>1</sup>	58·5 <sup>1</sup>	57·5 <sup>1</sup>	69·5 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin ..	74·35	68·03	55·71	37·08	31·75
Temp. der primären Krystallisation ..	76 <sup>1</sup>	83 <sup>1</sup>	93 <sup>1</sup>	104·5	105

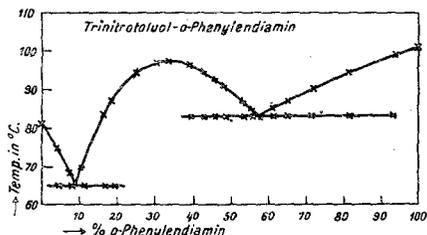
<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57°

Fig. 5.

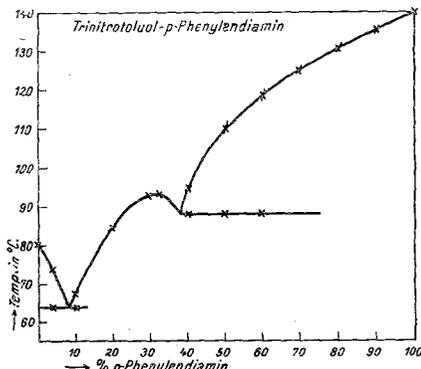


Fig. 6.

Tabelle VI.

System 1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol—*p*-Phenylendiamin.a) Menge: Trinitrotoluol 1·00 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin ..	0·0	4·99	8·42
Temp. der primären Krystallisation ..	81	74 <sup>1</sup>	64

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 64°

b) Einzelversuche mit je 2 g binärer Mischung.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin ..	10	20	30	33	38·5	40	50
Temp. der primären Krystallisation ..	67 <sup>1</sup>	85	93	93	88	95 <sup>2</sup>	110 <sup>2</sup>
Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin ..	60	70	80	90	100		
Temp. der primären Krystallisation ..	118·5 <sup>2</sup>	125	131	136	140		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 64°<sup>2</sup> » » » » » 88°