

Zur isomorphen Vertretbarkeit von OH, NH₂, CH₃ und Cl: Pentachlorbenzolgruppe*.

Von Maria Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Okt. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Vor kurzem wurde über die Mischbarkeit bei 1,2,4-Di-¹ und 1,2,4,6-Trinitrokörpern² berichtet. Die Verhältnisse der Mischkristallbildung bei diesen Körpern waren vielfach sehr kompliziert, lückenlose Mischbarkeit der stabilen Modifikationen wurde bei keinem der untersuchten Systeme beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun die Vertretbarkeit von OH, NH₂, CH₃ und Cl in der Pentachlorbenzolgruppe geprüft. Es stellte sich heraus, daß von den möglichen 6 Systemen 5 lückenlose Mischkristallreihen bilden, ein System aber Mischbarkeit mit Mischungslücke besitzt, und zwar das Substanzpaar Pentachloranilin und Hexachlorbenzol. Da sowohl Pentachloranilin wie auch Hexachlorbenzol mit Pentachlorphenol und Pentachlortoluol lückenlose Mischkristallreihen bilden, Pentachlorphenol und Pentachlortoluol ihrerseits auch lückenlos mischbar sind, so muß dasselbe Kristallgitter vorliegen. Die beschränkte Mischbarkeit zwischen der NH₂- und der Cl-Verbindung muß daher auf Überschreitung der Toleranzgrenze innerhalb derselben Kristallart und nicht auf Isodimorphie zurückgeführt werden. Bisher ist in der organischen Chemie ein derartiges Beispiel nicht bekannt geworden. Es handelt sich hier um ein ähnliches Verhalten, wie es in der anorganischen Chemie zwischen Kupfer, Silber und Gold bekannt ist, wobei Kupfer und Gold sowie Silber und Gold lückenlos mischbar sind, Kupfer und Silber dagegen eine Mischungslücke aufweisen.

* Diese Arbeit wurde im April 1944 in der Z. f. physik. Chem. eingereicht und konnte dort aus kriegsbedingten Gründen nicht mehr erscheinen.

¹ M. Brandstätter, Mh. Chem. **76**, 350; **77**, 1 (1947).

² A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) **188**, 201 (1941). — A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 60 (1943). — A. Kofler und M. Brandstätter, Mh. Chem. **78**, 65 (1948).

Von Pentachlorphenol³ und Hexachlorbenzol⁴ sind die kristallographischen Konstanten bekannt. Ein Vergleich ist allerdings nicht möglich, da von Pentachlorphenol die bei Raumtemperatur stabile Modifikation II gemessen wurde, während an der Mischkristallbildung die aus der Schmelze entstehende Form I beteiligt ist.

Vorerst wurden die Einzelsubstanzen auf mikroskopischem Wege untersucht. Die Durchführung der mikroskopischen Beobachtungen gestaltete sich einigermaßen schwierig, da die Substanzen durch besonders große Flüchtigkeit ausgezeichnet sind. Durch Verwendung eines Deckglaskittes konnten jedoch diese Störungen soweit herabgesetzt werden, daß die Ausführung der Untersuchung möglich war. Bei allen Reinsubstanzen und in den Gemischen war kurz vor dem Schmelzen eine Umlagerung der Kristalle zu beobachten, die einer polymorphen Umwandlung sehr ähnlich erscheint. Daß es sich aber nicht um Polymorphie handelt, war daraus zu ersehen, daß die Umlagerung nicht vollständig vor sich ging. Es konnten bereits umgelagerte und ursprüngliche Kristalle nebeneinander bei derselben Temperatur zum Schmelzen gebracht und im Gleichgewicht kristallisiert werden. Außerdem konnte man ein und denselben Kristall an einem Ende fortschreitend sich vergrößern sehen, während er an einer anderen Stelle selbst umlagert wurde. Diese Umlagerungserscheinungen hängen offenbar mit der großen Flüchtigkeit der Substanzen zusammen.

Bei Pentachlorphenol liegt ein Enantiotropiefall vor, während bei den drei übrigen Substanzen keine instabilen Modifikationen beobachtet werden konnten.

Pentachlorphenol: Schmp. 190°. *Fels*³ beschreibt zwei Modifikationen, die zueinander im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Die aus Benzol kristallisierte Form stellt Modifikation II dar, welche bei Raumtemperatur stabil ist. Beim Erhitzen wandelt sie sich zwischen 65 und 70° in Modifikation I um. Der Schmelzpunkt von Form II konnte nicht bestimmt werden. Die enantiotrope Umwandlung beobachtet man am besten an Nadeln der aus Benzol kristallisierten Substanz, wobei man die beim Erwärmen erfolgende erste Umwandlung nicht zu Ende gehen läßt, so daß die Rückverwandlung besser verfolgt werden kann. Sind nämlich keine Keime für Modifikation II mehr vorhanden, so tritt die Rückverwandlung manchmal erst nach längerer Zeit ein.

Pentachloranilin: Schmp. 232°.

Pentachlortoluol: Schmp. 219°.

Hexachlorbenzol: Schmp. 227°. Nach *K. Schaum* und Mitarbeitern⁵ ist die Substanz dimorph. Bei der mikroskopischen Untersuchung konnte eine 2. Modifikation nicht beobachtet werden, hingegen waren die Umlagerungserscheinungen hier besonders gut zu verfolgen.

Die folgenden Substanzpaare bilden eine kontinuierlich ansteigende ununterbrochene *Mischkristallreihe nach Typus I*.

³ *G. Fels*, Z. Kristallogr. **32**, 369 (1900).

⁴ *G. Fels*, Z. Kristallogr. **32**, 367 (1900).

⁵ *K. Schaum, K. Schaeling* und *F. Klausung*, Liebigs Ann. Chem. **411**, 161 (1916).

I. Pentachlorphenol : Pentachloranilin. Abb. 1.

Gew. % A:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	190	200	209	213	217	225	232

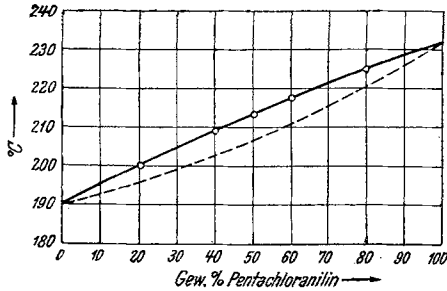


Abb. 1. Pentachlorphenol : Pentachloranilin.

II. Pentachlorphenol : Pentachlortoluol. Abb. 2.

Gew. % T:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	190	196	202	205	207	214	219

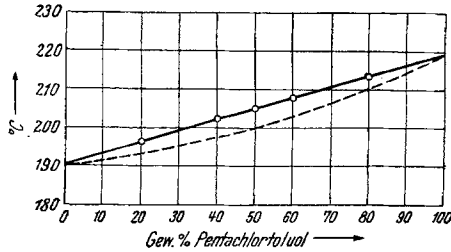


Abb. 2. Pentachlorphenol : Pentachlortoluol.

III. Pentachlorphenol : Hexachlorbenzol. Abb. 3.

Gew. % C:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	190	198	205	209	213	220	227

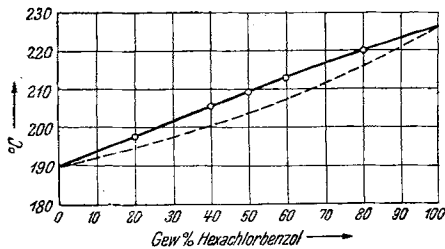
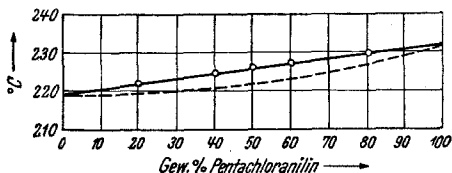


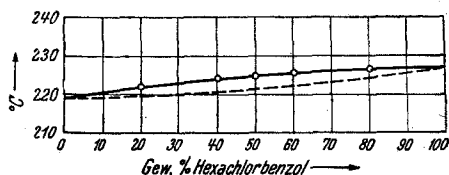
Abb. 3. Pentachlorphenol : Hexachlorbenzol.

IV. *Pentachlortoluol* : *Pentachloranilin*. Abb. 4.

Gew. % A:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	119	122	124	125	127	129	132

Abb. 4. *Pentachlortoluol* : *Pentachloranilin*.V. *Pentachlortoluol* : *Hexachlorbenzol*. Abb. 5.

Gew. % C:	0	20	40	50	60	80	100
Schmp.:	219	222	223,5	224	225	226	227

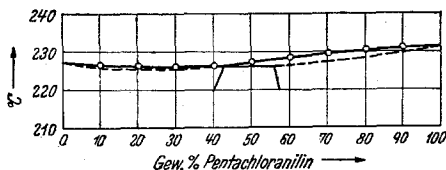
Abb. 5. *Pentachlortoluol* : *Hexachlorbenzol*.

Die lückenlose Mischbarkeit der oben beschriebenen Systeme wurde einerseits im Kontaktpräparat⁶ festgestellt und andererseits an Kristallisaten aus Mischungen beobachtet. Die *Kontaktpräparate* zeigen alle das isomorphe Weiterwachsen der Kristalle der höher schmelzenden Komponente in der Schmelze der niederen Komponente und bei neuerlichem Erwärmen das Verhalten nach Typus I, d. h. daß innerhalb der Mischzone beim Schmelzvorgang keinerlei Phasenwechsel vor sich geht. Die Kristalle der *Gemische* erstarren vollständig einheitlich.

VI. *Hexachlorbenzol* : *Pentachloranilin*. Abb. 6.

Bei diesem System wurde *beschränkte Mischbarkeit* gefunden.

Gew. % A:	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100
Schmp.:	227	226,5	226,2	226	226	226	227	228	229	230	231	232

Abb. 6. *Hexachlorbenzol* : *Pentachloranilin*.

⁶ A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 187, 363 (1941); Z. Elektrochemie 47, 810 (1941); Naturwiss. 31, 553 (1943).

Im Kontaktpräparat gelingt es nicht, die Kristallisationsfront von A isomorph durch die Mischzone und in der Schmelze von B weiterwachsen zu lassen, hingegen läßt sich Keiminduktion von B an Kristallen von A beobachten. Statt lückenloser Mischbarkeit liegt hier nur beschränkte Mischbarkeit vor, die einem Typus V mit einem nur wenig unter dem Schmelzpunkt der tieferschmelzenden Komponente liegenden Eutektikum (226°) entspricht. Auf Grund der oben beschriebenen lückenlosen Mischkristallbildung handelt es sich hier um eine Überschreitung der Toleranzgrenze bei an sich gleichen Kristallarten. Der Phasenwechsel innerhalb der Mischzone läßt sich an einem Kontaktpräparat während des Kristallisierens oder Schmelzens eindeutig verfolgen. Gemische im Bereiche der Mischungslücke erstarren nicht einheitlich, sondern lassen zwei hintereinander ablaufende Kristallisationsvorgänge (am besten an 50%igen Mischungen) erkennen.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme bei diesen Substanzen war mit Schwierigkeiten verbunden, insofern, als sie alle sehr stark flüchtig sind (der Sublimationsbeginn liegt durchschnittlich bei 60°) und relativ hoch schmelzen. Mit Ausnahme der einfachen Schmelzpunktbestimmung wurden immer Kristallfilme hergestellt, die dann zugekittet wurden. Ich verwendete dazu einen uns vom Werk Ürdingen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft freundlicherweise zur Verfügung gestellten Kitt, der aus 10% Movital O. X., 60% Sprit und 30% Benzol besteht. Er hält Temperaturen bis zu 230° gut aus und schließt das Präparat doch so gut ab, daß die nötigen Bestimmungen ohne die sehr störende Sublimation durchgeführt werden konnten. Es wird also ein Präparat zuerst durch Auflegen bei einer höheren als der Schmelztemperatur der Substanz bzw. des Gemisches rasch durchgeschmolzen und zur Vermeidung von großem Substanzverlust sofort auf einen kalten Block gelegt. Nun bestreicht man den Rand des Deckglases mit dem Lack und legt das Präparat zum Trocknen einige Minuten auf eine warme Platte von etwa 50–80°. Sodann kann die Bestimmung ausgeführt werden. Für die Herstellung von Kontaktpräparaten ist es hier notwendig, beide Substanzen schon vor dem Schmelzen unter das Deckglas zu bringen. Es wird wieder möglichst rasch durchgeschmolzen, wobei man mit der Pinzette auf das Deckglas drückt, um allzu starker Vermischung durch die heftige Sublimation vorzubeugen. Das Einkitten geschieht genau so wie bei gewöhnlichen Flächenpräparaten. Es kommt manchmal vor, daß bei hoher Temperatur durch Überdruck das Deckgläschen unter heftigen Sublimationserscheinungen etwas abgehoben wird. Man schmilzt dann am besten neuerdings wieder vollständig durch, um eine einheitliche Kristallfläche zu erhalten.

Besonders für die Beobachtung der Kontaktpräparate wurde ein Präparatverschieber verwendet, um das isomorphe Fortwachsen gut verfolgen zu können, wobei außerdem der Apparat nicht abgeschaltet, sondern der Widerstand auf etwa 150° gestellt wurde, so daß die Kristallisation langsam vor sich ging. Dies war besonders für das letzte Beispiel (VI) wichtig, da die Keiminduktion ein isomorphes Fortwachsen vortäuschen könnte.