

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXVI. Mitteilung

## Die binären Systeme von Acetophenon, beziehungsweise Benzophenon mit Phenolen und ihren Derivaten

Von

Robert Kremann und Hermann Marktl

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

(Mit 14 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1920)

Aus früheren Untersuchungen geht einwandfrei hervor, daß die  $\text{>C=O}$ -Gruppe in Ketonen, Aldehyden, Säureamiden etc. ein Valenzkraftfeld enthält, vermittels dessen Bindung an das Valenzkraftfeld in Phenolen z. B. erfolgen kann.<sup>1</sup> Die Neigung der Valenzbetätigung zwischen Phenolen und Ketonen äußert sich am deutlichsten und am meisten unbeeinflußt durch sekundäre Störungen beim einfachsten Keton, dem Aceton, das außer mit Phenol mit sämtlichen Dioxybenzolen sowie mit Pyrogallol zu Verbindungen zusammentritt. Im

---

<sup>1</sup> Schmidling und Lang, Ber. 43, 2812, 1910. — R. Kremann und M. Wenzing, Monatshefte für Chemie, 38, 479, 1917. — R. Kremann und A. Auer, XII. Mitteilung dieser Folge; Monatshefte für Chemie, 39, 441, 1918. — Smits und de Leeuw, Versl. Amst. Akad. Ber., 19, 283, 1910.

Benzophenon ist die Neigung zur Bildung von Verbindungen eine weitaus geringere, einmal jedenfalls, weil durch Einführung der negativierenden  $C_6H_5$ -Gruppen die Totalaffinität in den Systemen von Benzophenon und Phenolen *cet. paribus* kleiner ist als in den Systemen Aceton und Phenolen, zum zweiten auch deshalb, weil die Vergrößerung des Molekularvolumens als solche nach unseren bisherigen Erfahrungen der freien Valenzbetätigung in mehr oder minder stärker hervortretendem Maße entgegenwirkt. So gibt beispielsweise Benzophenon nur mit Phenol und  $\alpha$ -Naphtol je eine äquimolekulare Verbindung, mit  $\beta$ -Naphtol, den drei isomeren Dioxybenzolen und Pyrogallol (im Gegensatz zu Aceton) nur einfache Eutektika.

Es schien uns deshalb von Interesse, das Verhalten des Acetophenons diesen genannten Stoffen gegenüber zu untersuchen. Es steht das Acetophenon in bezug auf seinen molekularen Bau in der Mitte zwischen Aceton und Benzophenon, und ist daher zu erwarten, daß Acetophenon eine bedeutend größere Neigung zeigen würde, mit Phenolen zu Verbindungen zusammenzutreten als das Benzophenon. Dies haben unsere Versuche denn auch ergeben. Wie Fig. 1 bis 6 es zeigen, gibt Acetophenon nicht wie das Benzophenon nur mit  $\alpha$ -Naphtol, sondern auch mit  $\beta$ -Naphtol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol Verbindungen, und zwar ausnahmslos äquimolekulare Verbindungen, die sich meist durch erhebliche Dissoziation im Schmelzfluß auszeichnen, so daß sie meist inhomogen schmelzen und sich bloß durch Umwandlungspunkte auszeichnen.

Wenn sich aus diesen Beobachtungen also ergibt, daß das Acetophenon eine größere Totalaffinität zu Phenolen, beziehungsweise den beiden Naphtolen zeigt, so ergibt sich andererseits auch die Tatsache, daß Acetophenon eine deutlich kleinere Totalaffinität Phenolen gegenüber aufweist als das Aceton. Denn entsprechend der Zahl der Hydroxylgruppen vermag Pyrogallol 3 Moleküle, Resorcin 2 Moleküle Aceton aufzunehmen, während von Acetophenon auch in diesen beiden Fällen nur je 1 Molekül aufgenommen wird.

Diese Zwischenstellung des Acetophenons zwischen dem Benzophenon und Aceton erfährt scheinbar eine Umkehr infolge

der Erfahrung mit dem System Phenol—Acetophenon. Da Phenol sowohl mit Aceton als mit Benzophenon je eine äquimolekulare Verbindung geben, müßte man als selbstverständlich annehmen, daß auch das Acetophenon seiner Zwischenstellung entsprechend mit Phenol eine äquimolekulare Verbindung gibt.

Wie aus Fig. 7 jedoch hervorgeht, gelang es uns bloß die Löslichkeitslinie der beiden reinen Komponenten zu realisieren, die sich in einem — allerdings infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit in den syrupösen Schmelzen bei den tiefen in Betracht kommenden Temperaturen nicht realisierten — Eutektikum schneiden, trotzdem wir versuchten, mit Keimen analoger Verbindungen die Krystallisation einer Verbindung zu erzwingen.

Es es aber ganz gut denkbar, daß in diesem besonderen Falle infolge der langsamen Krystallisationsgeschwindigkeit der Verbindung ihre Abscheidung mißlingt. Denn hier liegt die in Betracht kommende Gleichgewichtstemperatur erheblich, etwa um  $20^{\circ}$  tiefer (vielleicht bei  $20^{\circ}$ ), als beispielsweise für die Abscheidung der Verbindung im System Phenol—Benzophenon, wo R. Kremann und L. Zechner gleichfalls mit erheblichen Unterkühlungserscheinungen in bezug auf die Abscheidung der Verbindung zu kämpfen hatten.

Negativiert man das Phenol durch Einführung einer Nitrogruppe, so war von vornherein zu erwarten, daß das Benzophenon, das ja mit Phenol selbst eine äquimolekulare Verbindung liefert, auch mit den Nitrophenolen Verbindungen im festen Zustande geben würde. Nach den Versuchen von R. Kremann und L. Zechner ergab sich aber, daß keinerlei der drei isomeren Nitrophenole mit Benzophenon Verbindungen liefert, sondern nur einfache Eutektika. Da Benzophenon mit Amininen gleichfalls keine Verbindungen<sup>1</sup> liefert, sondern nur einfache Eutektika, so läßt sich diese gegenüber Phenol verminderte Neigung der Nitrophenole, mit Benzophenon zu Verbindungen zusammenzutreten, nicht dadurch erklären, daß die

---

<sup>1</sup> R. Kremann und R. Schädinger, XVI. Mitteilung. Monatshefte für Chemie, 39.

CO-Gruppe im Benzophenon selbst etwa einen soweit elektro-negativen Charakter hat, daß wohl noch gegenüber dem hier amphoter wirkenden Phenol, nicht aber dessen elektronegati-veren Derivaten, den Nitrophenolen, der Unterschied der Hetero-polarität der Komponenten ein genügend großer ist, daß es zur Abscheidung von Verbindungen im festen Zustande kommt. Vielmehr scheint es wahrscheinlich anzunehmen, daß bei den Nitrophenolen die sterischen Valenzbehinderungen infolge Ver-größerung des Molekularvolumens den Einfluß der Steigerung des Heteropolaritätsunterschiedes der Komponenten überwiegen und die Bildung von Verbindungen mit Benzophenon hindern. Es schien uns nun einmal von Interesse, festzustellen, ob sich bei weiterer Steigerung der Heteropolarität der Komponenten durch schrittweise Einführung weiterer Nitrogruppen in die Nitrophenole die erwähnten sterischen Valenzbehinderungen besiegen lassen würden, zum zweiten, wie sich Acetophenon den Nitrophenolen gegenüber verhält. Aus den in Fig. 8 dar-gestellten Zustandsdiagrammen geht hervor, daß auch im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Benzophenon keine Verbindung im festen Zustande, sondern nur ein einfaches Eutektikum vorliegt, bei Einführung einer zweiten Nitrogruppe gleichfalls noch die sterischen Valenzbehinderungen in ihrem Einfluß über die gesteigerte Heteropolarität der Komponenten über-wiegen. Letztere überwiegt hingegen über die sterischen Ein-flüsse bei Einführung einer dritten Nitrogruppe, indem, wie Fig. 9 es zeigt, Benzophenon mit Pikrinsäure eine Verbindung liefern. Allerdings ist diese Verbindung im Schmelzflusse so weitgehend dissoziiert, daß das ihrer primären Abscheidung im festen Zustand entsprechende Stück der Schmelzlinie prak-tisch eine die beiden Eutektika mit den Komponenten ver-bindende Horizontale darstellt. Infolgedessen läßt sich nicht einwandfrei die Zusammensetzung dieser Verbindung fest-stellen, ob sie auf 1 Mol Pikrinsäure 2 oder 1 Mol Benzo-phenon enthält. Aus Analogiegründen erscheint jedoch letztere Zusammensetzung wahrscheinlicher.

Acetophenon verhält sich den drei isomeren Nitrophenolen und 1, 2, 4-Dinitrophenol gegenüber, wie die Zustandsdiagramme

in den Fig. 10 bis 13 es zeigen, ebenso wie das Benzophenon, indem es mit den genannten vier Stoffen bloß einfache Eutektika und keine Verbindungen im festen Zustande liefert. Erst mit Pikrinsäure kommt es, wie Fig. 14 es zeigt, zur Bildung einer äquimolekularen Verbindung, die zwar nicht homogen schmilzt, sondern sich durch einen Umwandlungspunkt auszeichnet, im Schmelzfluß aber weit weniger dissoziiert ist als die Verbindung Benzophenon—Pikrinsäure.

Dieser Unterschied zeigt demnach wieder, daß, wie von vornherein vermutet, das Acetophenon im allgemeinen eine größere Neigung aufweist, mit Phenolderivaten zu Verbindungen zusammenzutreten als das Benzophenon.

## Experimenteller Teil.

### I. Die Systeme von Acetophenon mit den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol und Phenol.

Im System  $\alpha$ -Naphtol—Acetophenon liegt, wie aus den in Tabelle I wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, außer den Schmelzlinien der Komponenten eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vor. Der der primären Abscheidung der Verbindung entsprechende Ast des Zustandsdiagramms erreicht ein Maximum bei  $13^{\circ}$  und einer äquimolekularen Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze, für die sich ein Gehalt von 54·5 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Naphtol berechnet. Gleich im Schmelzpunkt der Verbindung setzt die Schmelzlinie des  $\alpha$ -Naphtols ein, so daß der Schmelzpunkt der Verbindung und ihr Eutektikum mit  $\alpha$ -Naphtol praktisch zusammenfallen. Man kann also hier noch nicht von einem Umwandlungspunkt, sondern vielmehr von einem homogenen maximalen Schmelzpunkt der Verbindung sprechen. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetophenon liegt bei 32 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Naphtol und rund  $0^{\circ}$ .

Auch im System  $\beta$ -Naphthol—Acetophenon liegt zweifelsohne eine äquimolekulare Verbindung vor, wie die in Fig. 2 dargestellten und in Tabelle II wiedergegebenen Versuchsdaten es zeigen. Diese Verbindung zeichnet sich durch einen Umwandlungspunkt bei rund  $8^\circ$  und 46 Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphthol aus. Bei extrapolatorischer Verlängerung der Schmelzlinie über den Umwandlungspunkt sieht man, daß diese Schmelzlinie wieder einem Maximum zustrebt, das der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entspricht, für die sich ein Gehalt von 54·5%  $\beta$ -Naphthol berechnet. Zumal acetonreichere Verbindungen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie liegen, erscheint hier der Schluß auf das Vorliegen der äquimolekularen Verbindung erlaubt. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit Acetophenon liegt bei rund  $2^\circ$  und 32 Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphthol.

Vergleicht man die beiden Zustandsbilder der Systeme des  $\alpha$ -, beziehungsweise  $\beta$ -Naphthols mit Acetophenon untereinander, so erscheint es unzweifelhaft, daß die Verbindung des  $\beta$ -Naphthols mit Acetophenon eine weitaus stärkere Dissoziation im Schmelzfluß aufweist als die Verbindung des  $\alpha$ -Naphthols und Acetophenon, daß also das  $\beta$ -Naphthol die geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen mit Acetophenon aufweist als das  $\alpha$ -Naphthol.

Eine ganz analoge Beobachtung haben R. Kremann und L. Zechner (l. c.) beim Verhalten der beiden Naphthole Benzophenon gegenüber gemacht. Nur macht sich der Unterschied in der Neigung der beiden Naphthole, mit Benzophenon zu Verbindungen zusammenzutreten, dermaßen bemerkbar, daß  $\alpha$ -Naphthol und Benzophenon wohl eine äquimolekulare, homogen schmelzende Verbindung geben, im System  $\beta$ -Naphthol—Benzophenon es aber nicht mehr zur Abscheidung einer Verbindung im festen Zustande kommt, beide Stoffe nur ein einfaches Eutektikum liefern.

Tabelle I.

System  $\alpha$ -Naphthol—Acetophenon.

a) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·0°
0·177	4·177	4·2	19·0
0·592	4·592	12·9	15·5
0·945	4·945	19·1	10·6
1·400	5·400	25·9	6·5 <sup>1</sup>
2·086	6·086	34·2	2·5
2·874	6·874	41·8	9·8
3·747	7·747	48·3	12·5

<sup>1</sup> Vollst. Erstarren; eutektische Krystallisation bei 0°

b) Menge:  $\alpha$ -Naphthol 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	93·2°
0·196	4·196	95·3	90·8
0·647	4·647	86·0	82·4
1·033	5·033	79·4	75·6
1·560	5·560	71·9	61·8
2·359	6·359	62·9	42·9
3·482	7·482	53·4	13·0
4·575	8·575	46·6	11·8

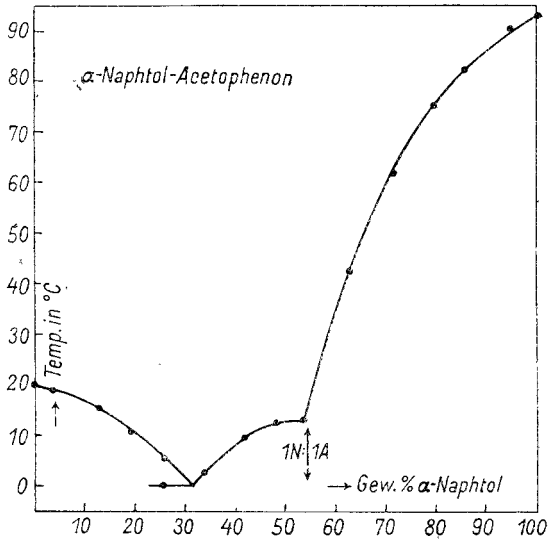


Fig. 1.

Tabelle II.

System Acetophenon— $\beta$ -Naphtol.

a) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von $\beta$ -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\beta$ -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·0°
0·152	4·152	3·6	18·5
0·509	4·509	11·2	15·0
1·023	5·023	20·3	10·5
1·562	5·562	28·0	6·0 <sup>1</sup>
2·151	6·151	34·9	4·0
2·689	6·689	40·2	6·0
3·205	7·205	44·4	7·8
4·109	8·109	50·6	35·0 <sup>2</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei +1·5°  
 2 Umwandlungstemperatur bei +8·2°



## Zu Tabelle II.

System  $\beta$ -Naphthol—Acetophenon.b) Menge:  $\beta$ -Naphthol 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	121·5°
0·690	4·690	85·2	105·5
1·107	5·107	78·3	96·9
1·436	5·436	73·5	88·8
1·915	5·915	67·6	78·0
2·534	6·534	61·2	63·9
3·143	7·143	55·9	51·4
3·891	7·891	50·6	34·9
4·646	8·646	46·2	12·3

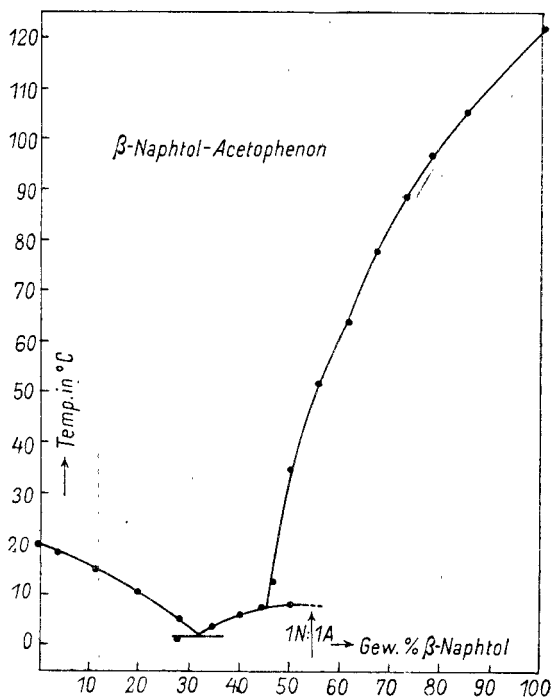


Fig. 2.

Die Versuchsergebnisse mit den drei isomeren Dioxybenzolen sind in den Tabellen III bis V wiedergegeben und in den Fig. 3 bis 5 graphisch dargestellt.

Tabelle III.

## System Acetophenon—Brenzkatechin.

a) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·143	4·143	3·4	18·8
0·343	4·343	7·8	16·6
0·668	4·668	14·3	12·5
1·016	5·016	20·2	6·8
1·569	5·569	28·1	— 2·0
2·071	6·071	34·1	+ 0·5
2·647	6·647	39·8	0·9

b) Menge: Brenzkatechin 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	102·0°
0·183	4·183	95·6	99·7
0·497	4·497	88·9	95·8
0·807	4·807	83·2	92·0
1·361	5·361	74·6	84·2
1·921	5·921	67·5	76·2
2·710	6·710	59·6	63·0
3·130	7·130	56·1	53·0
3·741	7·741	51·6	40·0

## Zu Tabelle III.

c) Menge: Acetophenon 3·200 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
1·000	4·200	23·8	+1·5°
1·219	4·419	27·5	—0·3
1·507	4·707	32·0	—1·0
1·819	5·019	36·2	+0·5
2·054	5·254	39·0	0·5
2·351	5·551	42·3	6·0 <sup>1</sup>
2·934	6·134	47·8	29·0 <sup>2</sup>
3·552	6·752	52·6	44·8

1 Sekundäre Krystallisation (etwas unterkühlt) bei —1·3°  
 2 » » » » » —1·8

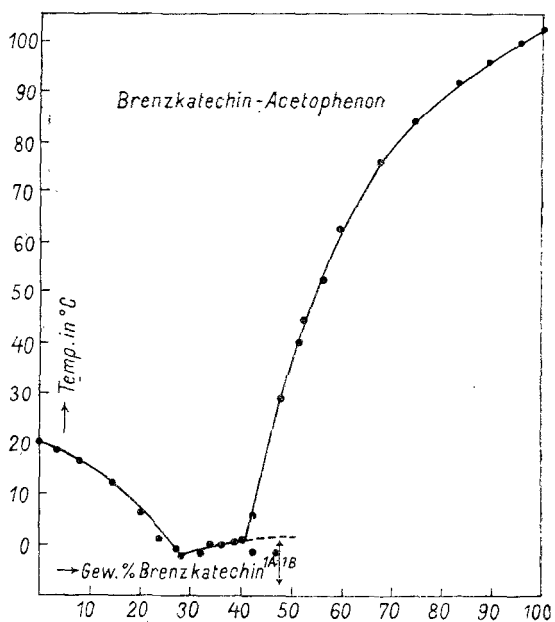


Fig. 3.

Tabelle IV.

## System Resorcin—Acetophenon.

a) Menge: Resorcin 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	109·0°
0·386	4·386	91·2	104·0
0·856	4·856	82·3	97·2
1·485	5·485	72·9	88·7
2·224	6·224	64·2	77·0
3·018	7·018	56·9	66·5
3·714	7·714	51·8	45·0
4·322	8·322	48·0	27·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Primäre Abscheidung (stabil) von Resorcin.

b) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·070	4·070	1·7	19·3
0·273	4·273	6·3	17·8
0·683	4·683	14·5	9·9
1·223	5·223	23·4	—2·1 <sup>1</sup>
1·709	5·709	29·9	+1·2
2·115	6·115	34·5	8·3
2·552	6·552	38·9	11·2
3·089	7·089	43·5	12·5
3·389	7·389	45·8	13·1
3·888	7·888	49·2	12·5 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Eutektische Krystallisation bei 5·5°  
<sup>2</sup> Primäre Krystallisation (instabil) der Verbindung.

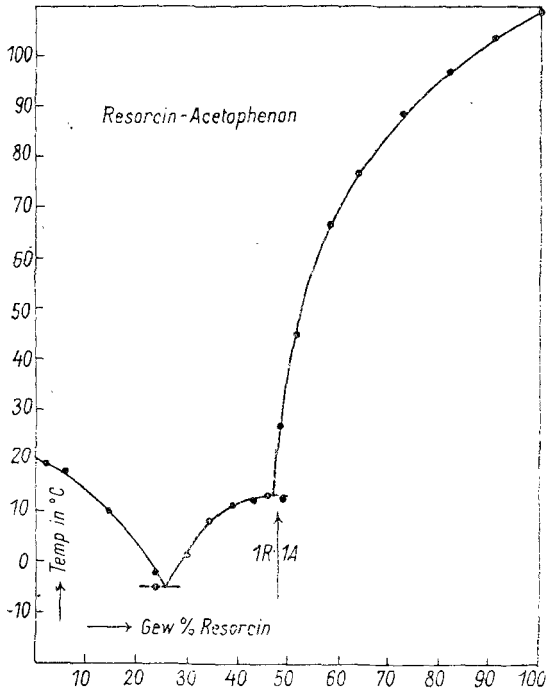


Fig. 4. .

Resorcin und Acetophenon geben, wie Fig. 4 und Tab. IV es zeigen, zweifelsohne eine äquimolekulare Verbindung. Denn die ihrer primären Abscheidung entsprechende Schmelzlinie geht, wie ihre kurze extrapolatorische Verlängerung es zeigt, durch ein Maximum bei einer der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung mit 47·8 Gewichtsprozent Resorcin entsprechenden Schmelze. Der Umwandlungspunkt dieser Verbindung liegt ganz nahe diesem hypothetischen Maximum, und zwar bei 47 Gewichtsprozent Resorcin und 13°. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetophenon liegt bei -5° und 26 Gewichtsprozent Resorcin. Die sekundäre Umwandlung, beziehungsweise Abscheidung dieser Verbindung aus den resorcinreicheren Schmelzen erfolgt unter starken Verzögerungserscheinungen, so daß die ihr entsprechenden Haltzeiten tiefer liegen als die Umwandlungstemperatur, wie sie dem Schnitt der Schmelzlinien der Verbindung und Resorcin entspricht.

Tabelle V.

## System Hydrochinon – Acetophenon.

a) Menge: Hydrochinon 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	168·2°
0·268	4·268	93·7	165·0
0·622	4·622	86·5	162·0
0·984	4·984	80·2	157·4
1·517	5·517	72·5	152·5
2·115	6·115	65·4	146·0
2·456	6·456	61·9	141·0
3·110	7·110	56·2	136·3
3·825	7·825	51·1	127·0
4·444	8·444	47·3	121·0
5·191	9·191	43·5	115·2

b) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·144	4·144	3·4	18·1
0·408	4·408	9·2	28·8
0·710	4·710	15·0	36·3
0·983	4·983	19·7	41·2
1·381	5·381	25·6	68·0
1·820	5·820	31·2	86·0
2·300	6·300	36·5	102·5
2·755	6·755	40·7	112·0
3·169	7·169	44·2	118·2

## Zu Tabelle V.

c) Menge: Acetophenon 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	20·5°
0·124	3·124	3·9	18·2
0·275	3·275	8·3	28·5 <sup>1</sup>
0·490	3·490	14·0	35·0 <sup>2</sup>
0·683	3·683	18·4	40·3
0·875	3·875	22·5	42·9
1·237	4·237	29·1	78·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 17·7°  
 2    >                    >                    >                    > 17·0

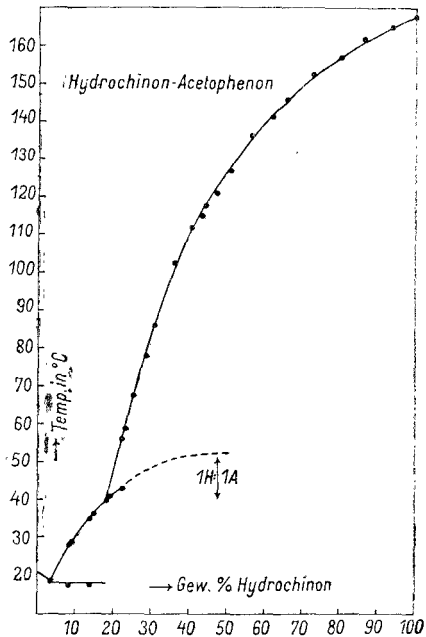


Fig. 5.

Tabelle VI.  
System Pyrogallol—Acetophenon.

a) Menge: Pyrogallol 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	126·0°
0·354	4·354	91·6	122·0
0·746	4·746	84·2	117·2
1·132	5·132	77·9	112·0
1·799	5·799	68·9	103·0
2·362	6·362	62·8	95·2
3·109	7·109	56·2	85·8
3·771	7·771	51·4	75·0

b) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·0°
0·135	4·135	3·2	19·5
0·375	4·375	8·5	18·0
0·555	4·555	12·1	16·2
0·877	4·877	17·9	11·2
1·186	5·186	22·8	4·0

c) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
1·000	5·000	20·0	7·6°
1·258	5·258	23·9	5·2
1·452	5·452	26·6	7·8
1·732	5·732	30·2	11·0
2·042	6·042	33·7	15·5
2·392	6·392	37·4	19·5
2·694	6·694	40·2	32·0
3·042	7·042	43·1	50·0 <sup>1</sup>
3·447	7·447	46·2	58·8
3·894	7·894	49·3	68·0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 21·0°  
<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 21·5



In noch stärkerem Maße machten sich diese Verzögerungserscheinungen bei der sekundären Abscheidung der äquimolekularen Verbindung im System Brenzkatechin—Acetophenon (siehe Tabelle III und Fig. 3) bemerkbar. Der Umwandlungspunkt liegt hier bei 41 Gewichtsprozent Brenzkatechin und rund  $1^{\circ}$ . Die Kurve der primären Abscheidung verläuft vom Eutektikum mit Acetophenon bei  $-2^{\circ}$  und 28 Gewichts-

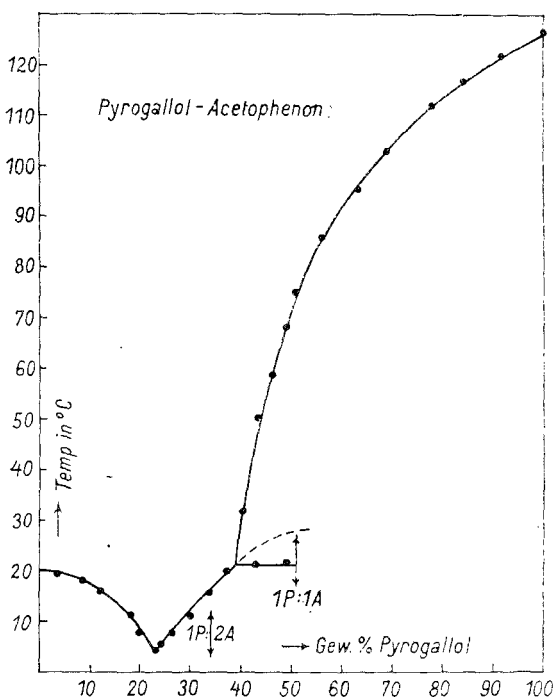


Fig. 6.

prozent Brenzkatechin ganz flach ansteigend zum Umwandlungspunkt. Ihre extrapolatorische Verlängerung führt gleichfalls zu einem Maximum bei rund 48 Gewichtsprozent Brenzkatechin, entsprechend der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, der ein Brenzkatechingehalt von 47·8 Gewichtsprozent entspricht.

Man sieht beim Vergleich der Zustandsdiagramme in den Fig. 3 und 4, daß *cet. paribus* die äquimolekulare Verbindung von Brenzkatechin mit Acetophenon im Schmelzfluß weitaus

stärker dissoziiert ist als die Verbindung Resorcin—Acetophenon, was wir auf die sterische Valenzbehinderung durch die *o*-Stellung der beiden OH-Gruppen im Brenzkatechin zurückführen. Auch im System Hydrochinon—Acetophenon und im System Pyrogallol—Hydrochinon (siehe Fig. 5, beziehungsweise 6 und Tabelle V, beziehungsweise VI) liegen außer den reinen Komponenten äquimolekulare Verbindungen vor, die sich durch relativ steil ansteigende, in Umwandlungspunkten bei 40° und 18 Gewichtsprozent Hydrochinon, beziehungsweise 21° und 39 Gewichtsprozent Pyrogallol mündende Schmelzlinien auszeichnen.

Ihre extrapolatorische Verlängerung, die beim System Hydrochinon—Acetophenon zum Teil sogar in Punkten instabiler Krystallisation sich realisieren ließ, führt zu Maxima, die der Zusammensetzung äquimolekularer Verbindungen entsprechen, für die sich ein Gehalt von 47·8 Gewichtsprozent Hydrochinon, beziehungsweise 51·2 Gewichtsprozent Pyrogallol berechnen; die Eutektika dieser äquimolekularen Verbindungen des Acetophenons mit Hydrochinon, beziehungsweise Pyrogallol mit Acetophenon liegen bei 18·5° und 3·5 Gewichtsprozent, beziehungsweise 4° und 23 Gewichtsprozent Acetophenon.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Phenol—Acetophenon sind in Tabelle VII mitgeteilt und in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Tabelle VII.

**System Phenol—Acetophenon.**

a) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·200	4·200	4·7	18·2
0·621	4·621	13·4	11·5
1·186	5·186	22·8	2·6
1·705	5·705	29·8	3·9
2·571	6·571	39·1	— 19·0
3·456	7·456	46·3	— 35·0

## Zu Tabelle VII.

b) Menge: Phenol 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	41·0°
0·197	4·197	95·3	38·0
0·500	4·500	88·8	33·3
0·668	4·668	85·6	30·1
0·862	4·862	82·2	25·7
1·156	5·156	77·5	21·0
1·497	5·497	72·7	15·0
1·933	5·933	67·4	7·5
2·463	6·463	61·8	-9·5
3·207	7·207	55·5	-36·0
4·099	8·099	49·3	-44·0

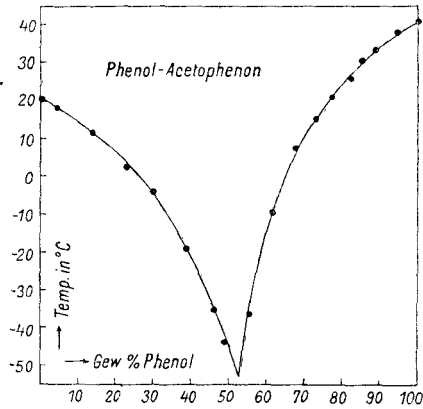


Fig. 7.

Wie man sieht, ließen sich bloß die Schmelzlinien der reinen Komponenten realisieren, deren Schnittpunkt bei rund  $-52^{\circ}$  und 53 Gewichtsprozent Phenol dem Eutektikum entsprechen würde. Eine reale eutektische Krystallisation konnte direkt nicht beobachtet werden, weil bei den tiefen in Betracht

kommenden Temperaturen infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit der sirupösen Schmelzen die eutektischen Haltpunkte nicht zum Ausdruck kommen. Auch die Punkte primärer Krystallisation im mittleren Konzentrationsgebiete lassen sich ausschließlich durch Feststellung des Punktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle festlegen. Hierbei unterliegen diese Punkte anfangs großen Überschreitungserscheinungen, die in mehrmaliger Bestimmungsfolge durch Anwendung von Impfkeimen schließlich auf ein Minimum reduziert werden und zu einem nicht mehr zu steigernden Höchstpunkt der Temperatur primärer Krystallisation führen, der dann als Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig in die Tabellen aufgenommen und zur Konstruktion der Fig. 7 verwendet wurde.

## II. Die binären Systeme von Benzophenon mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen VIII und IX wiedergegeben und finden ihre graphische Wiedergabe in den Fig. 8 und 9.

Tabelle VIII.

### System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Benzophenon.

a) Menge: Dinitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	110·0°
0·186	3·186	94·1	105·8
0·452	3·452	86·9	101·0
0·714	3·714	80·7	97·0
0·901	3·901	76·9	94·2
1·126	4·126	72·7	90·9
1·384	4·384	68·4	87·5
1·676	4·676	64·1	84·5
2·026	5·026	59·6	80·6
2·585	5·585	53·7	75·1
3·102	6·102	49·1	70·9

## Zu Tabelle VIII.

## System Benzophenon—1, 2, 4-Dinitrophenol.

b) Menge: Benzophenon 4·000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	47·0°
0·193	4·193	4·6	45·0
0·354	4·354	8·1	43·0
0·629	4·629	13·5	40·0
0·962	4·962	19·3	36·0 <sup>1</sup>
1·192	5·192	22·9	38·0
1·528	5·528	27·6	45·0
1·862	5·862	31·7	50·0
2·203	6·203	35·5	55·5 <sup>2</sup>
2·764	6·764	40·8	60·0
3·597	7·597	47·3	69·0 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35·0°  
<sup>2</sup>    >            >            >            > 35·0  
<sup>3</sup>    >            >            >            > 34·1

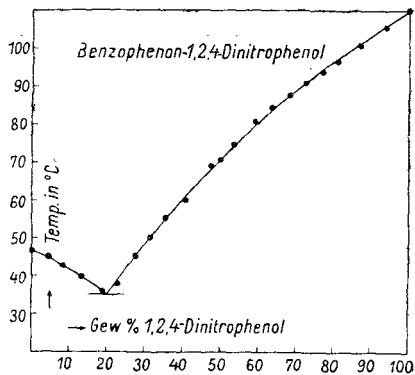


Fig. 8.

Tabelle IX.

## System Benzophenon—Pikrinsäure.

a) Menge: Benzophenon 3·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	47·0°
0·269	3·269	8·2	43·2
0·483	3·483	13·8	40·0
0·727	3·727	19·5	36·8
1·041	4·041	25·7	30·5
1·368	4·368	31·3	27·0
1·840	4·840	38·0	25·0 <sup>1</sup>
2·537	5·537	45·8	50·0 <sup>2</sup>
3·061	6·061	50·5	61·6

<sup>1</sup> Instabile Krystallisation von Pikrinsäure.  
<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20·0° entsprechend dem instabilen Eutektikum zwischen Pikrinsäure und Benzophenon.

b) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Benzophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	121·0°
0·396	3·396	88·3	112·5
0·626	3·626	82·7	107·0
0·868	3·868	77·5	102·0
1·243	4·243	70·7	95·3
1·609	4·609	65·0	88·0
2·070	5·070	59·1	80·0
2·577	5·577	53·7	69·5
3·340	6·340	47·3	54·5



sondern lagert sich zwischen denselben im Konzentrationsbereich von 29 bis 37·5 Gewichtsprozent Pikrinsäure ein praktisch horizontales Stück der Schmelzlinie, entsprechend der primären Abscheidung einer im Schmelzfluß weitgehend dissoziierten Verbindung. Die Temperatur, bei der diese Abscheidung erfolgt, liegt bei 27·0°. Wie in allen diesen Fällen läßt sich die Zusammensetzung einer so weitgehend dissoziierten Verbindung nicht einwandfrei feststellen. In Analogie mit den anderen Fällen dürfte aber hier der Schluß auf eine äquimolekulare Verbindung, der ein Pikrinsäuregehalt von 55·7 Gewichtsprozent entspricht, erlaubt sein. Ihr Eutektikum mit Benzophenon liegt bei 29 Gewichtsprozent Pikrinsäure und 27°. Der gleichen Temperatur entspricht der Umwandlungspunkt der Verbindung, dem eine Konzentration von 37·5 Gewichtsprozent Pikrinsäure zugehört.

### III. Die Systeme der drei Nitrophenole, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure mit Acetophenon.

Wie man aus den in den Tabellen X bis XIII wiedergegebenen und in den Fig. 10 bis 13 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen sehen kann, gibt Acetophenon sowohl mit den drei isomeren Nitrophenolen, als mit 1, 2, 4-Dinitrophenol keine Verbindungen im festen Zustande, sondern nur einfache Eutektika. Dieselben liegen

im System Acetophenon—*o*-Nitrophenol:

bei 2·5° und 47·0 Gewichtsprozent *o*-Nitrophenol,

im System Acetophenon—*m*-Nitrophenol:

bei —16·0° und 41·5 Gewichtsprozent *m*-Nitrophenol,

im System Acetophenon—*p*-Nitrophenol:

bei —4° und 38·0 Gewichtsprozent *p*-Nitrophenol,

im System Acetophenon—1, 2, 4-Dinitrophenol:

bei +12·0° und 21·0 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrophenol.



Tabelle X.

System *o*-Nitrophenol—Acetophenon.a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	44·5°
0·178	3·178	94·3	41·0
0·415	3·415	87·8	37·8
0·779	3·779	79·3	32·0
1·141	4·141	72·4	27·0
1·553	4·553	65·8	22·0
2·039	5·039	59·5	16·2
2·448	5·448	55·0	11·4
2·973	5·973	50·2	6·0

System Acetophenon—*o*-Nitrophenol.

b) Menge: Acetophenon 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	20·2°
0·166	3·166	5·2	18·0
0·457	3·457	13·2	15·0
0·682	3·682	18·5	12·5
0·921	3·921	23·4	— 1
1·225	4·225	28·9	9·1 <sup>2</sup>
1·730	4·730	36·5	— 1
2·061	5·061	40·7	— 2
2·536	5·536	45·8	+ 4·2 <sup>3</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 2·5°

2 » » » » 2·3

3 » » » » 1·8

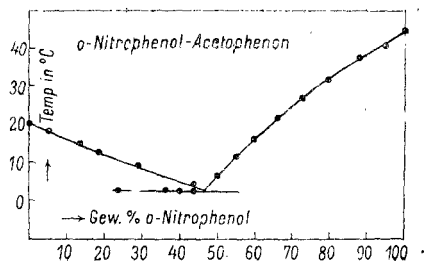


Fig. 10.

Tabelle XI.

System *m*-Nitrophenol—Acetophenon.a) Menge: *m*-Nitrophenol 1·5000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·500	100·0	95·0°
0·123	1·623	92·4	90·5
0·334	1·834	81·7	80·5
0·488	1·988	75·4	73·0
0·639	2·139	70·1	66·5
0·844	2·344	63·9	56·0
1·126	2·626	57·1	40·0
1·313	2·813	53·3	30·5
1·836	3·336	44·9	-- 2

b) Menge: Acetophenon 2·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	20·5°
0·226	2·226	10·1	15·5
0·436	2·436	17·8	11·2
0·644	2·644	24·3	7·0
0·866	2·866	30·2	2·0
1·052	3·052	34·4	-- 3·0
1·262	3·262	38·6	--10·2

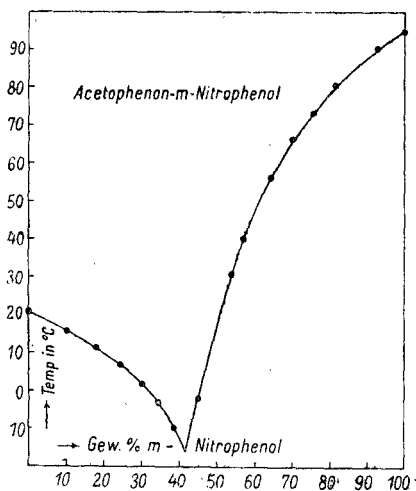


Fig. 11.

Tabelle XII.

System *p*-Nitrophenol—Acetophenon.a) Menge: *p*-Nitrophenol 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	112·0°
0·237	4·237	94·4	106·6
0·611	4·611	86·7	99·2
1·074	5·074	78·8	90·9
1·537	5·537	72·2	81·2
2·375	6·375	62·7	66·0
3·142	7·142	56·0	51·5

## Zu Tabelle XII.

b) Menge: Acetophenon 2·800 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·200	4·000	30·0	1·8° <sup>1</sup>
1·454	4·254	34·1	— 0·8
1·758	4·558	38·5	zirka 0·0
2·140	4·940	43·3	16·0
2·557	5·457	48·6	26·0
4·938	7·738	63·8	67·0
6·050	8·850	68·3	76·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 4·0°

c) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·300	4·300	6·9	17·8
0·590	4·590	12·8	14·0
1·008	5·008	20·1	9·5
1·298	5·298	24·4	6·2

d) Menge: Acetophenon 2·800 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·200	4·000	30·0	2·0° <sup>1</sup>
1·817	4·617	39·3	zirka 7·0
2·390	5·190	46·0	— 1

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei —4·2°

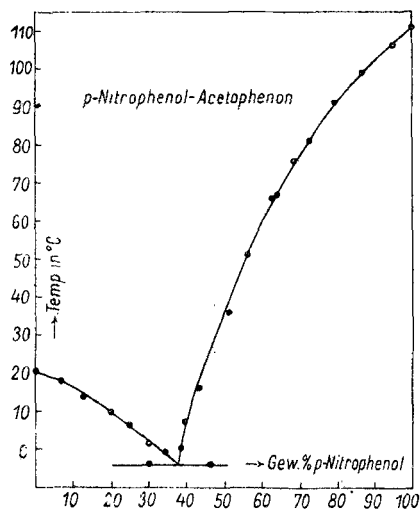


Fig. 12.

Tabelle XIII.

## System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Acetophenon.

a) Menge: Dinitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	110·0 <sup>a</sup>
0·212	3·212	93·3	104·5
0·419	3·419	87·7	98·9
0·624	3·624	82·7	94·8
0·877	3·877	77·3	90·0
1·089	4·089	73·3	85·8
1·433	4·433	67·6	80·0
1·851	4·851	61·8	73·6
2·310	5·310	56·4	66·8
3·013	6·013	49·8	58·0
3·887	6·887	43·5	48·5

## Zu Tabelle XIII.

b) Menge: Acetophenon 3·000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	20·5°
0·135	3·135	4·3	19·2
0·341	3·341	10·2	16·8
0·532	3·532	15·0	14·8
0·802	3·802	21·0	12·0 <sup>1</sup>
1·020	4·020	25·3	17·5 <sup>2</sup>
1·260	4·260	29·5	26·5 <sup>3</sup>
1·567	4·567	34·3	33·5
1·968	4·968	39·6	41·8 <sup>4</sup>

1 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.  
 2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11·5°  
 3 „ „ „ „ 12·6°  
 4 „ „ „ „ 10·8°

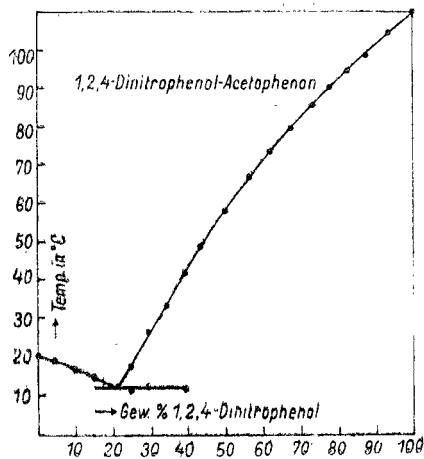


Fig. 13.

Im System Pikrinsäure—Acetophenon liegt, wie die in Fig. 14 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse der Tabelle XIV es zeigen, außer den reinen Komponenten eine durch einen Umwandlungspunkt bei  $50^{\circ}$  und 56 Gewichtsprozent Pikrinsäure sich auszeichnende Verbindung als Bodenkörper vor. Die extrapolatorische<sup>1</sup> Verlängerung der Schmelzlinie der Verbindung über den Umwandlungspunkt zeigt ein Maximum bei einer Schmelze, die der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entspricht, für die sich ein Gehalt von 65·6% Pikrinsäure berechnet. Die Zusammensetzung der Verbindung von 2 Mol Acetophenon und 1 Mol Pikrinsäure mit 48·8 Gewichtsprozent Pikrinsäure liegt bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung, kommt daher nicht in Betracht. Wir dürfen also schließen, daß die in diesem System vorliegende Verbindung die äquimolekulare ist.

Tabelle XIV.

## System Pikrinsäure—Acetophenon.

a) Menge: Pikrinsäure 4·000 g.

Zusatz von Acetophenon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	121·0°
0·384	4·384	91·2	106·0
0·710	4·710	84·9	96·5
1·140	5·140	77·8	86·0
1·649	5·649	70·8	75·2
2·062	6·062	65·9	67·2
2·511	6·511	61·4	59·0 <sup>1</sup>
2·776	6·776	59·0	— 1
3·266	7·266	55·0	49·9
3·749	7·749	51·6	49·2
4·303	8·303	48·1	48·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $50\cdot0^{\circ}$

## Zu Tabelle XIV.

b) Menge: Acetophenon 4·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	20·5°
0·271	4·271	6·3	18·8
0·561	4·561	12·3	— 1

1 sek. eutekt. Krystallisation bei 16·5°

c) Menge: Acetophenon 3·280 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·720	4·000	18·0	20·6° <sup>1</sup>
1·028	4·308	23·8	28·2 <sup>2</sup>
1·404	4·684	29·9	35·0
1·770	5·050	35·0	39·0
2·188	5·468	40·0	43·2
2·737	6·017	45·4	47·2
4·296	7·576	56·7	50·3

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 16·5°  
2 „ „ „ „ „ 15·9

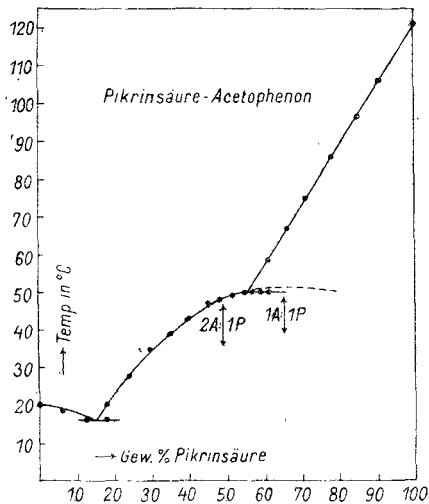


Fig. 14.



Im Einklang hiermit steht die Angabe von R. Gödike,<sup>1</sup> der auf präparativem Wege eine äquimolekulare Verbindung von Acetophenon—Pikrinsäure isoliert und beschrieben hat, für die er den Schmelzpunkt von 53° angibt. Durch unsere Untersuchungen erfährt diese Angabe eine Ergänzung dahin, daß man diese Verbindung wohl unterhalb 50° in reinem Zustand erhalten kann, sie aber unter Abscheidung von Pikrinsäure inhomogen schmilzt.

---

<sup>1</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 26, 3046, 1893.

---