

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XVI. Mitteilung

## Die binären Systeme von Benzophenon einerseits, einigen Aminen andererseits

Von

Robert Kremann und Rudolf Schädinger

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

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

In der vorigen Mitteilung haben R. Kremann und L. Zechner gezeigt, daß Benzophenon und Phenol eine äquimolekulare Verbindung geben, während bei Einführung negativer Gruppen in das Phenol, wie der Nitrogruppe oder einer zweiten, beziehungsweise einer dritten OH-Gruppe, dessen Neigung zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande Benzophenon gegenüber aufgehoben wird.

Denn Benzophenon gibt mit den drei isomeren Nitrophenolen, den drei isomeren Dioxybenzolen, sowie mit Pyrogallol nur einfache Eutektika.

Es wurden a. a. O. zwei Erklärungsmöglichkeiten für diese Erscheinung herangezogen:

1. Entweder handelt es sich hier um eine rein sterische Valenzbehinderung infolge der Vergrößerung des Molekularvolumens der jeweiligen einen vom Phenol hergeleiteten Komponente, die in diesen Fällen ausreicht, die Verbindungsfähig-

keit gegenüber der mit schwacher Einzelnaffinität ausgestatteten

Gruppe  $\text{C}=\text{O}$  aufzuheben, oder aber hat

2. diese Gruppe im Benzophenon selbst einen soweit elektronegativen Charakter, daß wohl noch gegenüber dem

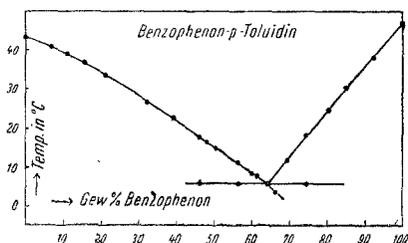


Fig. 1.

hier amphoter wirkenden Phenol, nicht aber gegenüber dessen elektronegativeren Derivaten der Unterschied der Heteropolarität der Komponenten ein genügend großer ist, daß es zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustand kommt.

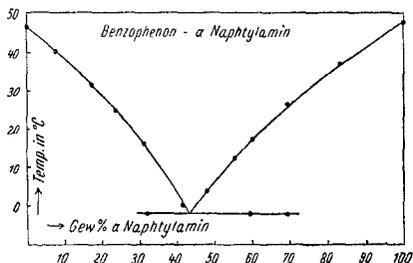


Fig. 2.

Zur Prüfung dieser letzten Vermutung haben wir die Zustandsdiagramme von Benzophenon und einigen Aminen aufgenommen. Denn im Falle der Richtigkeit der unter 2. dargelegten Annahme wäre es sehr wahrscheinlich, daß Benzophenon mit Aminen zu Verbindungen zusammentritt.

Unsere Versuche zeigen jedoch, daß diese Vermutung nicht zutrifft, sondern Benzophenon, wie Fig. 1 bis 3 es zeigt, weder mit *p*-Toluidin noch mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin als

den für unsere Zwecke uns am günstigsten erscheinenden Vertretern der aromatischen Amine, zu Verbindungen im festen Zustande zusammentritt. In allen drei untersuchten Systemen liegen nur einfache Eutektika vor. Wir dürfen also für das

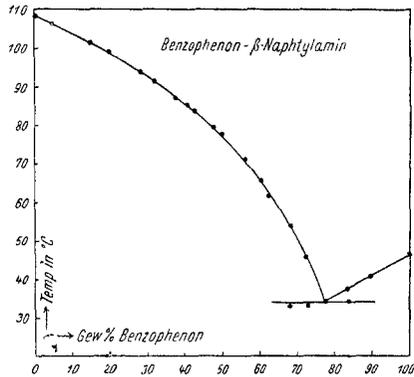


Fig. 3.

unterschiedliche Verhalten des Phenols einerseits, der Nitrophenole und Polyoxybenzole andererseits, Benzophenon gegenüber jedenfalls ausschließlich den unter 1. angeführten Erklärungsversuch als zu Recht bestehend ansehen.

### Experimenteller Teil.

Die in den Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen I bis III wiedergegeben.

Es liegt das Eutektikum im System

Benzophenon—*p*-Toluidin

bei 6·0° und 64 Gewichtsprozenten Benzophenon,

im System Benzophenon— $\alpha$ -Naphthylamin

bei -2·0° und 57 Gewichtsprozenten Benzophenon,

im System Benzophenon— $\beta$ -Naphthylamin

bei 34·5° und 77 Gewichtsprozenten Benzophenon.

Tabelle I.  
System Benzophenon—*p*-Toluidin.

Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·00	43·5°
0·150	2·150	6·97	41·0
0·245	2·245	10·91	39·1
0·375	2·375	15·79	37·0
0·535	2·535	21·10	33·9
0·964	2·964	32·53	27·1
1·304	3·304	39·47	22·8
1·683	3·683	47·85	17·0
2·015	4·015	50·18	15·0
2·575	4·575	56·28	11·0
3·115	5·115	60·90	8·1
3·928	5·928	66·26	3·9 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instabile Krystallisation von *p*-Toluidin.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·00	47·1°
0·162	2·162	92·51	38·5
0·342	2·342	85·5	30·5
0·392	2·492	80·25	25·0 <sup>1</sup>
0·682	2·682	74·57	18·5 <sup>1</sup>
0·892	2·892	69·16	12·1
1·102	3·102	64·48	6·0 <sup>2</sup>
1·302	3·302	60·57	8·5
1·562	3·562	56·12	11·5 <sup>1</sup>
1·942	3·942	50·73	15·0
2·367	4·367	45·79	18·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 6°  
<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle II.  
System Benzophenon —  $\alpha$ -Naphthylamin.

Zusatz von $\alpha$ -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\alpha$ -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·801	0·0	47°
0·221	3·022	7·3	40·5
0·601	3·402	17·7	31·8
0·858	3·659	23·4	25·0
1·262	4·063	31·1	16·5 <sup>1</sup>
2·003	4·804	41·7	0·5
2·636	5·437	48·2	4·0
3·482	6·283	55·4	12·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $-2^\circ$

Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\alpha$ -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·252	100·0	47·7°
0·630	3·882	83·8	37·2
1·425	4·677	69·6	26·5 <sup>1</sup>
2·180	5·432	59·8	17·5 <sup>1</sup>
2·597	5·849	55·6	12·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $-2^\circ$

Tabelle III.  
System  $\beta$ -Naphthylamin—Benzophenon.

a) Menge $\beta$ -Naphthylamin: 3·746 g			
Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzophenon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·746	0·0	109·0°
0·194	3·940	4·9	106·5
0·670	4·416	15·1	101·8
0·925	4·671	19·8	99·5
1·503	5·249	28·6	94·1
1·747	5·493	31·8	91·5
2·255	6·001	37·5	87·8
2·583	6·329	40·8	85·5
2·818	6·564	42·9	84·2
3·442	7·188	47·8	79·7
3·780	7·526	50·2	78·0
4·807	6·553	56·2	71·2
5·761	9·507	60·6	66·0

b) Menge Benzophenon: 5·297 g			
Zusatz von $\beta$ -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\beta$ -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·297	0·0	47·0°
0·614	5·911	10·4	40·9
0·813	6·110	16·7	38·1 <sup>1</sup>
1·607	6·904	23·3	34·5 <sup>2</sup>
2·053	7·350	27·9	46·0 <sup>3</sup>
2·475	7·772	31·8	54·0 <sup>3</sup>
3·988	9·285	43·0	62·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 34·5°  
2 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.  
3 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·5°