

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XIX. Mitteilung

Die binären Systeme von Antipyrin mit Phenolen und ihren Derivaten

Von

Robert Kremann und Otfried Haas

Aus dem phys. chem. Laboratorium am Chemischen Institut der
Universität Graz

(Mit 12 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli. 1918)

Es ist allgemein bekannt, daß Salicylsäure und Antipyrin zu einer Verbindung im festen Zustand in gleichmäßigem Verhältnis zusammentreten, die unter dem Namen »Salipyrin« therapeutische Verwendung finden.

Als Träger der Verbindungsfähigkeit seitens der Salicylsäure kommt die OH-Gruppe oder wahrscheinlicher die Carboxylgruppe in Betracht.¹ Als Träger der Verbindungsfähigkeit des Antipyrins können verschiedene Stellen des Pyrazolonringes in Betracht kommen. Einmal die beiden Ringstickstoffe, an die im Antipyrin u. a. eine Methyl- beziehungsweise eine Phenylgruppe gebunden erscheinen, zum zweiten die CO-Gruppe, von der bekannt ist, daß sie befähigt

¹ Denn wie im ff. berichtet werden soll, geben auch Benzoesäure und Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung.

ist, mit Körpern mit der OH-Gruppe zu Verbindungen zusammenzutreten.¹

Im Hinblick auf die verhältnismäßig große Zahl der Valenzkraftfelder, die im Antipyrin zur Bindung an die Valenzkraftfelder von OH-Gruppen phenolartiger Verbindungen zur Verfügung stehen, schien es uns von Interesse, durch Aufnahmen von Zustandsdiagrammen von Antipyrin und verschiedenen Stoffen mit OH-Gruppen die Existenz, Zahl und Zusammensetzung von Verbindungen der Komponenten solcher binärer Systeme festzustellen.

Leider konnte diese Aufgabe nicht restlos gelöst werden, weil in einzelnen Fällen sich das Zustandsdiagramm dieser

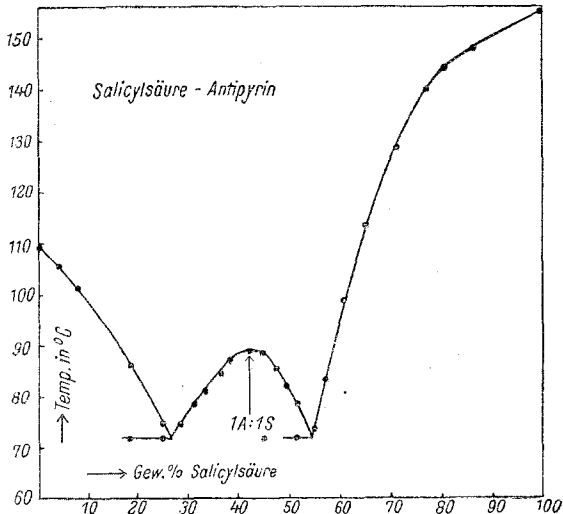


Fig. 1.

Systeme nicht vollständig realisieren ließ. Innerhalb bestimmter Konzentrationsintervalle dieser Systeme dürften aller Voraussicht nach als Bodenkörper Verbindungen beider Komponenten vorliegen, die sich aber teils infolge des Mangels an Impfkernen dieser Substanz, teils infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit in der in diesen Fällen ungemein viscosen Schmelze nicht zur Abscheidung bringen lassen. Die Schmelze bleibt glasartig oder die Krystallisation erfolgt so langsam,

¹ Siehe R. Kremann und A. Auer, XII. Mitteilung. Monatsh. f. Chemie, und R. Kremann und L. Zechner, XV. Mitteilung. Monatsh. f. Chemie.

daß an eine Bestimmung von Gleichgewichtstemperaturen festflüssig nicht gedacht werden kann.

In Verfolgung unserer Aufgabe haben wir zunächst das binäre System Salicylsäure—Antipyrin untersucht, um festzustellen, ob die äquimolekulare Verbindung, das Salipyridin, die einzige Verbindung beider Komponenten ist.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, gelang uns in diesem Falle die Aufnahme des vollständigen Zustandsdiagrammes, das zeigt, daß Salicylsäure und Antipyrin ausschließlich zur äquimolekularen Verbindung, dem Salipyridin, in festem Zustande

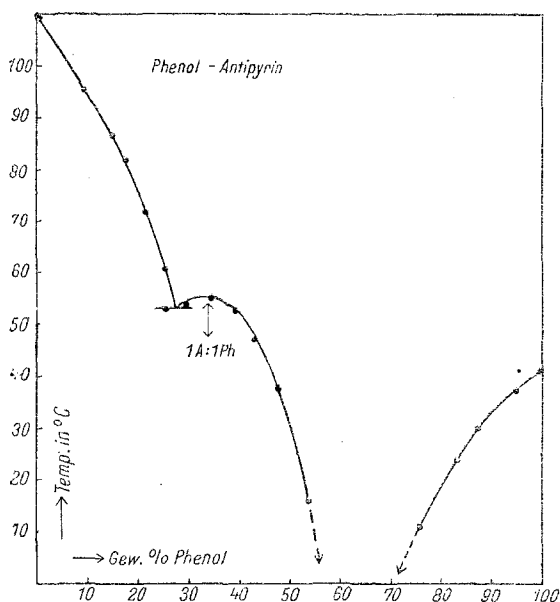


Fig. 2.

zusammentreten, antipyrinärmere oder antipyrinreichere Verbindungen im festen Zustande demnach nicht existieren.

Auch im System Phenol—Antipyrin liegt, wie Fig. 2 es zeigt, eine äquimolekulare Verbindung vor. Doch scheint hier im Konzentrationsbereich von zirka 55 bis 75% Phenol eine phenolreichere Verbindung als Bodenkörper vorzuliegen, indem innerhalb des besagten Konzentrationsintervalls keine Kristallisation eintritt trotz Impfens mit Keimen, sowohl von Phenol als mit solchen der äquimolekularen Verbindung.

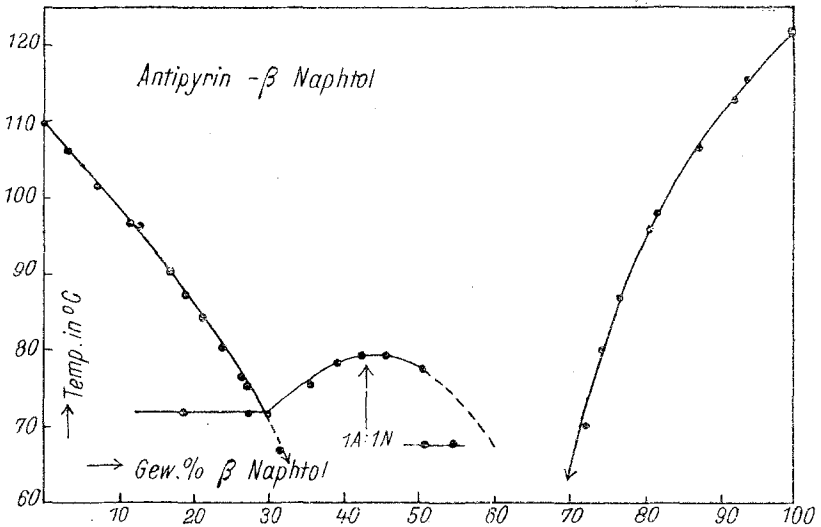


Fig. 3.

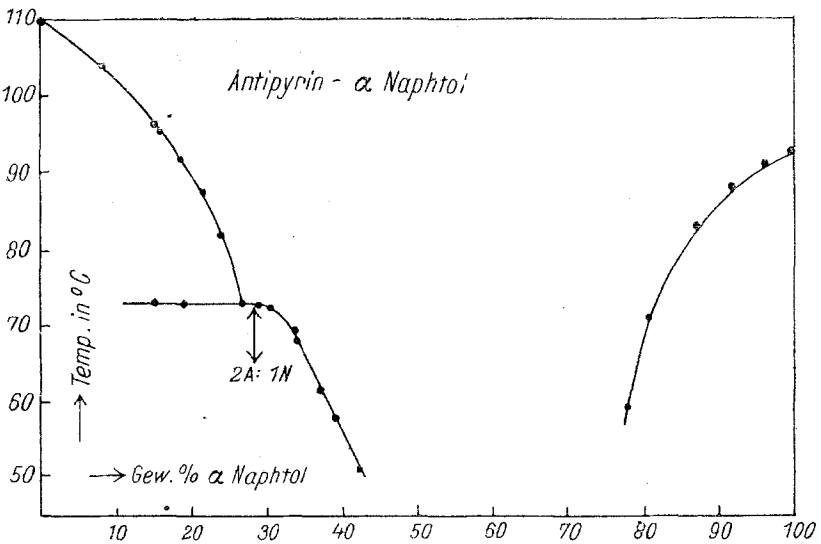


Fig. 4.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse im System β -Naphtol—Antipyrin, wie Fig. 3 es zeigt. Außer der äquimolekularen Verbindung liegt hier zweifelsohne im Konzentrationsgebiet von

55 bis über 70 Gewichtsprozent β -Naphthol eine naphtholreichere Verbindung als Bodenkörper vor. Hier gelang es sogar, das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit der β -naphtholreicheren Verbindung in Schmelzen mit weniger als 55 Gewichts-

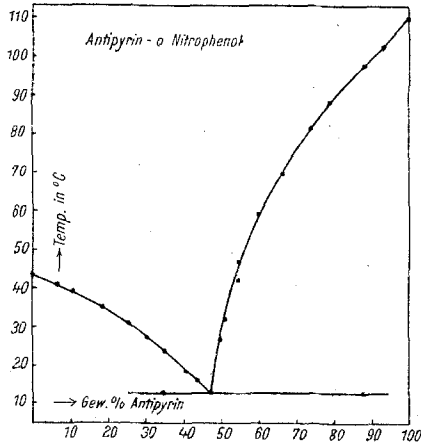


Fig. 5.

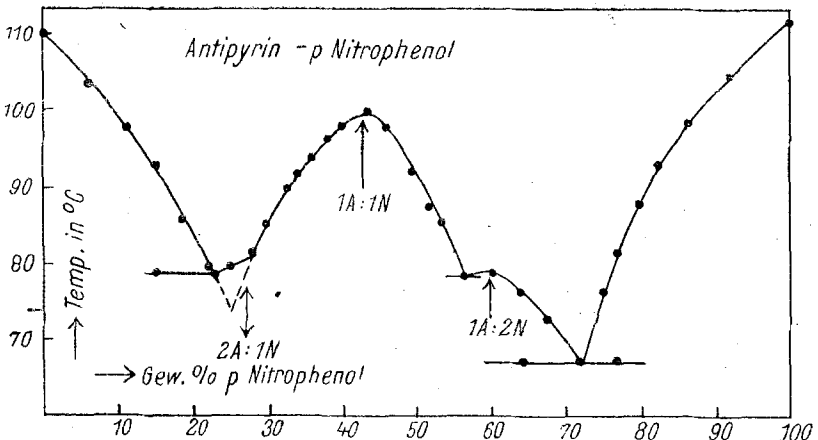


Fig. 6.

prozent β -Naphthol zu realisieren. Infolge der ungemein langsamen Krystallisationsgeschwindigkeit in den Schmelzen äußerst hoher, mit steigendem Naphtholgehalt immer mehr steigender Viscosität, läßt sich in Schmelzen mit mehr als 50% β -Naphthol selbst die Temperatur der primären Krystallisation

der äquimolekularen Verbindung nicht mehr einwandfrei beobachten, in Schmelzen über 55% β -Naphthol auch die sekundäre eutektische Krystallisation nicht mehr und, wie erwähnt, im Intervall von 55° bis über 70% β -Naphthol ist keinerlei Krystallisation mehr festzustellen. Außer der hohen Viscosität fällt hier auch noch der Mangel an Impfkernen an der hypothetischen β -naphtholreicheren Verbindung ins Gewicht.

Schmelzen über 72.5% β -Naphthol werden wieder weniger viscos und scheiden primär β -Naphthol ab.

Etwas verschieden von diesem System verhält sich das System Antipyrin— α -Naphthol. Abgesehen davon, daß das Gebiet der viscosen Schmelzen, vermutlich mit eine Folge der hier

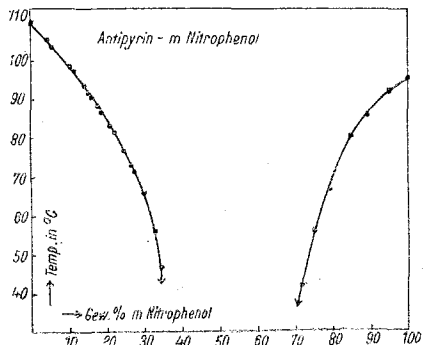


Fig. 7.

in Betracht kommenden tieferen Temperaturen, in denen keinerlei Krystallisation zu erzwingen war, ein weitaus größeres Konzentrationsintervall ausmacht, und zwar von 43 bis 78 Gewichtsprozent α -Naphthol, läßt sich in diesem System eine naphtholreichere Verbindung der Zusammensetzung 2 Antipyrin-1 α -Naphthol feststellen. Zweifelsohne existieren in diesem System eine oder wahrscheinlich zwei naphtholreichere Verbindungen, die als Bodenkörper im Gebiet der oberwähnten syrupösen Schmelzen vorliegen, aus den angegebenen Gründen aber nicht in festem krystallinischem Zustand zur Abscheidung kommen.

Wir haben nun im weiteren die Systeme von Antipyrin mit den drei isomeren Nitrophenolen untersucht. Interessant ist, daß auch hier, wie in fast allen untersuchten ähnlichen

Fällen dieser Mitteilungsfolge das *o*-Nitrophenol mit Antipyrin keine Verbindungen, sondern, wie aus dem vollständig realisierbaren Zustandsdiagramm (siehe Fig. 5) hervorgeht, nur ein einfaches Eutektikum liefert. Die Tatsache, daß sich in diesem System trotz der tieferen Temperaturen, die hier in Betracht kommen, im mittleren Konzentrationsgebiet der syrupösen Schmelzen vollständige Krystallisation erzielen läßt im Gegensatz zu den übrigen Fällen, ist beachtenswert. Hier läßt sich vollständige Krystallisation erzielen, weil eben außer den

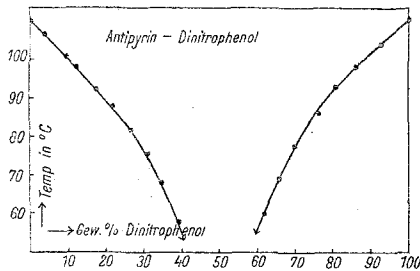
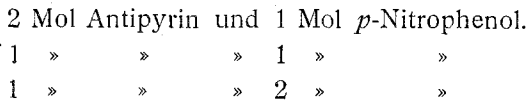


Fig. 8.

Komponenten keine neuen Bodenkörper auftreten. Der umgekehrte Schluß auf Annahme eines neuen Bodenkörpers in Fällen des Fehlens der Krystallisation in bestimmten Konzentrationsgebieten erfährt also hiedurch eine Stütze.

Im System *p*-Nitrophenol—Antipyrin lassen sich einwandfrei drei Verbindungen beider Komponenten feststellen, und zwar die Verbindungen



Im System *m*-Nitrophenol—Antipyrin liegt zweifelsohne eine oder mehrere Verbindungen beider Komponenten als Bodenkörper vor. Realisieren lassen sich jedoch nur die Schmelzlinien der beiden reinen Komponenten, wie Fig. 7 es zeigt, zwischen denen ein Konzentrationsgebiet von 35 bis über 70% *m*-Nitrophenol liegt, in dem eine vollständige Krystallisation nicht zu erzielen ist. Wir haben zwar bei einzelnen Mischungen dieses Konzentrationsgebietes vollständige Krystallisation einer

neuen Krystallart erzielen können, doch geht dieselbe trotz Anwendung der einmal gewonnenen Impfkörner so langsam (tagelang) von statten, daß an eine Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur nicht zu denken ist. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse in den Systemen Antipyrin—Dinitrophenol (siehe Fig. 8) und Antipyrin—Pyrogallol (siehe Fig. 9). In beiden Fällen liegt zwischen den Schmelzlinien der jeweiligen Komponenten ein Konzentrationsgebiet zwischen zirka 40 bis 60% Dinitrophenol, beziehungsweise 20 bis 65% Pyrogallol, innerhalb dessen aus eben angegebenen Gründen eine Krystallisation nicht zu erzwingen war.

Günstiger liegen die Verhältnisse in den Systemen von Antipyrin und den Dioxybenzolen.

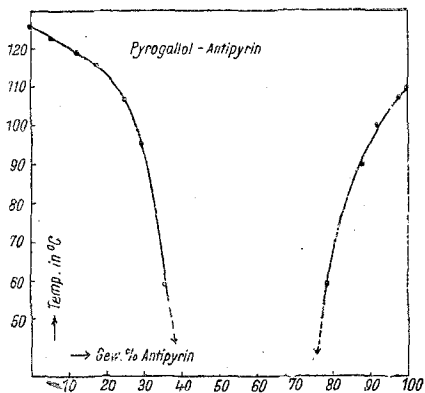
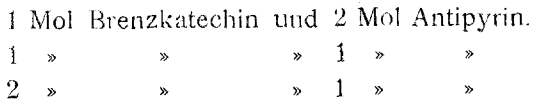


Fig. 9.

Hier ließen sich die Zustandsdiagramme vollständig aufnehmen bis auf ein kleines Konzentrationsgebiet im System Antipyrin—Resorcin. Wie Fig. 10 es zeigt, gibt Brenzkatechin mit Antipyrin drei Verbindungen im festen Zustande der Zusammensetzung:



Im System Antipyrin—Hydrochinon liegen, wie Fig. 11 es zeigt, zwei durch homogene maximale Schmelzpunkte ausgezeichnete Verbindungen der Zusammensetzung

2 Mol Antipyrin und 3 Mol Hydrochinon

2 » » » 1 » » »

vor.

Im System Resorcin—Antipyrin läßt sich, wie Fig. 12 es zeigt, nur die äquimolekulare Verbindung realisieren, doch liegt zweifelsohne noch eine antipyrinärmere (hingegen keine

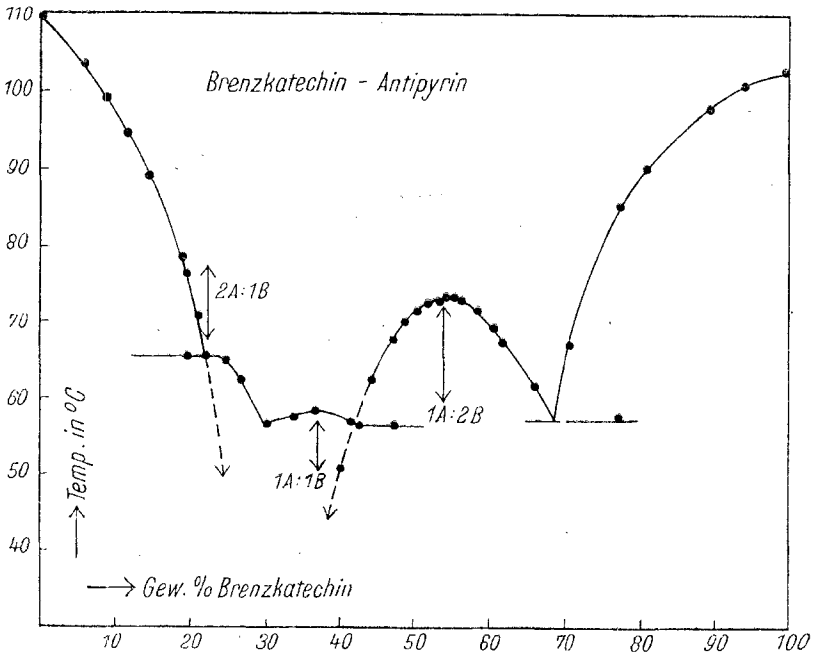


Fig. 10.

antipyrinreichere Verbindung vor, indem in diesem System innerhalb des Konzentrationsgebietes von 30 bis 40% Antipyrins die viscosen Schmelzen weder beim Impfen mit Keimen von Resorcin noch solchen der Verbindung zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Zusammenfassend kann man, soweit die Unvollständigkeit der aufgenommenen Zustandsdiagramme es gestattet, sagen, daß dem Normaltypus der Verbindungen in den untersuchten Systemen die Existenz von je drei Verbindungen entspricht, und zwar der Zusammensetzung:

2 Mol Antipyrin und 1 Mol der zweiten Komponente.

1 » » » 1 » » » »

1 » » » 2 » » » »

Dieser Normaltypus wurde realisiert bei den Systemen
Antipyrin und *p*-Nitrophenol.
Antipyrin und Brenzkatechin.

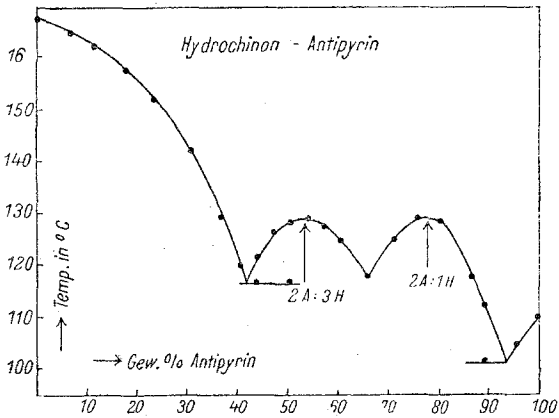


Fig. 11.

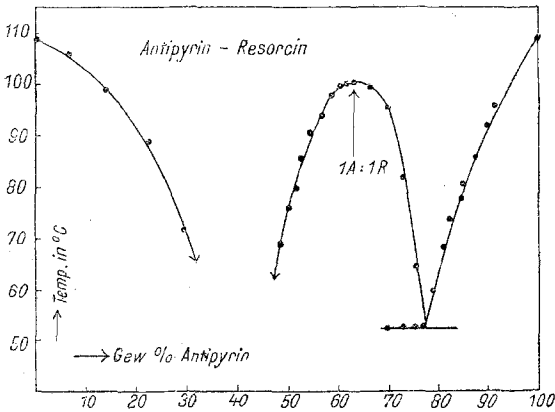


Fig. 12.

Die Zahl dieser Beispiele für den Normaltypus würde durch die hier untersuchten Fälle eine Vermehrung erfahren, wenn es gelänge, die wiedergegebenen Zustandsdiagramme zu vervollständigen, z. B. im Systeme α -Naphthol—Antipyrin.

Die Dreizahl der hier auftretenden Verbindungen steht in einer gewissen Korrespondenz mit der eingangs erwähnten Annahme von drei gelockerten Valenzelektronen im Antipyrin. Bei unvollständiger Betätigung derselben kann sich, vielleicht aus sterischen Gründen, die Zahl der Verbindungen in Abweichung vom Normaltypus, vermindern.

Eine Verminderung der Zahl der Verbindungen auf die Zahl Eins wurde beobachtet im System Antipyrin—Salicylsäure, eine Verminderung auf Zwei ist wahrscheinlich in den Systemen von Phenol und β -Naphthol mit Antipyrin und sichergestellt im System Hydrochinon—Antipyrin. In diesem Falle tritt auch, wie erwähnt, eine Verschiebung in der Zusammensetzung der sonst in allen Fällen auftretenden äquimolekularen Verbindung in die antipyrinreiche Verbindung von 1 Mol Antipyrin und 1·5 Mol Hydrochinon ein. Letzteren Endes kann ein Fehlen der Verbindung eintreten, wofür das System *o*-Nitrophenol ein Belegbeispiel gibt.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Antipyrin mit Salicylsäure, Phenol und den beiden Naphtholen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 4 graphisch dargestellt.

Aus dem in Fig. 1 wiedergegebenen, vollständig realisierten Zustandsschaubild des Systems Salicylsäure—Antipyrin sieht man, daß die beiden Komponenten nur zu einer einzigen Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von rund 89° zusammentreten. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der äquimolekularen, da bei einer, einer solchen Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze, d. i. bei einem Gehalt von $42\cdot3\%$ Salicylsäure, das Maximum der Schmelzlinie liegt.

Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit Antipyrin liegt bei $26\cdot5\%$ Salicylsäure und 72° . Bei der gleichen Temperatur und $54\cdot5\%$ Salicylsäure liegt das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit Salicylsäure.

Im System Phenol—Antipyrin liegt, wie Fig. 2 es zeigt, gleichfalls eine durch einen maximalen homogenen Schmelzpunkt bei $55\cdot5^\circ$ ausgezeichnete Verbindung vor. Ihre Zusammensetzung ist gleichfalls die einer äquimolekularen mit 33·4 Gewichtsprozent Phenol, da die Lage des Maximums einer derart zusammengesetzten Schmelze entspricht. Das Eutektikum dieser Verbindung mit Antipyrin liegt bei 27% Phenol und $52\cdot5^\circ$.

Außer dieser Verbindung liegt zweifelsohne noch eine phenolreichere Verbindung vor, denn im Konzentrationsgebiet von 54 bis 76 Gewichtsprozent Phenol lassen sich trotz Impfens mit Krystallen der Verbindung, beziehungsweise Phenol, die Schmelzlinien dieser beiden Bodenkörper keinesfalls bis zu ihrem Eutektikum verfolgen.

Es tritt in den äußerst viscosen Schmelzen dieses Konzentrationsintervalls keine Krystallisation mehr ein, aller Wahrscheinlichkeit nach infolge des Mangels an Keimen der hier als Bodenkörper vorliegenden hypothetischen Verbindung, bei gleichzeitig ungemein langsamer Krystallisationsgeschwindigkeit derselben.

Ein vollkommenes Analogon für dieses System stellt das System β -Naphthol—Antipyrin dar. Wie in Fig. 3 ersichtlich ist, liegt auch hier ein einer äquimolekularen Verbindung entsprechender Ast der Schmelzlinie vor, der bei $79\cdot5^\circ$ und der der Zusammensetzung einer solchen Verbindung entsprechenden Schmelze mit 43·3% β -Naphthol durch ein Maximum geht. Infolge geringer Krystallisationsgeschwindigkeit in den viscosen Schmelzen mit höherem β -Naphtholgehalte über 50% lassen sich die Gleichgewichtstemperaturen der primären Krystallisation nicht mehr beobachten, wohl aber die sekundäre eutektische Krystallisation mit einer naphtholreicheren Verbindung bei $67\cdot5^\circ$. In Schmelzen mit mehr als 55% β -Naphthol läßt sich auch diese eutektische Krystallisation nicht mehr beobachten.

Erst Schmelzen mit mehr als 70% β -Naphthol scheiden primär β -Naphthol als Bodenkörper aus. Wir meinen, daß im Konzentrationsgebiet von 60%, dem vermutlichen Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit einer naphtholreicheren

Verbindung, bis zu 70% β -Naphthol eine solche naphtholreichere Verbindung als primärer Bodenkörper vorliegt, deren Krystallisation infolge der langsamen Krystallisationsgeschwindigkeit in den viscosen Schmelzen sich meist nicht beobachten läßt. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit Antipyrin liegt bei 30% β -Naphthol und 72·0°. Daß die Schmelzen dieses Systems leicht zu Überschreitungserscheinungen neigen, ergibt sich aus dem Umstand, daß sich die Schmelzlinie von Antipyrin unterhalb dieses Eutektikums verfolgen läßt (gestrichelte Kurve in Fig. 3).

Im System α -Naphthol—Antipyrin ist das Gebiet der syruösen Schmelzen, in denen sich eine Krystallisation nicht erzielen läßt, ein weitaus größeres und reicht von Schmelzen mit 42% bis zu solchen mit 78% α -Naphthol.

Außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten läßt sich in diesem System ein einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes realisieren, der durch ein flaches Maximum bei 73° und rund 28 Gewichtsprozent α -Naphthol geht. Ein solches Maximum entspricht einer Verbindung von 2 Mol Antipyrin und 1 Mol α -Naphthol mit einem Gehalt von 28·5% α -Naphthol. Ihr Eutektikum mit Antipyrin liegt gleichfalls bei 73° und 27% α -Naphthol.

Tabelle I.
System Antipyrin—Salicylsäure.

a) Menge Antipyrin: 2·424 g.

Zusatz von Salicylsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Salicylsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·424	0·0	109·8°
0·107	2·531	4·2	105·8
0·214	2·638	8·1	101·5
0·552	2·976	18·6	86·0 ¹
0·810	3·234	25·1	74·0 ¹
0·978	3·402	28·7	74·8 ¹
1·111	3·535	31·4	78·8
1·229	3·653	33·6	81·0
1·394	3·818	36·4	84·8
1·505	3·929	38·1	87·1
1·751	4·175	41·9	89·0
1·983	4·407	45·0	88·7
2·189	4·613	47·5	86·0
2·385	4·809	49·6	82·0
2·579	5·003	51·5	79·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0°

b) Menge Salicylsäure: 2·348 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Salicylsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·348	100·0	155·0°
0·376	2·742	86·3	148·0
0·567	2·915	80·7	144·0
0·703	3·051	77·0	139·0
0·952	3·300	71·2	129·0
1·250	3·598	65·3	113·5
1·517	3·865	60·5	99·0
1·764	4·112	57·1	83·5
2·017	4·365	54·8	73·5
2·271	4·619	50·8	79·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0°

Tabelle II.

System Antipyrin—Phenol.

a) Menge Antipyrin: 2·671 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·671	0·0	109·8°
0·284	2·955	9·6	95·5
0·474	3·145	15·1	87·0
0·564	3·235	17·4	82·0
0·737	3·408	21·6	72·0
0·920	3·591	25·6	61·0 ¹
1·148	3·819	30·0	53·8
1·399	4·070	34·4	55·5
1·747	4·418	39·5	53·0
1·996	4·667	42·8	47·5
2·455	5·126	47·9	38·0
3·139	5·810	54·0	16·5
3·492	6·163	56·7	— ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·5°
² Syrupöse Masse, die nicht krystallisiert.

b) Menge Phenol: 3·594 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·594	100·0	41·0°
0·180	3·774	95·2	37·5
0·511	4·105	87·6	30·5
0·708	4·302	83·5	24·0
1·124	4·718	76·2	11·0
1·442	5·036	71·4	— ¹

¹ Syrupöse Masse, die nicht krystallisiert.

Tabelle III.
System Antipyrin- β -Naphthol.

a) Menge Antipyrin: 5·094 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent - β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·094	0·0	109·8°
0·278	5·372	5·0	104·0
0·689	5·783	11·9	97·0
1·192	6·286	19·0	87·5 ¹
1·583	6·677	23·7	80·5
1·932	7·026	27·5	75·5 ¹
2·221	7·315	30·4	72·0 ²
2·814	7·908	35·6	— ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0°
² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.
³ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

b) Menge Antipyrin: 5·023 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
2·783	7·806	35·7	75·5°
3·201	8·224	38·9	78·5
3·689	8·712	42·3	79·5
4·284	9·307	46·0	79·5
5·121	10·144	50·5	73·0 ¹
6·208	11·231	54·2	? ²
8·113	13·136	61·7	— ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 67·5°
² Primäre Krystallisation infolge höherer Viscosität der Schmelze nicht festzustellen. Sek. eutekt. Krystallisation bei 67·5°.
³ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

Zu Tabelle III.

c) Menge Antipyrin: 2·949 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·949	0·0	109·8°
0·097	3·046	3·2	106·3
0·234	3·183	7·3	101·8
0·435	3·384	12·9	97·0
0·616	3·565	17·3	90·5
0·797	3·746	21·3	84·8
1·064	4·013	26·5	76·5
1·340	4·289	31·2	67·0 ¹
1·662	4·611	36·1	— ²

¹ Instabile Krystallisation von Antipyrin.
² Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

d) Menge β -Naphthol: 4·727 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·727	100·0	122·0°
0·314	5·014	93·8	115·5
0·683	5·410	87·4	106·5
1·137	5·864	80·6	96·0
1·618	6·345	74·5	80·0
2·256	6·983	67·7	— ¹

¹ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

e) Menge β -Naphthol: 2·082 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·082	100·0	122·0°
0·188	2·270	91·8	112·8
0·308	2·390	87·1	106·5
0·452	2·534	82·2	98·0
0·644	2·726	76·4	87·0
0·786	2·868	72·6	70·0
0·975	3·087	—	— ¹

¹ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

Tabelle IV.
System α -Naphthol-Antipyrin.

a) Menge α -Naphthol: 3·085 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation ¹
0·000	3·085	100·0	92·7°
0·126	3·211	96·1	91·0
0·265	3·350	92·1	88·2
0·459	3·544	87·0	83·0
0·750	3·835	80·4	71·0
0·869	3·954	78·1	59·3
1·196	4·281	72·0	— ²

¹ Sekundäre Krystallisation wurde hier nicht beobachtet.
² Syrupöse Schmelze, in der sich eine primäre Krystallisation nicht beobachten läßt.

b) Menge Antipyrin: 3·030 g.

Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·030	0·0	109·9°
0·261	3·291	7·9	104·0
0·535	3·565	15·0	96·3 ¹
0·689	3·719	18·7	92·0 ¹
0·966	3·996	24·2	82·1
1·136	4·166	27·3	73·0 ²
1·313	4·343	30·2	72·5
1·567	4·597	34·1	68·0
1·790	4·820	37·1	61·5
2·251	5·281	42·6	51·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73°
² Die Schmelze erstarrt vollkommen.

c) Menge Antipyrin: 2·697 g.

Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·501	3·198	15·6	95·5°
0·740	3·437	21·5	87·5
1·093	3·790	28·8	72·8
1·374	4·071	33·7	69·5
1·760	4·457	39·4	58·0
2·134	4·831	44·2	— ¹

¹ Syrupöse Schmelze, in der eine primäre Krystallisation sich nicht beobachten läßt.

II. Die Systeme von Antipyrin mit Nitrophenolen.

Zur Untersuchung kamen hier die Systeme von Antipyrin mit den drei isomeren Nitrophenolen sowie mit 1, 2, 4-Dinitrophenol. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen V bis VIII wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 8 graphisch dargestellt. Fig. 5, welche das vollständig realierbare Zustandsdiagramm von *o*-Nitrophenol mit Antipyrin darstellt, zeigt, daß in diesem System keine Verbindung im festen Zustande vorliegt, sondern ein einfaches Eutektikum bei 13° und 47% Antipyrin.

Im System *p*-Nitrophenol—Antipyrin, dessen Zustandsdiagramm in Fig. 6 dargestellt ist, liegen, wie man sieht, außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten drei gesonderte Äste der Schmelzlinie vor, die drei verschiedenen Verbindungen der Komponenten dieses Systems entsprechen. Die nitrophenolreichste dieser drei Verbindungen entspricht einem mäßig abgeflachten Maximum bei 79° und einer Konzentration, die der Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Mol Antipyrin und 2 Mol *p*-Nitrophenol, für die sich ein *p*-Nitrophenolgehalt von 59·6% berechnet, entspricht. Das Eutektikum dieser Verbindung mit *p*-Nitrophenol liegt bei 67° und 72% *p*-Nitrophenol, ihr Eutektikum mit der nächst antipyrinreicheren Verbindung bei 56·5% *p*-Nitrophenol und $78\cdot5^{\circ}$.

Diese nächst antipyrinreichere Verbindung zeichnet sich durch ein besonders gering abgeflachtes Maximum bei $99\cdot5^{\circ}$ aus, aus dessen Lage sich ergibt, daß ihre Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entspricht, für die sich ein Gehalt von 42·5% *p*-Nitrophenol berechnet.

Diese äquimolekulare Verbindung gibt mit Antipyrin nicht ein einfaches Eutektikum, das, wie sich aus der Verlängerung der Schmelzlinien von Antipyrin und der äquimolekularen Verbindung (siehe gestrichelte Kurven in Fig. 6) ergibt, bei etwa 74° und 95% *p*-Nitrophenol liegen müßte. Vielmehr beobachteten wir in den nitrophenolreichen Schmelzen eine eutektische Krystallisation bereits bei 79° . Es handelt sich hier um das Eutektikum von Antipyrin mit einer antipyrinreichen Verbindung, das also bei 79° und einem Gehalt von 23% *p*-Nitrophenol liegt. Von diesem Punkt verläuft nach höheren Tem-

peraturen eine Kurve primärer Krystallisation, die die Schmelzkurve der äquimolekularen Verbindung bei rund 80° und einem Gehalt von 27% *p*-Nitrophenol schneidet. Eine derart zusammengesetzte Schmelze entspricht aber einer Verbindung von 2 Mol Antipyrin und 1 Mol *p*-Nitrophenol. Dieser Schnittpunkt würde also dem Schmelzpunkt der Verbindung entsprechen, mit dem auch das Eutektikum der nächst antipyrinäreren Verbindung, der äquimolekularen zusammenfallen würde.

Im System *m*-Nitrophenol—Antipyrin ließen sich, wie Fig. 7 es zeigt, nur die Schmelzlinien der reinen Komponenten realisieren, die nach tieferen Temperaturen fast parallel verlaufen und zwischen denen ein Konzentrationsgebiet von 35 bis über 70% *m*-Nitrophenol liegt, in welchem dem Gleichgewicht die Abscheidung einer oder mehrerer Verbindungen entsprechen würde. Wir haben wohl fallweise die Abscheidung eines neuen Bodenkörpers feststellen können, doch gelang uns infolge der ungemein langsamen Krystallisation aus den hochviscosen Schmelzen dieses Konzentrationsintervalls nicht, die Gleichgewichtstemperaturen fest—flüssig festzustellen.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen vor im System Antipyrin—Dinitrophenol.

Wie Fig. 8 es zeigt, liegt zwischen den Schmelzlinien der Komponenten ein Konzentrationsgebiet von etwa 40 bis über 60% Dinitrophenol, in dem es uns nicht gelang, trotz Impfens mit den reinen Komponenten Krystallisation zu erzielen. Wir schließen auch hier, daß dem Gleichgewicht die Abscheidung einer Verbindung entspricht, die jedoch mangels an Keimen der Verbindung bei gleichzeitiger, durch hohe Viscosität der in Betracht kommenden Schmelzen bedingter langsamer Krystallisationsgeschwindigkeit derselben nicht zur Abscheidung kommt.

Tabelle V.
System *o*-Nitrophenol—Antipyrin.

a) Menge *o*-Nitrophenol: 4·866 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·866	0·0	43·5°
0·264	5·130	6·4	41·0
0·577	5·443	10·6	39·0
1·103	5·969	18·6	35·3
1·651	6·517	25·3	31·0
2·115	6·981	30·1	27·5
2·590	7·465	34·7	24·0 ¹
3·333	8·199	40·6	18·5
3·763	8·629	43·6	16·2
4·304	9·170	46·9	13·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 13°
² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

b) Menge Antipyrin: 2·648 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·648	100·0	109·8°
0·196	2·844	93·1	102·5
0·379	3·027	87·7	97·3 ¹
0·684	3·332	78·7	88·0
0·936	3·584	73·9	81·5
1·357	4·005	66·1	69·5
1·754	4·402	60·2	59·0
2·228	4·876	54·4	47·0 ¹
2·553	5·201	50·9	32·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 13°

Tabelle VI.

System Antipyrin—*p*-Nitrophenol.

a) Menge Antipyrin: 4·336 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·336	0·0	109·8°
0·294	4·630	6·3	103·5
0·540	4·876	11·0	98·2
0·755	5·091	14·8	93·1 ¹
0·983	5·319	18·5	86·0
1·212	5·548	21·8	80·0 ¹
1·331	5·667	23·0	79·0 ²
1·434	5·770	24·8	79·9
1·664	6·000	27·7	81·8
1·854	6·190	29·9	85·5
2·067	6·403	32·2	90·1
2·245	6·581	34·1	92·0
2·450	6·786	36·1	94·0
2·675	7·011	38·2	96·4
2·909	7·245	40·1	97·8
3·267	7·503	43·5	99·5
3·692	8·028	46·0	97·8
4·242	8·578	49·4	92·0
4·671	9·012	51·9	87·7
5·636	9·972	56·5	78·5 ²
6·603	10·939	60·3	79·0
7·690	12·026	63·9	76·5 ³

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79·0°

2 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

3 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 67·0°

Zu Tabelle VI.

b) Menge *p*-Nitrophenol: 4·351 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·351	100·0	111·5°
0·391	4·742	91·8	104·8
0·689	5·040	86·4	98·5
0·905	5·256	82·7	93·0
1·080	5·431	80·1	88·0
1·304	5·655	76·9	81·5 ¹
1·467	5·818	74·8	76·5 ¹
1·678	6·029	72·2	67·0 ²
1·897	6·248	69·6	70·0
2·095	6·446	67·5	72·8 ¹
2·300	6·651	65·5	74·8
2·440	6·791	64·1	76·3
2·853	8·204	53·0	85·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 67·0°
² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Tabelle VII.

System Antipyrin—*m*-Nitrophenol.

a) Menge Antipyrin: 5·488 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·488	0·0	109·8°
0·232	5·720	4·0	105·2
0·624	6·112	10·2	98·8
0·973	6·461	15·0	91·5
1·587	7·075	22·4	81·8
1·993	7·481	26·6	73·0
2·857	8·345	34·2	47·0 ¹

¹ Bei weiterem Zusatz krystallisiert die syrupöse Masse nicht.

Zu Tabelle VII.

b) Menge Nitrophenol: 3·934 g

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·934	100·0	94·8°
0·211	4·154	94·9	91·0
0·477	4·420	89·2	85·0
0·648	4·591	85·3	80·2
1·030	4·973	79·3	66·5
1·316	5·259	75·0	56·0
1·569	5·512	71·5	42·0
1·827	5·770	68·3	— 1

1 Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

c) Menge Antipyrin: 5·946 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·320	6·266	5·1	103·5°
0·694	6·640	11·7	98·0
0·972	6·918	14·1	93·5
1·135	7·081	16·0	90·6

d) Menge Antipyrin: 6·357 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·332	7·689	17·3	88·2°
1·449	7·806	18·6	87·0
1·681	8·038	20·9	83·0
1·811	8·168	22·2	81·5
2·063	8·420	24·5	77·0
2·356	8·713	27·0	71·5
2·671	9·028	29·7	66·0
3·095	9·452	32·7	56·0

Tabelle VIII.

System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Antipyrin.

a) Menge Dinitrophenol: 2·440 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·440	100·0	110·5°
0·177	2·617	93·2	104·1
0·381	2·821	86·5	98·0
0·584	3·024	80·7	93·0
0·758	3·198	76·3	86·5
1·020	3·460	70·5	77·5
1·245	3·685	66·2	69·0
1·483	3·923	62·2	60·0 ¹

¹ Bei weiterem Zusatz tritt in der syrupösen Schmelze keine Krystallisation ein.

b) Menge Antipyrin: 3·434 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·434	0·0	109·8°
0·145	3·549	3·2	106·5
0·289	3·732	8·0	101·0
0·460	3·894	11·8	98·0
0·711	4·145	17·2	92·0
0·940	4·374	21·5	87·9
1·203	4·637	26·0	81·5
1·500	4·934	30·4	75·5
1·807	5·241	34·5	68·0
2·190	5·624	38·9	58·0 ¹

¹ Bei weiterem Zusatz tritt in der syrupösen Schmelze keine Krystallisation mehr ein.

III. Die Systeme von Antipyrin mit mehrwertigen Phenolen.

Die Versuchsergebnisse der vier hier untersuchten Systeme von Antipyrin mit Pyrogallol, Brenzkatechin, Hydrochinon und Resorcin sind in den Tabellen IX bis XII wiedergegeben und in den Fig. 9 bis 12 graphisch dargestellt. Im System Pyrogallol—Antipyrin lassen sich, wie Fig. 9 es zeigt, nur die Schmelzlinien der reinen Komponenten realisieren, die nach tieferen Temperaturen fast parallel verlaufen. Es ist an ein Schneiden derselben in einem einfachen Eutektikum bei endlichen Temperaturen nicht zu denken. Vielmehr ist es auch hier wahrscheinlich, daß, wie in den ähnlichen hier diskutierten Fällen, im zwischenliegenden Konzentrationsgebiet von 35 bis gegen 78% Antipyrin im Gleichgewicht als neuer Bodenkörper eine oder mehrere Verbindungen der beiden Komponenten vorliegen, die infolge des Mangels an Keimen der betreffenden Verbindungen bei gleichzeitiger langsamer Krystallisationsgeschwindigkeit in den hochviscosen Schmelzen nicht zur Abscheidung im festen Zustande kommen.

Das Zustandsdiagramm des Systems Brenzkatechin—Antipyrin ließ sich mit einiger Mühe und mehrmaliger sorgfältiger Wiederholung einzelner Versuchsreihen, schließlich ganz einwandfrei vollständig aufnehmen. Wie man aus Fig. 10 sehen kann, liegen hier außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten drei weitere Äste des Schmelzdiagramms vor, die mehr oder minder scharf ausgeprägte und abgeflachte Maxima aufweisen, deren Lage die Existenz der folgenden drei Verbindungen erweist: der Verbindung von

- 1 Mol Antipyrin und 2 Mol Brenzkatechin vom Schmelzpunkt 73.6° , entsprechend einem Gehalt von 53.9% Brenzkatechin;
- 1 Mol Antipyrin und 1 Mol Brenzkatechin vom Schmelzpunkt 58.8° , entsprechend einem Gehalt von 36.9% Brenzkatechin, und
- 2 Mol Antipyrin und 1 Mol Brenzkatechin vom Schmelzpunkt 65.5° , entsprechend einem Gehalt von 22.6% Brenzkatechin.

Demgemäß beobachteten wir auch vier Eutektika, beziehungsweise vier eutektische Horizontale. Das erste Eutektikum (von der brenzkatechinreichen Seite aus gezählt) zwischen der Verbindung 1 Antipyrin, 2 Brenzkatechin und reinem Brenzkatechin liegt bei einem Gehalt von 68.5% Brenzkatechin und 57.0° ; das zweite Eutektikum zwischen dieser Verbindung und der äquimolekularen liegt bei 42% Brenzkatechin und gleichfalls 57° ; das dritte Eutektikum zwischen der äquimolekularen Verbindung und der brenzkatechinärmsten Verbindung von 2 Mol Antipyrin und 1 Mol Brenzkatechin liegt bei 30% Brenzkatechin und ebenfalls 57° ; das vierte Eutektikum dieser letztgenannten Verbindung mit reinem Antipyrin liegt ganz nahe deren Schmelzpunkt, und zwar bei 22% Brenzkatechin und bei 65.2° . Die Neigung der Schmelzen dieses Systems zu Überschreitungserscheinungen äußert sich unter anderem in der Tatsache, daß sich sowohl die Schmelzlinie von Antipyrin als die der Verbindung von 1 Mol Antipyrin—2 Brenzkatechin unterhalb der betreffenden, dem stabilen Gleichgewicht entsprechenden Eutektika realisieren läßt (siehe die gestrichelten Kurven in Fig. 10).

Ebenso wie das oben besprochene System läßt sich das Zustandsdiagramm des Systems Hydrochinon—Antipyrin vollständig aufnehmen, und zwar ohne daß man hier mit Überschreitungserscheinungen (Krystallisationsverzögerungen) wesentlich zu kämpfen hatte.

Wie aus den in Fig. 11 dargestellten Zustandsdiagrammen ersichtlich, liegen hier zwei Verbindungen mit homogenen maximalen Schmelzpunkten von rund je 129° vor. Aus der Lage der Maxima sieht man, daß es sich hier nur um die zwei Verbindungen von

1 Mol Hydrochinon und 2 Mol Antipyrin

und

3 Mol Hydrochinon und 2 Mol Antipyrin

handeln kann, für welche sich Antipyringehalte von 77.4 , beziehungsweise 53.2 Gewichtsprozent Antipyrin berechnen.

Die Lage der drei hier in Betracht kommenden Eutektika ist die folgende:

Das Eutektikum der Verbindung von 2 Mol Antipyrin und 1 Mol Hydrochinon mit Antipyrin liegt bei 93·5% Antipyrin und 101°. Das Eutektikum dieser Verbindung mit der Verbindung von 3 Mol Hydrochinon und 2 Mol Antipyrin liegt bei 66% Antipyrin und 118°, das Eutektikum dieser letztgenannten Verbindung mit Hydrochinon bei 41·5% Antipyrin und 116·5°.

Was schließlich das System Antipyrin—Resorcin anlangt, so konnte außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei 100·5° und rund 53 Gewichtsprozent Antipyrin laufender Ast der Schmelzlinie realisiert werden. Aus der Lage dieses Maximums ergibt sich, daß hier als Bodenkörper eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vorliegt, für die sich ein Gehalt von 63·1% Antipyrin berechnet. Es handelt sich also hier um den therapeutisch bekannte »Resopyrin«. Das Eutektikum dieser Verbindung mit Antipyrin liegt bei 76% Antipyrin und 52·5°.

Zwischen der Schmelzlinie des reinen Resorcins und dem absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung bei Überschuß von Resorcin liegt im Konzentrationsintervall von 30 bis etwa 48 Gewichtsprozent Antipyrin ein Gebiet hochviscoser Schmelzen, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, trotz Anwesenheit von Keimen sowohl von Resorcin als auch von solchen der äquimolekularen Verbindung. Wir schließen hieraus, daß in diesem Konzentrationsgebiet dem Gleichgewicht Abscheidung einer resorcinärmeren Verbindung entspricht, die aber mangels an Keimen und infolge geringer Krystallisationsgeschwindigkeit in den hochviscosen Schmelzen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Tabelle IX.

System Pyrogallol—Antipyrin.

a) Menge Pyrogallol: 3·072 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·072	0·0	126·0°
0·180	3·250	5·5	123·2
0·436	3·506	12·4	119·2
0·656	3·726	17·6	116·0
1·011	4·081	25·4	107·0
1·294	4·364	29·7	95·5
1·741	4·811	36·2	59·0
2·324	5·394	43·1	— 1

1 Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

b) Menge Antipyrin: 2·422 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·422	100·0	109·8°
0·054	2·476	97·8	107·2
0·215	2·637	91·9	99·9
0·368	2·770	87·5	90·0
0·540	2·962	81·8	76·0
0·670	3·082	78·8	59·5
0·840	3·262	74·3	— 1

Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

Tabelle X.
System Brenzkatechin—Antipyrin.

a) Menge Brenzkatechin: 2·113 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·113	100·0	103·0°
0·130	2·243	94·1	101·0
0·255	2·368	89·3	98·0
0·496	2·600	81·0	90·0
0·612	2·725	77·5	85·0 ¹
0·890	3·003	70·4	67·0
1·091	3·204	66·0	62·0
1·369	3·482	60·7	69·5
1·658	3·771	56·1	73·0
1·987	4·100	51·5	72·3
2·352	4·465	47·3	67·5
2·677	4·790	44·1	62·5
3·102	5·215	40·1	51·0 ²
3·608	5·721	37·0	— ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·0°

² Instabile Krystallisation der Verbindung von 2 Brenzkatechin.
1 Antipyrin.

³ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

b) Menge Antipyrin: 3·202 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·202	0·0	109·8°
0·187	3·389	5·5	103·5
0·295	3·497	8·4	99·5
0·394	3·596	10·9	94·5
0·543	3·745	14·5	89·2
0·709	3·911	18·1	78·2
0·818	4·020	20·3	71·0
0·964	4·166	23·1	58·0 ¹
1·188	4·390	27·1	— ²

¹ Instabile Krystallisation von Antipyrin.

² Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

Zu Tabelle X.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
<i>c)</i> Menge Brenzkatechin: 1·309 g			
3·049	4·358	30·0	57·0° ¹
3·639	4·948	26·4	62·3° ²
4·032	5·341	24·5	65·0
4·178	5·487	23·9	65·2
4·258	5·567	23·5	65·3
4·709	6·018	21·8	65·5
5·524	6·833	19·2	76·0° ³
<i>d)</i> Menge Brenzkatechin: 2·599 g			
2·132	4·731	55·0	73·5°
<i>e)</i> Menge Brenzkatechin: 3·268 g			
2·363	5·631	58·1	71·5°
<i>f)</i> Menge Brenzkatechin: 3·730 g			
2·363	6·093	61·4	68·8°
2·995	6·725	55·5	73·5
3·313	7·043	53·0	72·8
4·180	7·910	47·2	68·0° ⁴
5·177	8·907	41·9	56·5
6·430	10·160	36·7	58·7
¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation. ² Sekundäre Krystallisation bei 54° ³ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·2° ⁴ » » » » 56·0°			
<i>g)</i> Menge Antipyrin: 5·524 g			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
2·790	8·314	33·5	57·5°
3·173	8·697	36·5	58·8
3·899	9·423	41·4	— ¹
4·376	9·900	44·2	62·5° ¹
5·159	10·683	48·4	70·3
5·601	11·125	50·3	71·5
6·508	12·032	54·1	73·6
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·0°			

Tabelle XI.
System Antipyrin--Hydrochinon.

a) Menge Hydrochinon: 3·762 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·762	0·0	168·0°
0·272	4·034	6·9	165·0
0·480	4·242	11·3	162·5
0·842	4·604	18·2	158·0
1·109	4·931	23·7	152·0
1·597	5·379	30·3	142·0
2·147	5·909	36·6	129·0
2·544	6·306	40·3	120·0
2·940	6·702	43·8	121·5 ¹
3·437	7·199	47·7	126·0
3·806	7·568	50·3	128·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 116·5°, beziehungsweise 116·0°

b) Menge Antipyrin: 3·110 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·110	100·0	109·8°
0·135	3·241	95·8	104·8
0·357	3·467	89·7	112·0 ¹
0·472	3·582	86·8	117·5
0·749	3·895	80·6	128·5
0·993	4·103	75·8	129·0
1·262	4·372	71·1	125·0
1·680	4·790	64·9	118·0 ²
2·026	5·136	60·6	125·0
2·341	5·451	57·2	127·5
2·642	5·752	54·1	129·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·0°
² Gleichzeitig eutektische Krystallisation zwischen den beiden Verbindungen.

Tabelle XII.
System Resorcin—Antipyrin.

a) Menge Resorcin: 2·187 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·187	100·0	109·0°
0·153	2·340	93·5	105·9
0·346	2·533	86·3	99·0
0·645	2·832	77·3	89·0
0·900	3·087	70·8	72·0
1·268	3·455	63·3	— 1

¹ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

b) Menge Antipyrin: 3·358 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·358	0·0	109·8°
0·307	3·665	8·4	95·5
0·375	3·733	10·0	92·0
0·482	3·840	12·6	86·0
0·608	3·966	15·3	78·0
0·715	4·073	17·5	74·0

c) Menge Antipyrin: 3·281 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·281	100·0	110·0°
1·927	5·208	63·0	100·5
2·036	5·317	61·7	100·2
2·145	5·426	60·5	99·7
2·286	5·567	58·9	98·0
2·473	5·754	57·0	94·5
2·716	5·997	54·7	90·5
2·889	6·170	53·1	85·5
3·093	6·374	51·5	80·0
3·266	6·547	50·1	76·0
3·487	6·768	48·5	69·0
3·712	6·993	47·0	— 1

¹ Syrupöse Schmelze, die nicht krystallisiert.

Zu Tabelle XII.

d) Menge Resorcin: 1·225 g.

Zusatz von Antipyrin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Antipyrin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·225	0·0	109·8°
2·085	3·310	63·0	100·5
2·437	3·662	66·5	99·7
2·816	4·041	69·7	95·5 ¹
3·371	4·596	73·3	82·0 ¹
3·752	4·977	75·4	64·5
4·152	5·377	77·2	52·5 ²
4·629	5·854	79·1	60·0
5·263	6·488	81·1	68·5
6·963	8·188	85·0	80·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·5°

² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.