

Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Harnstoff enthalten

(Mit 4 Textfiguren)

Von

Nikola A. Puschin und Desider König

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Februar 1928)

In dieser Arbeit sind die Resultate der Untersuchung über binäre Systeme angeführt, welche einerseits aus Harnstoff, anderseits aus Trichloressigsäure, Phenol, Resorcin, Hydrochinon, α -Naphthol und Naphthalin zusammengesetzt sind. Alle Zustandsdiagramme sind mittels der thermischen Analyse ausgearbeitet und dabei sind die vollständigen Abkühlungskurven aufgenommen, d. h. es wurde nicht nur die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der geschmolzenen Mischung und die Temperatur ihrer vollständigen Erstarrung bestimmt, sondern auch die Dauer der eutektischen, bzw. der Übergangskristallisation. Viele Mischungen zeigten große Neigung zur Unterkühlung, welche man mit gewöhnlichen Mitteln, wie rechtzeitige Impfung mit dem entsprechenden Kristall u. dgl., bekämpfen mußte.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

t_1 = die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung;

t_2 = die Temperatur der eutektischen oder der vollständigen Kristallisation;

t_3 = die Umwandlungstemperatur;

z = die Dauer der eutektischen oder der vollständigen Kristallisation für 1 g Substanz, in Minuten ausgedrückt.

Das System: Harnstoff-Trichloressigsäure.

Dieses Zustandsdiagramm vollständig auszuarbeiten, ist nicht gelungen. Die Mischungen von der Konzentration 0 — 30% Trichloressigsäure zersetzen sich bei der Schmelzung stürmisch, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Die an Harnstoff weniger reichen Mischungen ließen sich wegen der niedrigeren Schmelztemperatur mittels thermischer Analyse untersuchen. Sie zeigten eine bedeutende Unterkühlung.

Die Resultate der Untersuchung dieses Systems sind in der Tabelle 1 angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1. Harnstoff-Trichloressigsäure.

Molprozent Trichloressigsäure	0	30	35	37	40	45	50	55	60	63	65
t_1	132	78	—	63	74.5	80	78	71	63	56.5	—
t_2	—	53	59	59	55	—	—	—	—	—	23
Molprozent Trichloressigsäure	78	80	85	90	100						
t_1	—	—	39	46	57						
t_2	27	26	23	14							

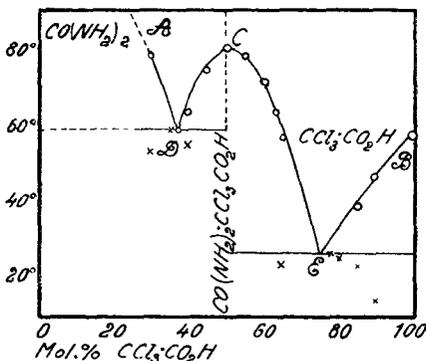


Fig. 1

Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff-Trichloressigsäure besteht aus drei Ästen AD , BE und DCE und wird durch die Anwesenheit zweier eutektischen Punkte und eines offenen Maximums zwischen ihnen charakterisiert. Letzteres entspricht der Konzentration von 50 Molprozent Trichloressigsäure. Daraus folgt, daß die Komponenten in festem Zustande eine bestimmte Verbindung von äquimolekularer Zusammensetzung bilden:



Sie schmilzt bei der Temperatur von 80° und hat einen ziemlich angenehmen Geruch. Die eutektische Mischung D enthält 37 Molprozent Trichloressigsäure und schmilzt bei 59° , während der eutektischen Mischung E die Koordinaten 75 Molprozent Trichloressigsäure und 27° entsprechen.

Das System: Harnstoff-Phenol.

Dieses System ist mittels der Methode der thermischen Analyse schon im Jahre 1906 von Kremann und Rodinis¹ untersucht worden, die zu dem Schluß kamen, daß beide Komponenten eine Verbindung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 : 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ bilden, welche aus einem Molekül Harnstoff und zwei Molekülen Phenol zusammengesetzt ist². Daher spielt in dieser Verbindung der Harnstoff die Rolle einer zweiwertigen Base. Kremann und Rodinis haben nur die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Mischung untersucht,

¹ Monatshefte f. Chemie 27, 138 (1906).

² Vergl. Eckenroth, Jahresber. f. Chemie 1886, 548.

während die Temperatur der eutektischen und Übergangskristallisation, sowie die Kristallisationsdauer, von ihnen nicht untersucht wurden. Die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung haben sie mittels Analyse der Kristalle, welche sich aus der geschmolzenen Mischung der Komponenten ausschieden, untersucht¹. Mit Hilfe derselben Methode hat Kremann² Systeme untersucht, die aus Harnstoff und *o*-, *m*- und *p*-Kresolen zusammengesetzt sind, und ist zu dem Schluß gekommen, daß der Harnstoff mit den *o*-, *m*- und *p*-Kresolen Verbindungen eingeht, welche äquimolekular zusammengesetzt sind, z. B. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$, wo sich der Harnstoff als einwertige Base benimmt, ähnlich wie er sich mit HNO_3 oder mit HCl verbindet.

Wir haben es unternommen, die Behauptung Kremanns, daß sich der Harnstoff gegen Phenol und Kresole verschieden verhält, zu kontrollieren. Wir haben uns ebenfalls der Methode der thermischen Analyse bedient, doch haben wir außer der Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle noch die Temperatur der eutektischen und Übergangskristallisation untersucht, sowie die Kristallisationsdauer bei diesen Temperaturen. Die für das System Harnstoff-Phenol erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 2 angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Resultate, welche für das System Harnstoff-*o*-Kresol erhalten wurden, werden auf anderer Stelle veröffentlicht werden.

Tabelle 2. Harnstoff-Phenol.

Molprozent Phenol	0	30	40	45	50	55	60	63		
t_1	132	113	104	95	87	78	70	—		
t_2	—	58	58	58	59	59	59	59		
z	—	0.9	1.3	1.7	—	2.5	2.6	3.0		
Molprozent Phenol	65	66.6	71	74	80	85	90	93.5	97	100
t_1	—	59	59	58	54	49	41	—	38	40.8
t_2	59	59	—	—	30	33	33	36	—	—
z	3.2	3.2	—	—	1.5	3.0	3.3	5.7	—	—

Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff-Phenol besteht aus drei Ästen: *AC*, *CD*, *BD*, und wird durch die Anwesenheit eines eutektischen und eines Übergangspunktes charakterisiert. Dem eutektischen Punkte *D* entsprechen die Koordinaten: 93.5 Molprozent Phenol und 36° und dem Übergangspunkt *C* 66.6 Molprozent Phenol und 59°. Aus diesem Diagramme kann man den bestimmten Schluß ziehen, daß der Harnstoff mit Phenol eine bestimmte chemische Verbindung eingeht. Zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Verbindung ist die Kristallisationsdauer der Verbindung bei der Temperatur des Übergangspunktes (59°) und bei der eutektischen Temperatur (36°) untersucht. Die Resultate der Bestimmungen sind auf dem Diagramme durch die Dreiecke *abc* und *bde* dargestellt. Wie man aus den Figuren ersieht, fällt das Maximum der Kristallisations-

¹ Monatshefte f. Chemie, 28, 1136 (1907).

² Monatshefte f. Chemie, 28, 1125 (1907).

dauer bei der Übergangstemperatur (59°) auf die Mischung von 66·6 Molprozent, derselben Mischung entspricht das Minimum der Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur (36°). Die Zusammensetzung der Verbindung wird auf diese Weise durch die Konzentration von 66·6 Molprozent Phenol bestimmt. Dadurch wird das Resultat Kremanns bestätigt, nämlich, daß die Verbindung, welche der Harnstoff mit Phenol bildet, der Formel $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entspricht. Der Harnstoff spielt demnach in der Verbindung die Rolle einer zweiwertigen Base, zum Unterschied von seinen oben erwähnten Verbindungen mit Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure, welche dem einwertigen Harnstoff entsprechen.

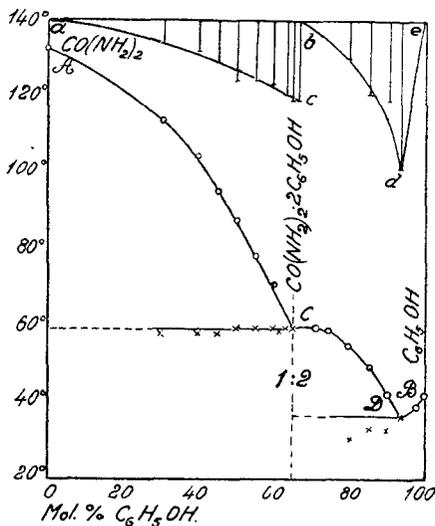


Fig. 2

Das System: Harnstoff-Resorcin.

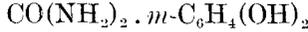
Die Resultate der Untersuchung dieses Systems sind in der Tabelle 3 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 3.

Molprozent Resorcin	0	15	20	25	30	35	40	50	60
t_1	132	116	106	96·5	—	—	98	101	97
t_2	—	72	85	85	90	90	90	—	79
z	—	0·4	0·9	1·3	1·9	1·6	0·9	—	0·6
Molprozent Resorcin	66·6	70	75	80	90	100			
t_1	93	89	—	90	100	111			
t_2	83	83·5	84	80	—	—			
z	1·4	1·7	2·4	1·5	—	—			

Das Zustandsdiagramm dieses Systems besteht aus drei Ästen und wird durch die Anwesenheit zweier eutektischen Punkte und eines offenen Maximums charakterisiert. Letzteres

entspricht einem äquimolekularen Verhältnis der Komponenten, welches auf die Ausscheidung einer Verbindung von der Zusammensetzung:



in fester Phase hinweist, in welcher auf ein Molekül Harnstoff nur ein Molekül Resorcin kommt. Wenn man aber die Zweiwertigkeit des Resorcins in Betracht zieht, muß man zugeben, daß in seiner Verbindung mit Harnstoff letzterer als zweiwertige Base auftritt, und daß demnach die Verbindung nach dem Karbamidphenolattypus zusammengesetzt ist. Karbamidresorcinat schmilzt bei der Temperatur von 101°. Was die beiden eutektischen Punkte betrifft, so entsprechen dem einen die Koordinaten: 30 Molprozent Resorcin und 90°, dem anderen 75 Mol-

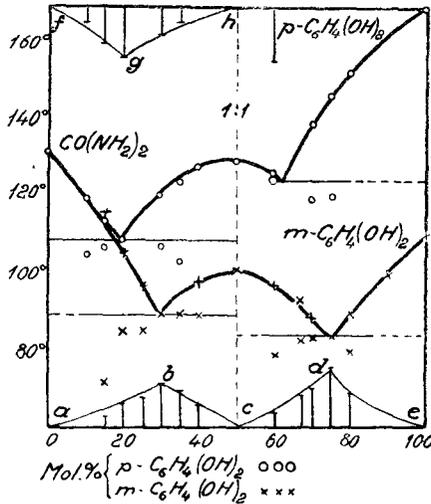


Fig. 3

prozent Resorcin und 84°. Die Lage der beiden eutektischen Punkte und die des Maximums auf dem Diagramme ist durch Messungen der Kristallisationsdauer bei beiden eutektischen Temperaturen kontrolliert (Dreiecke *abc* und *cde*).

Das System: Harnstoff-Hydrochinon.

Die Resultate der Untersuchung dieses Systems sind in der Tabelle 4 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 4.

Molprozent Hydrochinon	0	10	15	20	30	35	40
t_1	132	120	114	—	121	124	128
t_2	—	105	107	110	107	103	—
z	—	0.4	0.9	1.3	0.7	0.4	—
Molprozent Hydrochinon	50	60	70	75	80	100	
t_1	130	127	139	147	153	170	
t_2	—	125	120	121			

Das Zustandsdiagramm dieses Systems ist dem Zustandsdiagramme des vorgehenden Systems sehr ähnlich. Auch hier sieht man ein offenes Maximum bei der Konzentration von 50 Molprozent Hydrochinon und auf beiden Seiten derselben zwei eutektische Punkte. Das Maximum weist auf die Bildung einer äquimolekularen Verbindung $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ in festem Zustande hin. Letztere kristallisiert bei 130° und ist ihrer Zusammensetzung nach dem Karbamidresorcinat ähnlich. Das Eutektikum zwischen reinem Harnstoff und der Verbindung entspricht den Koordinaten: 20 Molprozent Hydrochinon und 110° . Seine Lage ist durch die Messung der Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur bestätigt (Dreieck *fgh*). Der eutektische Punkt zwischen dieser Verbindung und reinem Hydrochinon liegt um 63 Molprozent Hydrochinon und entspricht der Temperatur von 125° .

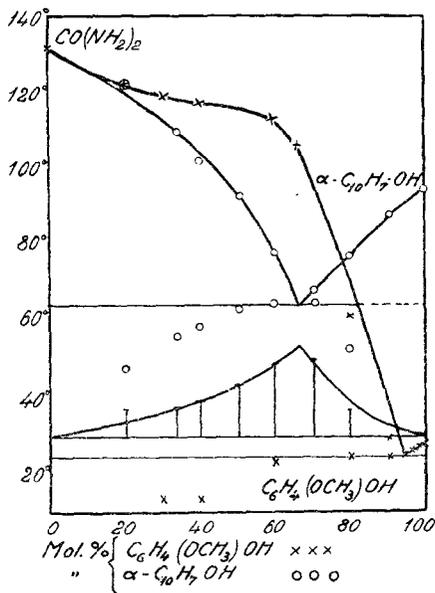


Fig. 4

Die Systeme: Harnstoff- α -Naphthol und Harnstoff-Guajakol.

Während Phenol, alle Kresole und alle zweiwertigen Phenole bestimmte Verbindungen mit Harnstoff bilden, zeigen α -Naphthol und Guajakol so schwache saure Eigenschaften, daß sie nicht imstande sind, mit Harnstoff feste bestimmte Verbindungen auszuscheiden, wie man dies aus den angegebenen Diagrammen ersieht.

Die Resultate der Untersuchungen sind in den Tabellen 5 und 6 angeführt und graphisch in Fig. 4 dargestellt.

Tabelle 5.

Molprozent Guajakol	0	20	30	40	60	65
t ₁	132	122	119	117	113	106
t ₂	—	—	13	13	23	—
Molprozent Guajakol	80	90	94	96	98	100
t ₁	61	29	24.5	26	27	28
t ₂	24	24	—	—	—	—

Wie man aus dem Diagramme 4 ersieht, ist die Löslichkeit des Harnstoffes in Guajakol ziemlich gering und überschreitet nicht 3 Gewichtsprocente (6 Molprozent). Das Zustandsdiagramm des Systems Harnstoff-Guajakol wird durch die Anwesenheit eines eutektischen Punktes charakterisiert, welcher bei der Konzentration von 94 Molprozent Guajakol und 24.5° liegt. Der Ast, welcher den eutektischen Punkt mit dem reinen Harnstoffe verbindet, hat eine etwas eigentümliche Form: in dem Gebiete von 0—60 Molprozent Guajakol neigt er sich allmählich und fällt dann bis zum eutektischen Punkte steil ab. Die eutektische Kristallisation kann man längs des ganzen Diagramms gut ersehen.

Tabelle 6.

Molprozent α -Naphtol	0	20	33.3	40	50	60
t ₁	132	122	110	102	93	78
t ₂	—	47	56	59	63	65
z	—	0.7	0.8	0.9	1.4	1.9
Molprozent α -Naphtol	70	80	90	100		
t ₁	68	77	88	95		
t ₂	65	53	—	—		
z	2.0	0.7	—	—		

Das Diagramm des Systems Harnstoff- α -Naphtol besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte schneiden. Dieser liegt bei 65° und bei der Konzentration 67 Molprozent α -Naphtol. In diesem System ist die Kristallisation der Mischungen bei der eutektischen Temperatur bestimmt und in Fig. 4 durch das Dreieck *abc* dargestellt. Es ist klar, daß auch in diesem System die Komponenten in festem Zustande nur mechanische Mischungen bilden.

Harnstoff-Naphthalin.
Harnstoff-Diphenyl.

Mit Naphthalin, wie auch mit Diphenyl, bildet der Harnstoff zwei flüssige Schichten. Der Harnstoff in flüssigem, wie auch in festem Zustande, ist spezifisch schwerer als Naphthalin und Diphenyl, und deshalb befindet er sich in den geschmolzenen Mischungen dieser Substanzen in der unteren Schichte. Die Löslichkeit des Harnstoffes in Naphthalin und umgekehrt die des Naphthalins in Harnstoff ist sehr gering. Mit gewöhnlichen Thermometern (nicht Beckmann) konnte man eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur reiner Substanzen nicht bemerken. Wenn man in Betracht nimmt, daß die Löslichkeit des

Harnstoffes in Benzol und Diphenyl ebenso gering ist, so kommt man zum Schlusse, daß die chemische Affinität des Harnstoffes zu den aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen sehr gering ist.

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Die Zustandsdiagramme von 7 binären Systemen, die einerseits aus Harnstoff, andererseits aus Trichloressigsäure, Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Guajakol, α -Naphthol, Naphthalin und Diphenyl zusammengesetzt sind, wurden nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die Versuche zeigten, daß der Harnstoff mit Trichloressigsäure, Resorcin, Hydrochinon und Phenol bestimmte Verbindungen eingeht und dabei zeigten dieselben mit den drei ersten Substanzen eine äquimolekulare Zusammensetzung, während sie mit Phenol nach dem Typus: 1 Mol Harnstoff: 2 Mol Phenol zusammengesetzt ist. Mit Guajakol und α -Naphthol bildet der Harnstoff in kristallinischem Zustande nur mechanische Mischungen, mit Naphthalin und Diphenyl vermischt er sich auch in flüssigem Zustande nicht, sondern bildet zwei Schichten.

Zágreb, Chemisches Institut der Universität.