

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XV. Mitteilung

Die binären Systeme von Benzophenon einerseits, Phenolen und deren Derivaten andererseits

Von

Robert Kremann und Ludwig Zechner

Aus der phys. chem. Abt. des Chemischen Institutes der Universität Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

Aus den einschlägigen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, daß an der Gruppe $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$, wie z. B. in den Ketonen, in Aldehyden, in Säureamiden etc. ein Valenzkraftfeld vorliegt, vermittels dessen Bindung an das Valenzkraftfeld der OH-Gruppe in Phenolen z. B. erfolgen kann.

Sind in einem Molekül Phenol mehrere OH-Gruppen vorhanden, so wird entweder an jeder OH-Gruppe ein Molekül des Ketons gebunden, oder aber sind infolge einer Art sterischer Valenzbehinderung nur einzelne OH-Gruppen des mehrwertigen Phenols wirksam.

So ergibt sich z. B. aus den betreffenden Zustandsdiagrammen¹ die Existenz der Verbindungen

¹ Schmidling und Lang, Ber., 43, 2812, 1910.

- 1 Mol Cyclohexanon. 1 Phenol,
 1 Mol Aceton. 1 Phenol,
 2 Mol Aceton. 1 Resorcin,
 3 Mol Aceton. 1 Pyrogallol einerseits, der Verbindungen
 1 Mol Aceton. 1 Brenzkatechin,
 1 Mol Aceton. 1 Hydrochinon andererseits.

Säureamide, wie Acetamid und Benzamid bilden Verbindungen mit 2 Molekülen Phenol, d. h. da die NH_2 -Gruppe in Amiden 1 Mol Phenol (in der Regel) aufnimmt, wird das

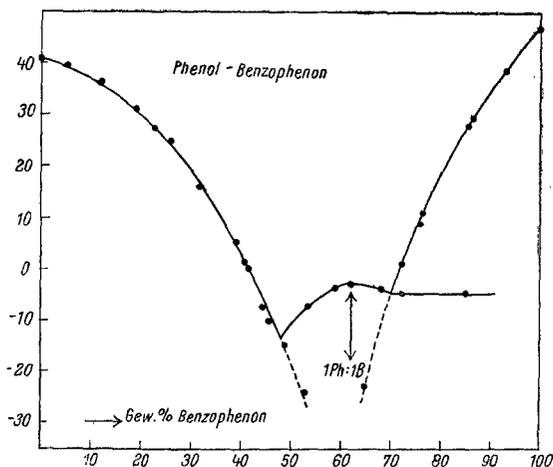


Fig. 1.

zweite Mol Phenol durch Vermittlung der CO-Gruppe aufgenommen.¹ Doch scheint hier im besonderen die Bindung unter schwächerer Affinität zu erfolgen, indem durch Einführung der Nitrogruppe in das Phenol, auch in der *m*- und *p*-Stellung — scheinbar sterisch — die Aufnahme der drei isomeren Nitrophenole durch die CO-Gruppe durch Säureamide behindert wird. Denn diese binden von *m*- und *p*-Nitrophenol nur mehr je 1 Mol, und zwar vermutlich vermittle der NH_2 -Gruppe,² da andererseits ja Amide, wie von

¹ R. Kremann und Max Wenzing, *Monatsh. f. Chemie*, 38, 479, 1917.

² Siehe XII. Mitteilung über diesen Gegenstand von R. Kremann und A. Auer, *Monatsh. f. Chemie*, 39, 441, 1918.

Phenol auch von *m*- und *p*-Nitrophenol je 1 Mol zu binden vermögen. Für die Tatsache, daß auch die C=O-Gruppe in Aldehyden ähnlich wirksam ist, also mit $\widehat{\text{C}}$ Stoffen mit der Gruppe OH zu Verbindungen zusammenzutreten vermag, gibt das Zustandsdiagramm des Systems Acetaldehyd—Äthylalkohol einen Beleg, aus dem sich ergibt, daß hier zwei Verbindungen, und zwar von 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Alkohol und von 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Alkohol¹ vorliegen.

Im Hinblick auf die geschilderten Verhältnisse schien es uns nun von Interesse, die Lösungsgleichgewichte von Benzophenon mit Phenolen und deren Derivaten zu untersuchen.

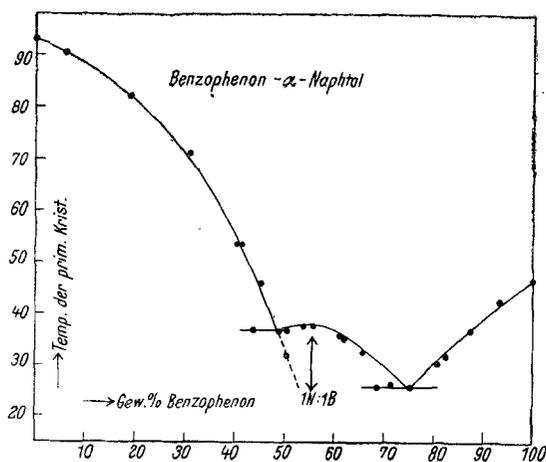


Fig. 2.

Nach allen Erfahrungen scheint sich die Einzelnaffinität verschiedener Stoffklassen Phenolen gegenüber zu vermindern, wenn man in ersteren CH_3 -Gruppen durch C_6H_5 -Gruppen ersetzt. Es ist also von vornherein zu vermuten, daß das Benzophenon *cet. paribus* eine geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigen wird als das Aceton.

In welcher Weise und in welchem Betrage diese Verminderung zum Ausdruck kommt, festzustellen, ist der Zweck vorliegender Arbeit.

Wie man aus den in Fig. 1 dargestellten Zustandsdiagrammen sieht, gibt Benzophenon mit Phenol eine äquimole-

¹ Smits und de Leeuw., Versl. Amst. Akad. Ber., 19, 283, 1910.

kulare Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt. Es verhält sich also Phenol gegenüber Benzophenon ebenso wie Aceton. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse im System α -Naphthol—Benzophenon, in welchem, wie Fig. 2 es zeigt, gleichfalls eine äquimolekulare Verbindung von homogenem maximalem Schmelzpunkt vorliegt.

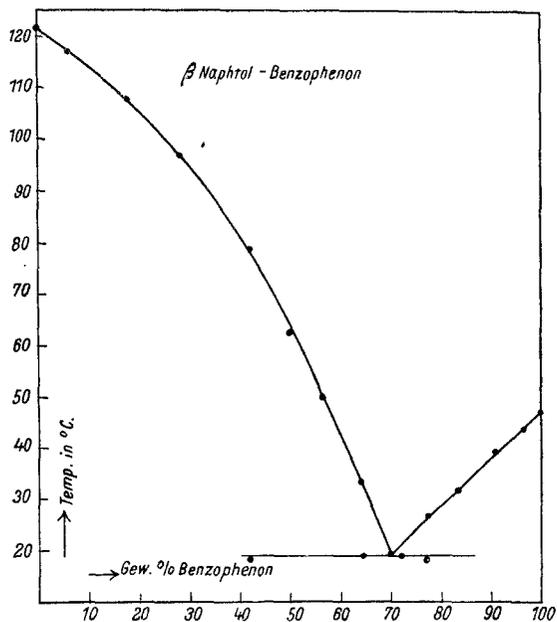


Fig. 3.

Auffallenderweise gibt hingegen β -Naphthol mit Benzophenon keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum, wie Fig. 3 es zeigt.

Das unterschiedliche Verhalten von α - und β -Naphthol gegenüber Benzophenon weist die umgekehrte Richtung auf, als es der Fall ist bei den Systemen der beiden Naphthole einerseits, Säureamiden¹ und Aminen² andererseits.

Hier ist es gerade das β -Naphthol, welches die größere Neigung hat, Verbindungen zu bilden, als das α -Naphthol.

¹ Siehe Mitteilung XII, R. Kremann und A. Auer, Monatsh. f. Chemie, 39, 441, 1918.

² Siehe Mitteilung XIII, R. Kremann und W. Strohschneider, Monatsh. f. Chemie, 39, 505, 1918.

Es hat eben scheinbar die Einzelnaffinität der Komponenten keinen individuellen Wert. Dieser variiert vielmehr je nach der Individualität der zweiten Komponente. Im besonderen dürfen wir also sagen: Betätigt sich das Valenzkraftfeld auf den OH-Gruppen der beiden Naphtole dem Valenzkraftfeld auf den Aminogruppen in Amiden oder Säureamiden, ist die Wirkung des β -Naphtols die stärkere, betätigt es sich aber gegenüber dem Valenzkraftfeld der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe im Benzo-

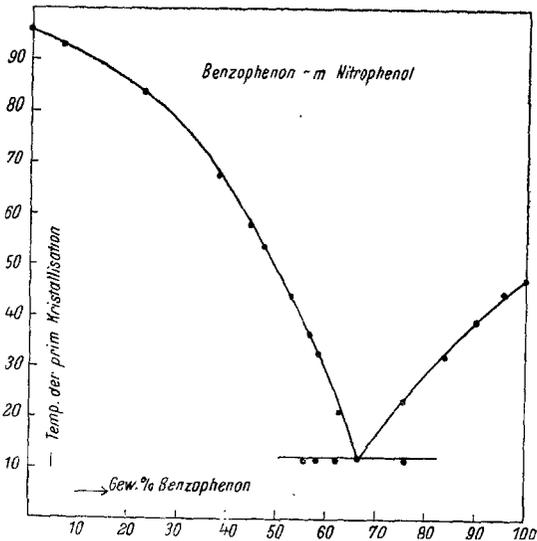


Fig. 4.

phenon, ist umgekehrt die Wirkung des α -Naphtols die stärkere.

Aus der schon öfters erwähnten Tatsache, daß Säureamide, wie Acetamid und Benzamid 2 Moleküle Phenol, eines an der Amidogruppe und eines an der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zu binden vermögen, von substituierten Phenolen, wie den Nitrophenolen jedoch nur 1 Molekül, ist es wahrscheinlich, daß die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe nicht befähigt ist, Nitrophenole aufzunehmen.

Eine Bestätigung für diese Annahme geben die Zustandsdiagramme in den Fig. 4 bis 6, aus denen hervorgeht, daß

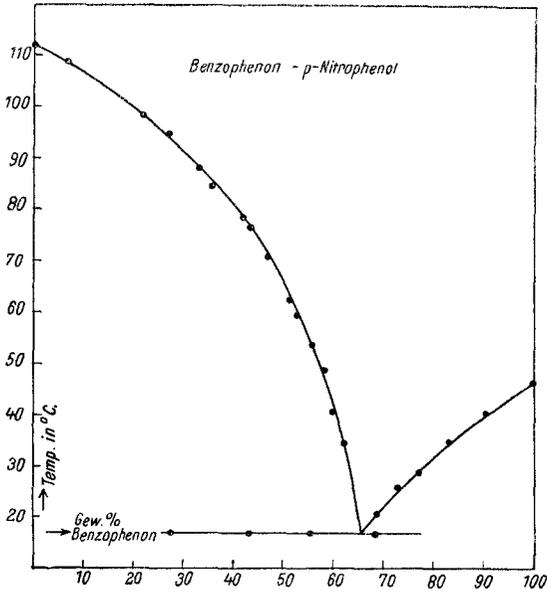


Fig. 5.

weder *p*- noch *m*-Nitrophenol, geschweige denn *o*-Nitrophenol mit Benzophenone Verbindungen im festen Zustande geben,

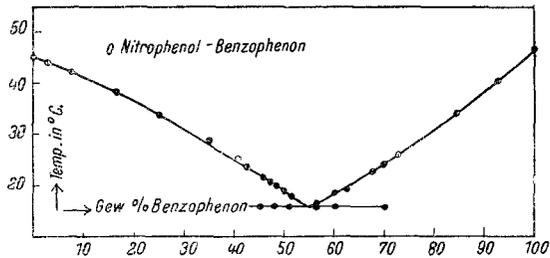


Fig. 6.

sondern nur einfache Eutektika. Wir sehen also ein vollkommen analoges Verhalten zwischen Phenol, beziehungsweise den Nitrophenolen und Säureamiden einerseits, zwischen Phenol, beziehungsweise Nitrophenolen und Benzophenone andererseits.

Führt man statt der NO_2 -Gruppe eine zweite OH-Gruppe in das Phenol ein, so sieht man aus den Fig. 7 bis 9, daß

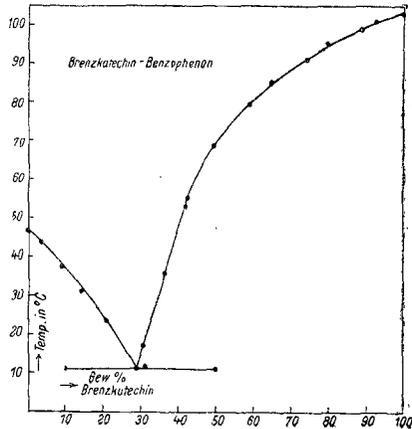


Fig. 7.

auch die drei Dioxypybenzole mit Benzophenon keine Verbindung liefern, sondern nur einfache Eutektika.

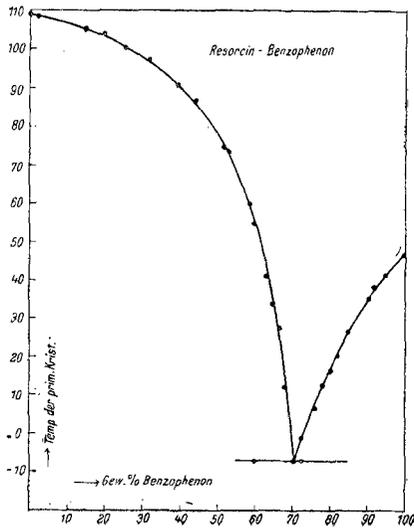


Fig. 8.

Desgleichen geben, wie Fig. 10 es zeigt, Pyrogallol und Benzophenon nur ein einfaches Eutektikum. Wir sehen also,

daß durch Einführung weiterer Gruppen, und zwar solcher, die ihrerseits nach ihrer Zusammensetzung den elektro-

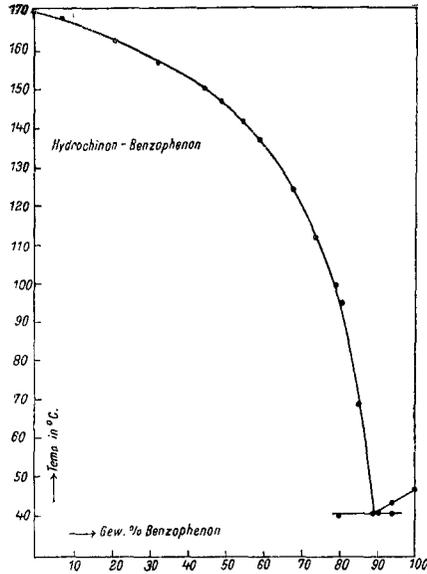


Fig. 9.

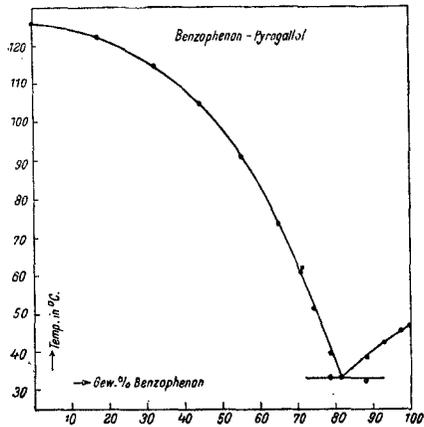


Fig. 10.

negativen Charakter des Phenols nur steigern können, dessen Verbindungsfähigkeit Benzophenon gegenüber aufgehoben wird.

Entweder handelt es sich hier um eine rein sterische Valenzbehinderung infolge der Vergrößerung des Molekularvolumens der Komponenten, die hier genügt, die Verbindungsfähigkeit gegenüber der mit schwacher Einzelaaffinität aus-

gestatteten Gruppe $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \end{array}$ aufzuheben, oder aber diese Gruppe

hat im Benzophenon selbst einen soweit elektronegativen Charakter, daß wohl noch gegenüber dem hier amphoter wirkenden Phenol, nicht aber gegenüber dessen elektronegativeren Derivaten der Unterschied der Heteropolarität ein genügend großer ist, daß es zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande kommt. Ist letztere Annahme richtig, so müßte Benzophenon Aminen gegenüber eine Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigen, was in der Folge zu prüfen sein wird.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Benzophenon mit Phenol, beziehungsweise den beiden Naphtolen.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellt.

Wie Fig. 1 es zeigt, liegt im System Phenol—Benzophenon ein in einer Verbindung beider Stoffe entsprechender, durch ein Maximum gehender Ast der Schmelzlinie vor. Das Maximum entspricht der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 61·9% Benzophenon berechnet und liegt bei -3° , dem Schmelzpunkt der Verbindung. Die primäre Krystallisation der Verbindung erfolgt erst meist nach starker Unterkühlung. Im Zusammenhang hiermit steht die Tatsache, daß sich die Löslichkeitskurven der Komponenten auch unterhalb der beiden Eutektika mit der Verbindung verfolgen lassen.

Tabelle I.
Benzophenon—Phenol.

a) Menge Benzophenon: 4·799 g			
Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·799	100·0	47°
0·816	5·615	85·5	28 ¹
1·479	6·278	76·44	9
1·866	6·665	72·00	+ 1 ¹
2·192	6·991	68·65	— 4 ⁴
2·792	7·591	62·22	— 4 ⁴
3·350	8·149	58·89	— 3·5 ⁴
4·070	8·869	54·11	— 7·5 ⁴
5·005	9·804	48·95	—15 ³

b) Menge Benzophenon: 4·384 g			
Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·384	100·00	47°
0·320	4·704	93·20	39
0·686	5·070	86·47	29
1·340	5·724	76·59	11
1·660	6·044	72·54	+ 1
2·365	6·749	64·96	—23 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei —4·5°

² Instabiler Punkt der primären Krystallisation von Benzophenon.

³ » » » » » » » Phenol.

⁴ Primäre Krystallisation der Verbindung erfolgt erst nach starker Unterkühlung.

Menge Phenol: 3·522 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·522	0·0	40·8°
1·037	4·559	22·7	27·5
1·604	5·126	31·3	16·1
2·181	5·703	38·2	6·5
2·440	5·962	40·9	0
2·797	6·319	44·3	— 7·5
3·278	6·800	48·2	—15 ¹
3·918	7·440	52·7	—24 ¹

¹ Instabiler Punkt der primären Krystallisation von Phenol.

Menge Phenol: 4·210 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·210	0·0	40·8°
0·216	4·426	4·9	39·5
0·578	4·788	12·1	36
0·968	5·178	19·0	31
1·469	5·679	25·9	25
2·877	7·087	40·6	1
3·618	7·828	46·2	—10

Tabelle II.
Benzophenon — α -Naphtol.

a) Menge Benzophenon: 5·512 g			
Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·512	100·00	47°
0·350	5·862	94·03	42·4
0·766	6·278	87·80	37·4

b) Menge Benzophenon: 4·309 g			
Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
1·016	5·315	80·9	31°
1·375	5·684	75·81	26·1
1·734	6·043	71·31	— 1
2·222	6·531	65·98	32·9 ¹
2·628	6·937	62·12	35·5
3·173	7·482	57·6	37·8
3·670	7·979	54·0	37·8
4·242	8·531	50·4	—
5·250	9·559	45·1	46 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 26·0°
2 » » » » 37·1°

Menge α -Naphthol: 5·201 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·201	0·0	93°
0·321	5·522	5·8	90·3
1·212	5·413	18·9	82·2
2·294	7·495	30·6	70·8
3·683	8·884	41·5	53·5
5·261	10·462	50·3	32 ¹

¹ Instabiler Punkt primärer Krystallisation von α -Naphthol. Die Verbindung krystallisiert erst nach starker Unterkühlung.

c) Menge Benzophenon: 3·229 g			
Zusatz von Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·229	100·0	47°
0·687	3·916	82·5	32
1·038	4·267	75·7	26 ¹
1·471	4·700	68·7	— ²
2·003	5·232	61·7	35·8
2·523	5·752	56·1	38
3·341	6·570	49·2	37
4·136	7·365	43·8	— ³
4·686	7·915	40·8	53 ³

¹ Eutektische Krystallisation. Diese erfolgt erst nach starker Unterkühlung.
² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 26·0°
³ » » » » 37·1°

Tabelle III.
System Benzophenon— β -Naphthol.

Menge Benzophenon: 5·388 g			
Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·388	100·00	47°
0·210	5·598	96·25	44·1
0·566	5·954	90·49	39·1
1·047	6·435	83·73	31·5

Menge Benzophenon: 4·239 g			
Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·828	5·067	83·66	31·3°
1·227	5·466	77·55	26·5 ¹
1·659	5·898	71·87	— ²
1·828	6·067	69·87	19 ³
2·342	6·581	64·41	35·5 ⁴
3·268	7·507	56·47	50

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 18·5°

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 19·1°

³ Eutektische Krystallisation.

⁴ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 19°

Menge β -Naphthol: 5·438 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·438	0·0	121·9°
0·348	5·786	6·0	117·2
1·169	6·607	17·7	107·9
2·188	7·626	28·7	97·2
3·966	9·404	42·2	79 ¹
5·484	10·922	50·2	62·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 18·5°

Diese instabilen Teile der Löslichkeitskurven sind in Fig. 1 als gestrichelte Kurven eingezeichnet. Das Eutektikum der Verbindung mit Phenol liegt bei 48% Benzophenon und -13° , das Eutektikum der Verbindung mit Benzophenon bei $-4\cdot5^{\circ}$ und 70% Benzophenon. Auch im System α -Naphthol liegt eine etwas leichter krystallisierende, äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vor, indem das Maximum der Schmelzkurve bei 38° der Zusammensetzung einer solchen Verbindung entspricht, für die sich ein Gehalt von 55·7% Benzophenon berechnet. Auch hier läßt sich die Löslichkeitskurve von α -Naphthol unterhalb des Eutektikums der äquimolekularen Verbindung mit α -Naphthol bei $37\cdot1^{\circ}$ und 49% Benzophenon verfolgen (gestrichelte Kurve in Fig. 2).

Das Eutektikum der Verbindung mit Benzophenon liegt bei 75% Benzophenon und 26° . Fig. 3 zeigt, daß β -Naphthol und Benzophenon ein einfaches Eutektikum bei 19° und 70% Benzophenon liefern.

II. Die Systeme von Benzophenon und den drei isomeren Nitrophenolen.

Aus den in den Tabellen IV bis VI wiedergegebenen und in den Fig. 4 bis 6 graphisch hergestellten Versuchsergebnissen ergibt sich, daß Benzophenon mit keinem der dreien isomeren

Nitrophenole Verbindungen liefert, sondern nur einfache Eutektika; und zwar liegt das Eutektikum von Benzophenon

mit *m*-Nitrophenol bei 12° und 61·5% Benzophenon.

» *p*- » » 17° » 66% »
 » *o*- » , » 16° » 55% »

Tabelle IV.

System Benzophenon—*m*-Nitrophenol.

Menge Benzophenon: 4·754 g			
Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·754	100·00	47°
0·168	4·922	96·59	44·5
0·512	5·266	90·28	39
0·921	5·675	83·77	32
4·316	9·070	52·41	44·5
5·389	10·143	46·88	53·7

Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 3·910 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·910	0·0	95·8°
0·255	4·175	6·3	93
1·182	5·092	23·2	83·5
2·286	6·196	36·9	67·6
3·140	7·050	44·5	57·5

Menge Benzophenon: 4·868 g			
Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
1·559	6·427	75·74	23° ¹
2·492	7·360	66·14	12 ²
2·983	7·851	62·01	21 ²
3·530	8·398	57·96	32·5 ¹
3·728	8·596	56·63	36 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·5°
² Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Tabelle V.

System Benzophenon—*p*-Nitrophenol.

Menge Benzophenon: 5·422 g			
Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·422	100·00	47°
1·067	6·489	83·55	35·1 ²
2·008	7·430	72·97	26 ¹
3·312	8·734	62·08	35
3·957	9·379	57·81	49
4·314	9·736	55·69	54 ¹
5·122	10·544	51·44	63

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 17°
² » » » » 16°

Menge Benzophenon: 4·623 g			
Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·623	100·00	49°
0·472	5·095	90·74	40·5
1·370	5·993	77·14	29
2·133	6·756	68·43	21·2 ¹
3·117	7·740	59·73	41
4·135	8·758	52·79	60
5·318	9·941	46·59	71

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 17°

Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 4·329 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·329	0·00	112·7°
1·588	5·867	26·24	94·3
2·125	6·454	32·93	88·4 ¹
3·075	7·404	41·53	79
3·333	7·662	43·50	77 ¹
3·804	8·133	46·77	71

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 17°

Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 4·038 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·038	0·0	112·7°
0·270	4·308	6·3	108·8
1·119	5·157	21·7	98·4
2·191	6·229	35·2	85·0

Tabelle VI.
System *o*-Nitrophenol—Benzophenon.

Menge Benzophenon: 4·916 g			
Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·916	100·00	47°
0·373	5·289	92·95	41
0·892	5·808	84·64	34·5
1·968	6·884	73·07	26
2·864	7·780	63·19	20
3·685	8·601	57·16	17 ¹
4·622	9·538	51·54	18 ¹
5·524	10·440	47·09	20·6
6·595	11·511	42·71	23·9

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16°

Menge Benzophenon: 3·686 g			
Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
1·556	5·242	70·32	24·3° ¹
1·760	5·446	67·68	23
2·420	6·106	60·37	18·5 ¹
3·702	7·388	49·89	18·8
3·941	7·627	48·33	20 ¹
4·370	8·056	45·75	21·6 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16°

Menge <i>o</i> -Nitrophenol: 4·995 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·995	0·0	45°
0·157	5·152	3·0	43·8
0·414	5·409	7·6	42
0·988	5·983	16·5	38·2
1·655	6·650	24·9	34
2·715	7·710	35·2	28·6
3·452	8·447	40·9	25
5·046	10·041	50·2	19

III. Die Systeme von Benzophenon und mehrwertigen Phenolen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen VII bis X wiedergegeben. Aus deren graphischer Darstellung in den Fig. 7 bis 10 geht hervor, daß weder eines der drei Dioxybenzole noch Pyrogallol mit Benzophenon Verbindungen im festen Zustande liefern, sondern einfache Eutektika, und zwar liegt das Eutektikum von Benzophenon mit

Brenzkatechin bei 11·3° und 71% Benzophenon.

Resorcin » -7° » 70·5% »

Hydrochinon » 41·3° » 89% »

Pyrogallol » 32·9° » 81·5% »

Tabelle VII.
System Brenzkatechin—Benzophenon.

Menge Benzophenon: 6·832 g			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·832	0·0	47·0°
0·249	7·081	3·5	43·5
0·699	7·531	9·3	37·5 ¹
1·172	8·004	14·6	31·5 ¹
1·759	8·591	20·5	23·5
2·713	9·545	28·4	11·6 ²
4·959	11·791	42·0	53
6·537	13·369	48·9	68 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·3°
² Gleichzeitige sekundäre eutektische Krystallisation.
³ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·2°

Menge Brenzkatechin: 5·624 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·624	100·00	103°
0·413	6·037	92·73	101
0·669	6·293	88·73	99·2
1·304	6·928	80·15	95·1
1·975	7·599	74·14	91
2·832	8·456	65·02	85·2
3·634	9·258	59·16	79·5
7·106	12·730	42·55	55
11·818	17·442	30·82	17 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·0°

Tabelle VIII.
System Benzophenon—Resorcin..

Menge Benzophenon: 4·340 g			
Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·340	100·00	47°
0·234	4·574	94·88	41·5
0·372	4·712	92·10	38·1
0·783	5·123	84·72	26·5
1·323	5·663	76·64	7·0

Menge Resorcin: 6·273 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·273	0·0	109°
0·127	6·400	2·0	108·5
0·605	6·878	14·9	105
1·027	7·300	19·7	103·5
1·603	7·876	25·7	100·6
2·297	8·570	31·7	97·4
3·407	9·680	39·5	90·8
4·197	10·470	44·1	87
6·231	12·504	53·2	73·5
7·876	14·149	58·6	60
10·486	16·759	65·1	34

Menge Benzophenon: 4·389 g			
Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·454	4·843	90·63	35·4°
0·952	5·341	82·18	20·5
1·235	5·624	78·04	13
1·650	6·039	72·68	— 1 ¹
1·811	6·200	70·79	— 7 ²
2·210	6·599	66·51	28·2
2·589	6·978	62·90	41
2·943	7·337	59·82	54 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei -7°
² Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Menge Benzophenon: 2·862 g			
Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·827	3·734	76·6	9°
1·353	4·215	67·9	12
1·945	4·807	59·5	55
2·691	5·553	51·5	74·5

Tabelle IX.
System Benzophenon—Hydrochinon.

Menge Benzophenon: 6·144 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·144	100·00	47°
0·341	6·485	94·74	43·9
0·631	6·775	90·09	— ¹
1·081	7·225	85·04	69
1·643	7·787	78·90	99
2·134	8·278	74·22	112
2·897	9·041	67·96	124
4·894	11·038	55·65	142
7·637	13·781	44·59	150·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·3°

Menge Benzophenon: 4·401 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·401	100·00	57°
0·286	4·687	94·09	43·5 ¹
0·547	4·948	89·13	41·3 ²
0·695	5·096	86·54	— ¹
1·199	5·500	80·18	95 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·1°
² Gleichzeitige eutektische Krystallisation.
³ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 40·5°

Menge Hydrochinon: 4·459 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·459	0·0	170·4°
0·356	4·815	7·4	168
1·180	5·639	20·9	162·5
2·170	6·629	32·7	157
4·354	8·813	49·4	147·5
6·439	10·898	59·1	137·5

Tabelle X.

System Benzophenon—Pyrogallol.

Menge Benzophenon: 5·156 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·156	100·0	47°
0·119	5·275	97·7	45·8

Menge Benzophenon: 4·745 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·464	5·209	91·09	41·5°
1·106	5·851	81·10	33 ¹
1·644	6·389	74·27	51
1·966	6·711	70·70	61
2·523	7·268	65·29	73·5
3·794	8·539	55·57	90·8

¹ Gleichzeitige sekundäre eutektische Krystallisation.

Menge Benzophenon: 3·405 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·259	3·664	92·93	42·1°
0·438	3·843	88·60	38·4 ¹
0·918	4·323	78·76	39 ²
1·399	4·804	70·88	62
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·0° ² » » » » 32·9°			

Menge Pyrogallol: 2·895 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·895	0·0	126°
0·588	3·483	16·9	122·1
1·381	4·276	32·3	114·5
2·320	5·215	44·5	105