

Zur isomorphen Vertretbarkeit von H, OH, Cl : s-Trinitrobenzol, Pikrinsäure, Pikrylchlorid*.

Von A. Kofler und M. Brandstätter (Innsbruck).

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 17. Mai 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Mai 1947.)

Von den Zweistoffsystemen zwischen s-Trinitrobenzol, Pikrinsäure, Pikrylchlorid finden sich im Schrifttum nur Angaben über Pikrinsäure : : Pikrylchlorid von N. Jeffremow¹ und H. Tittus², nach denen dieses System dem Typus V Roozeboom³ zuzurechnen ist. Außer der Neuaufnahme der Systeme s-Trinitrobenzol : Pikrinsäure und s-Trinitrobenzol : Pikrylchlorid konnten unsere Untersuchungen auf Grund der Berücksichtigung der Polymorphieverhältnisse auch das bereits bekannte System Pikrinsäure : : Pikrylchlorid^{1, 2} berichtigen und vervollständigen.

Alle drei Stoffe sind *polymorph*. Bei Pikrinsäure lassen sich drei, bei den beiden anderen Stoffen je fünf Modifikationen feststellen.

Die 5 Modifikationen des *s-Trinitrobenzols* haben folgende Schmelzpunkte: I 123,5°, II 110°, III 109°, IV 106°, V 88°.

s-Trinitrobenzol war im Schrifttum als monotrop dimorph⁴ bekannt. In einer früheren Mitteilung⁵ wurde über drei Modifikationen (123,5°, 110°, 106°) berichtet, von denen die beiden letzteren sich gegeneinander enantiotrop verhalten mit einem Umwandlungspunkt von 85°. Bei den jetzigen Untersuchungen wurden bei Trinitrobenzol zwei weitere Modifikationen aufgefunden mit den Schmelzpunkten 109° und 88°.

Die Keimbildung der instabilen Formen ist bei verschiedenen Präparaten nicht gleichartig. Während eines der verwendeten Präparate bei rascher spontaner Kristallisation (Äufliegen eines geschmolzenen Präparates auf einen Metallblock) stets die

* Diese Arbeit wurde im Jänner 1944 bei der „Z. phys. Chem.“ eingereicht und konnte dort aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

¹ N. H. Jeffremow, I. Russ. Ges. (chem.) 50, 441. Zitiert nach Chem. Zbl. 1923 III, 379.

² H. Tittus, Dissertation Würzburg 1927.

³ E. Roozeboom, Z. physik. Chem. (A) 30, 1385 (1894).

⁴ K. Schaum, K. Schaeling und F. Klausing, Liebigs Ann. Chem. 111, 193 (1916).

⁵ A. Kofler, Z. physik. Chem. (A) 188, 201, (1941).

Form 106° ausbildete, entstand bei einem anderen primär immer die Form 109°. Modifikation V (88°) wurde zum ersten Male in einem Kontaktpräparat mit Pikrylchlorid gefunden, ohne daß eine Impfbeziehung zwischen einer der Pikrylchloridformen zu dieser Modifikation festzustellen ist. Die Wirkung beruht offenbar in der nicht näher erklärbaren Unterdrückung der Keimbildung der sonst spontan auftretenden instabilen Formen. Modifikation V bildet derbe, gerade abgeschnittene Stengel mit schiefer Auslöschung und zeigt wenig Neigung, eine andere Form zu induzieren, weshalb man ihren Schmelzpunkt, wenn sie einmal entstanden ist, in der Regel leicht bestimmen kann. Von Modifikation III (109°) wird sie bei Raumtemperatur bei fortschreitender Umwandlungsfront unter Bildung eines strauchartigen Sekundärgefüges umgewandelt, während IV (106°) in III (109°) diffus übergeht, d. i. von zahlreichen neuen Keimen aus, so daß in diesem Fall sekundär eine kleinfleckige Struktur entsteht. Besonders bemerkenswert ist die Umwandlung von III (109°) in II (110°). Sie erfolgt besonders bei höheren Temperaturen so rasch und unter kaum erkennbarer Änderung des kristalloptischen Verhaltens, daß der Vorgang bei den früheren Untersuchungen⁵ nur als Umlagerung und nicht als Phasenwechsel gedeutet wurde. Erst bei der Untersuchung von s-Trinitrobenzol im System mit Pikrylchlorid konnte infolge der durch die Beimengung bewirkten verzögerten Umwandlung erkannt werden, daß es sich bei den beobachteten Vorgängen um zwei differenzierbare Kristallphasen handelt. Die strukturelle Verwandtschaft der beiden Formen ist nicht nur aus der keiminduzierenden Wirkung, sondern auch aus der Art des bei der Umwandlung entstehenden Sekundärgefüges, das aus Lamellensystemen besteht, zu erschließen.

Pikrinsäure besitzt drei Modifikationen mit den Schmelzpunkten: I 122°, II 105°, III 75°.

Die instabilen Formen sind sehr unbeständig und kommen spontan kaum zur Ausbildung. Modifikation III wurde bei den früheren Untersuchungen⁵ durch isomorphes Fortwachsen der stabilen Modifikation des s-Trinitrobenzols im Kontaktpräparat^{6, 7} mit Pikrinsäureschmelze gefunden. Modifikation II konnte *Brandstätter*⁸ im Kontaktpräparat mit Styphninsäure erhalten.

Bei 2, 4, 6-Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) konnten wir fünf Modifikationen feststellen⁹: I 81°, II 61°, III 60°, IV 59°, V 58°.

Die nach dem *Grimmschen Verschiebungssatz*¹⁰ unter den drei genannten Stoffen wahrscheinliche kristallchemische Verwandtschaft wurde von früheren Untersuchern¹¹ der Kristallstrukturen nicht erkannt, und zwar stellten *E. Hertel* und *G. F. Römer*¹¹ bei der röntgenographischen Untersuchung der Kristallstrukturen des Trinitrobenzols fest, daß dieses mit den Gitterstrukturen der Substituenten Cl, Br, J, OH usw. *nicht die mindeste Analogie zeige*. Bei unseren mikroskopischen Untersuchungen konnten wir die vorhandenen Verwandtschaftsverhältnisse aufklären; die drei Stoffe verhalten sich *isodimorph*. Im System s-Trinitrobenzol (B) : Pikrinsäure (P)

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

⁷ L. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Z. Ver. Dtsch. Chem. Beih. **46** (1942). — A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck 1947.

⁸ M. Brandstätter, Mikrochemie **33**, 25 (1947).

⁹ A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem. **192**, 60 (1943).

¹⁰ H. G. Grimm, Z. Elektrochemie **31**, 474 (1925).

¹¹ E. Hertel und G. Römer, Z. physik. Chem. (B) **22**, 280 (1933).

bildet P I (122°) eine lückenlose Mischkristallreihe mit B III (109°), d. h. die Kristallstruktur der stabilen Trinitrobenzolmodifikation ist in der instabilen Form III der Pikrinsäure vertreten ($P\text{ I} = P\text{ III}$); in dem System Pikrylchlorid (Cl) : P bzw. Cl : B lässt sich bei Raumtemperatur eine Mischkristallreihe vom P-Typus bis zu einem Gehalt von 70% Pikrylchlorid realisieren; im System Cl : B nimmt diese Mischkristallreihe B III, die, wie oben, erwähnt dem Strukturtypus von P I entspricht, zwischen 30 und 68% Trinitrobenzolgehalt als neue Kristallart, d. i. stabilisierte Zwischenphase¹², am Schmelzdiagramm teil.

Die im System *Pikrinsäure : s-Trinitrobenzol* (Abb. 1) von der stabilen Pikrinsäure zu der Modifikation III des Trinitrobenzols gehende Mischkristallreihe ($P\text{ I} = B\text{ III}$) ist bis 80% B-Gehalt absolut stabil und wird hier von der zweiten vollständigen, von dem stabilen B zur instabilen

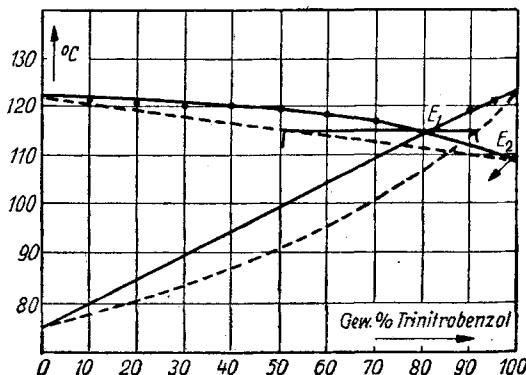


Abb. 1. Pikrinsäure : s-Trinitrobenzol. Gekreuzte Isodimorphie.

Modifikation der Pikrinsäure gehenden Reihe ($B\text{ I} = P\text{ III}$) in einem Eutektikum von 115° (E_1) geschnitten (Abb. 1). Die erstgenannte Reihe $P\text{ I} = B\text{ III}$ wird aber knapp vor ihrem Ende nochmals von einem Kurvenast geschnitten, der von B II (110°) ausgeht und mit der Mischkristallreihe $P\text{ I} = B\text{ III}$ ein Eutektikum bei $109,5^\circ$ und 99% B-Gehalt liefert (E_2).

Im Kontaktpräparat einer 98%igen Mischung mit reinem Trinitrobenzol erscheint das nur um $\frac{1}{2}^\circ$ niedriger liegende Eutektikum infolge der außergewöhnlich großen Ähnlichkeit der beiden Formen 110° und 109° , wodurch auch nach erfolgter Umwandlung der Form III (109°) in II (110°) ein scheinbar einheitliches Kristallisat entsteht, wie das Minimum in einer durchgehenden Mischkristallreihe. Daß es sich aber bei der Form 110° um eine von der Form 109° verschiedene Phase handelt, wurde zuerst in dem System von B mit Pikrylchlorid erkannt, wo der der Form 110° angehörende

¹² A. Kofler, Z. Elektrochemie 50, 104 (1944).

kleine Kurvenast mit der entsprechenden Teilkurve einen Umwandlungspunkt liefert, bei dem der Phasenwechsel leicht beobachtet werden kann.

Gew.%: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100,
Schmp.: 122, 121, 121, 120, 120, 119, 118,5, 116,5, 115, 119, 121, 123,5

Bemerkenswert ist die Beeinflussung der Keimbildung durch geringen Gehalt (1 – 2%) an Pikrinsäure: es zeigt sich nämlich an Schmelzen desjenigen Präparates, das, wie eingangs erwähnt wurde, bei spontaner Kristallisation stets B III ausbildete, bei 1 – 2%iger Beimengung von Pikrinsäure (oder auch Pikrylchlorid) nunmehr spontan immer die Form IV (106°).

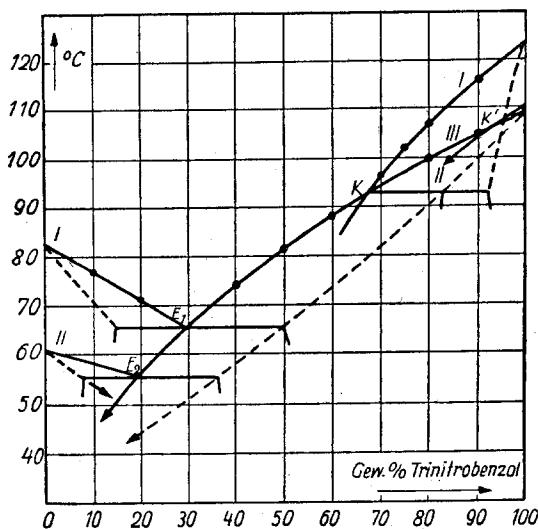


Abb. 2. Pikrylchlorid : s-Trinitrobenzol. Typus V mit stabilisierter Zwischenphase.

Im System *Pikrylchlorid : s-Trinitrobenzol* steht als Hauptmischkristallreihe, die über ein großes Mischungsintervall des Diagramms vertreten ist, wenn auch in geringerem Maße als im System s-Trinitrobenzol : Pikrinsäure, wiederum der Gittertyp der stabilen Pikrinsäure (=B III) im Vordergrund. Sie ist bis über 70 % Cl-Gehalt realisierbar und zwischen 29 bis 68 % B-Gehalt als stabilisierte Zwischenphase¹² die beständigste Kristallart. Der von B II (110°) absteigende kleine Ast bildet mit B III einen Umwandlungspunkt bei 94 % B und 107°. Außer der unvollständigen B I-Reihe und Cl I-Reihe ist noch die ebenfalls unvollständige Cl II-Reihe bemerkenswert, da sie Keimbildner für die B III-Reihe ist. Die Folge davon ist, daß bei spontaner Kristallisation von Mischungen bei Raumtemperatur in Bereichen unter 40 % B-Gehalt zweiphasige Kristallisate entstehen, die außer B II nicht Cl I, sondern Cl II enthalten und daher

schon bei $E_2 = 56^\circ$ zu schmelzen beginnen bzw. sich in Cl I umwandeln (Abb. 2).

Gew. %. 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 90, 100.
Schmp. 83, 78, 72, 66, 74, 82, 84, 97, (98) 102, (100) 107, (105) 116, 123,5

In beiden beschriebenen Systemen ist besonders die Änderung der relativen Stabilitätsverhältnisse von Mod. II des Trinitrobenzols durch geringe Beimengungen hervorzuheben. Im System Pikrinsäure : Trinitrobenzol tritt über 10 % Beimengungen von P kaum mehr spontan die Form II, sondern Form III (die dem stabilen Gittertyp von P korrespondierend¹³ ist) auf; im System mit Pikrylchlorid liegt dieser Punkt bei 6 % Pikrylchloridgehalt. In beiden Fällen lässt sich die bereits bekannte Tatsache, daß

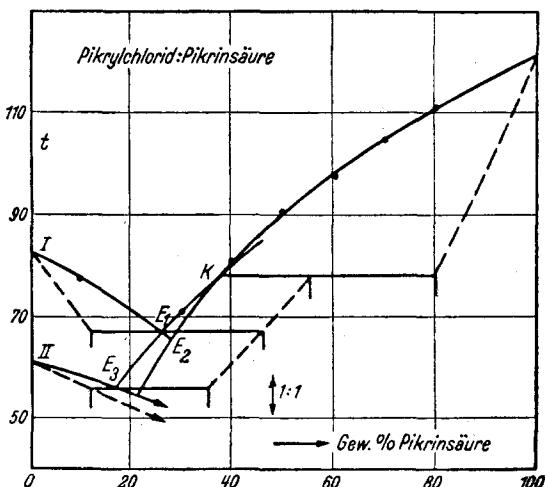


Abb. 3. Pikrylchlorid : Pikrinsäure. Typus V mit stabilisierter Zwischenphase.

die Stabilitätsverhältnisse mancher Modifikationen schon durch geringe Beimengungen geändert werden, direkt aus dem Verhalten im Schmelzdiagramm erklären.

Im System *Pikrylchlorid : Pikrinsäure* tritt außer der P I-Reihe (der auch in diesem System wie in den beiden oben beschriebenen die größte Bedeutung zukommt, da sie ab 37 % P-Gehalt die Schmelzkurve liefert) in untergeordnetem Maße die Cl II-Reihe hervor. Sie lässt sich bis etwa 30 % P-Gehalt verfolgen; bei höherer P-Konzentration bildet sie *Synkristallitate*¹⁴ mit der P I-Reihe, wenn die Kristallisation unter 50° er-

¹³ P. Groth, Elemente der physikalischen und chemischen Kristallographie, München-Berlin, 1921, S. 317.

¹⁴ A. Kofler, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 391 (1943); **77**, 110 (1943).

folgt. In diesem System tritt wieder eine stabilisierte Zwischenphase auf, und zwar zwischen dem Eutektikum E_1 und dem Übergangspunkt K, d. i. zwischen 26 – 37% P-Gehalt, die sich aber nicht bis zu einer der reinen Komponenten verfolgen läßt. Möglicherweise hängt sie mit einer äquimolekularen Molekülverbindung zusammen. Die Zwischenphase bildet mit Cl II ein Eutektikum bei 56° (Abb. 3).

Gew.% : 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100.
Schmp.: 83, 78, 72, 72, 82, 91, 98, 105, 112, 117, 122.

Auch hier zeigt sich wieder deutlich die Impfbeziehung zwischen der P I- und der Cl II-Reihe, die im Mischungsbereich von etwa 20 bis 80% P-Gehalt bei Kristallisation im unterkühlten Zustand zur Ausbildung von Synkristallisaten¹⁴ führt, die von einphasigen Kristallisaten nicht zu unterscheiden sind. Beim Erwärmen tritt in entsprechenden Mischungsbereichen der Schmelzbeginn bei 56° entsprechend dem Eutektikum E_3 der Abb. 3 ein unter langsamer Ausscheidung der stab. Zwischenphase. Es ist besonders hervorzuheben, daß die spontane K. G. von Cl I in Mischungen über 20% P-Gehalt stark zurücktritt, und zwar nicht nur im mikroskopischen Präparat, sondern auch bei Versuchen mit Makromethoden. Es entstehen hier wie bei mikroskopischer Arbeitsweise Synkristallisate von P I und Cl II. Dies ist der Grund, warum frühere Untersucher^{1, 2} als Eutektikum nicht 67° , sondern Werte unter 60° angeben, die dem instabilen Eutektikum E_3 der Abb. 3 entsprechen.