

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXI. Mitteilung

Die binären Systeme von Triphenylmethan mit Aminen und Phenolen

Von

Robert Kremann, Friedrich Odelga und Othmar Zawodsky

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Mit 17 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Nach Untersuchungen von R. Kremann und Otto Wik, über die in der XXII. Mitteilung berichtet wurde, gibt das Triphenylcarbinol mit Phenol und den beiden Naphtolen, nach Versuchen von Herrn Hohl im hiesigen Institut auch mit den Mononitrophenolen einfache Eutektika, dagegen tritt es mit den zweiwertigen Phenolen sowie, wie Herr R. Müller im hiesigen Institut festgestellt hat, mit Pyrogallol zu Verbindungen im festen Zustande zusammen.

Andrerseits gibt Triphenylcarbinol mit *p*-Toluidin, also einwertigen Aminen, keine Verbindungen. Wohl gibt Triphenylcarbinol mit den beiden Naphthylaminen im Schmelzfluß weitgehend dissoziierte Verbindungen, doch ist es wahrscheinlich, daß hier nicht die Aminogruppe, sondern der durch die Aminogruppe positivierete Naphtalinring der Träger der Verbindungsfähigkeit ist. Naphtalin selbst gibt mit Triphenylcarbinol, wie aus Versuchen von H. Rösler im hiesigen Institut hervorgeht, gleichfalls nur ein einfaches Eutektikum.

Andrerseits gibt das Triphenylmethan nach Hartley und Thomas (Journ. chem. Soc. 89, 1024, 1906) mit Anilin, sowie mit Pyrrol äquimolekulare Verbindungen.

Es schien daher einmal von Interesse, die Verbindungsfähigkeit von Triphenylmethan mit anderen Aminen zu untersuchen.

Wie aus den in den Figuren 1 bis 5 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen mit O. Zawodsky, unter Einbeziehung älterer Versuche mit K. Battig im hiesigen Institut zu sehen ist, gibt Triphenylmethan mit *p*-Toluidin, α - und β -Naphtylamin, *p*- und *m*-Phenylendiamin nur einfache Eutektika.

Eine Besonderheit des Systems *m*-Phenylendiamin—Triphenylmethan ist, daß im Konzentrationsgebiet von 20 bis 91 Gewichtsprozent Triphenylmethan zwei flüssige Schichten vorliegen. Die Temperatur des in diesem Gebiete bei der jeweiligen Krystallisation von Triphenylmethan vorliegenden nonvarianten Gleichgewichtes entspricht 81° . Die Reihe der monovarianten Gleichgewichte zwischen den beiden flüssigen Phasen gibt die in Fig. 5 gestrichelt gezeichnete Kurve wieder.

Auf Grund unserer Versuche käme man also zum Ergebnis, daß Triphenylmethan, abgesehen von seinem Verhalten Pyrrol gegenüber, nur mit Anilin, nicht aber mit den übrigen oben genannten Aminen zu Verbindungen zusammenzutreten vermag. Dieses etwas ungewöhnliche Verhalten veranlaßte uns, sicherheitshalber das Zustandsdiagramm des Systems Triphenylmethan—Anilin nochmals aufzunehmen. Wie aus den in Fig. 6 dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, stehen dieselben mit Hartley's Angaben grundsätzlich in vollkommener Übereinstimmung, nur in der Temperaturlage des Maximums liegt zwischen unseren und Hartley's Versuchen ein kleiner Unterschied vor, indem Hartley für das Maximum eine Temperatur von 71.6° , wir 67.5° fanden. Das Eutektikum zwischen Triphenylmethan und der Verbindung liegt nach Hartley bei 70° und 71.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan, während wir es bei 67° und 72 Gewichtsprozent Triphenylmethan fanden.

Man kann also als sicher annehmen, daß Triphenylmethan einerseits mit Anilin eine äquimolekulare Verbindung gibt, andererseits mit *p*-Toluidin, α - und β -Naphtylamin und *m*- und *p*-Phenylendiamin nur einfache Eutektika. Wir dürfen also schließen, daß die totale Affinität zwischen Triphenylmethan und Anilin nicht erheblich sein kann, wofür übrigens auch die starke Abflachung des Maximums spricht, die mit der thermischen Dissoziation symbat geht. Die geringsten Änderungen im molekularen Charakter des Anilins genügen, um diese Neigung zur Bildung von Verbindungen aufzuheben, selbst Substitution von stark positivierenden Gruppen, wie einer zweiten NH_2 -Gruppe; d. h. trotz Steigerung des polaren Unterschiedes der Komponenten durch Einführung von positivierenden Gruppen überwiegen in diesem Falle die sterisch valenzbehindernden Einflüsse, die jede Anhäufung von Substituenten begleiten, so daß die totale Affinität den Schwellenwert nicht überschreitet, der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande notwendig ist.

Aus der Zusammensetzung der Verbindungen von Triphenylcarbinol mit zweiwertigen Phenolen haben O. Wlk und R. Kremann geschlossen, daß im Triphenylcarbinol zwei gelockerte Valenzzentren

vorhanden sind. Man darf vielleicht vermuten, daß das eine derselben der OH-Gruppe zugehört, das zweite hingegen ein benzoides ist. Demgemäß schien es von Interesse, die Verbindungsfähigkeit der Phenole mit dem Stammkörper des Triphenylcarbinols, dem Triphenylmethan, zu untersuchen.

Diphenylmethan gibt, wie aus den in der vorigen Mitteilung abgehandelten Versuchen mit J. Fritsch hervorgeht, mit Phenolen einfache Eutektika. Triphenylmethan verhält sich, wie aus den in den Figuren 7 bis 16 dargestellten Zustandsdiagrammen ersichtlich, ganz ähnlich, indem es mit keinem der untersuchten Phenole, Phenol selbst, den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen, Pyrogallol und den drei isomeren Nitrophenolen, sowie auch mit Pikrinsäure, wie aus Versuchen von Battig im hiesigen Institut hervorgeht, zu Verbindungen zusammentritt.

Es fällt auf, daß in einzelnen Systemen von Triphenylmethan ziemlich ausgedehnte Mischungslücken im flüssigen Zustande vorkommen, und zwar in den Systemen

Triphenylmethan—	Resorcin,
»	—Hydrochinon,
»	—Pyrogallol und
»	—Pikrinsäure.

Es ähnelt also das Triphenylmethan in seinem Verhalten auch in dieser Hinsicht dem Diphenylmethan, das im System mit Hydrochinon und Pyrogallol gleichfalls Mischungslücken im flüssigen Zustande liefert. Andererseits scheinen in einzelnen Fällen Triphenylmethan und Phenole in größeren oder geringeren Konzentrationsgebieten feste Lösungen zu bilden. In bezug auf die Verbindungsfähigkeit des Triphenylmethans Phenolen gegenüber darf man sagen, daß die benzoiden Restvalenzen weder im Diphenylmethan noch im Triphenylmethan stark genug sind, um den Schwellenwert der Affinität Phenolen, selbst den elektropositivsten gegenüber, zu erreichen, der zur Bildung von Verbindungen in solchen Konzentrationen nötig ist, daß es zu deren Abscheidung im festen Zustande kommt. Dieser Schwellenwert wird erst durch Einführung der OH-Gruppe, im Triphenylcarbinol, erreicht, beziehungsweise überschritten. Hier ist einmal die OH-Gruppe Sitz des einen Valenzentrums, zum zweiten scheint dieses die benzoiden Restvalenzen so zu verstärken, daß sich diese wie ein zweites Valenzentrum betätigen können.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Triphenylmethan mit Aminen.

In allen untersuchten Systemen liegen, wie aus den in den Tabellen I bis V wiedergegebenen und in den Figuren 1 bis 5 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, nur einfache Eutektika vor. Ihre Lage ist die folgende:

Im System Triphenylmethan—*p*-Toluidin bei 33° C. und 36 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

im System Triphenylmethan— α -Naphtylamin bei 37° C. und 33 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

im System Triphenylmethan— β -Naphtylamin bei 72° C. und 75 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

im System Triphenylmethan—*p*-Phenylendiamin bei 87·5° C. und 97 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Auch im System Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin, das eine Mischungslücke im flüssigen Zustande aufweist, liegt keine Verbindung beider Komponenten, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 60° C. und 3 Gewichtsprozent Triphenylmethan vor.

Tabelle I.

System *p*-Toluidin—Triphenylmethan.

Versuche von K. Battig.

a) Menge: *p*-Toluidin 2·007 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trimethylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·0	2·007	0·0	44·0°
0·116	2·123	4·4	42·8
0·231	2·238	10·8	40·6
0·406	2·413	16·8	38·5 ¹
0·493	2·500	19·8	37·9
0·727	2·734	26·5	36·1 ²
0·842	2·849	29·6	34·4
1·019	3·026	33·8	33·8 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·0°
 2 „ „ „ „ „ 32·5°

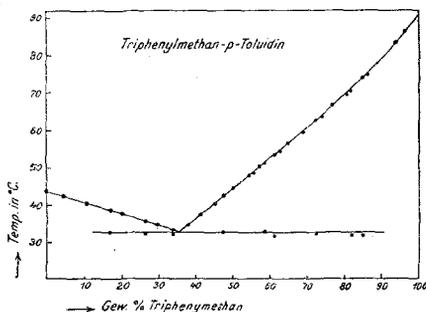


Fig. 1.

Zu Tabelle I.

b) Menge: Triphenylmethan 2·462 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·462	100·0	89·2°
0·091	2·553	96·5	86·4
0·154	2·616	93·9	83·6
0·289	2·751	89·5	77·8
0·389	2·851	86·3	74·8
0·578	3·040	80·9	69·5
0·853	3·315	74·1	63·4
1·100	3·562	69·1	59·5
1·464	3·926	62·6	54·4
1·738	4·200	58·6	51·4
1·974	4·436	55·4	48·9
2·479	4·941	49·8	44·5 ¹
3·020	5·482	44·9	40·3 ²
3·534	5·996	41·0	37·0
4·046	6·508	37·8	34·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33·0°
² » » » » 32·0

Versuche von O. Zawodsky.

c) Menge: Triphenylmethan 2·550 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·450	3·000	85·0	74·0° ¹
0·561	3·111	82·0	70·5 ¹
0·772	3·322	76·8	66·5
0·976	3·526	72·2	62·5 ¹
1·380	3·930	64·9	56·5
1·612	4·162	61·3	53·5 ¹
1·892	4·442	57·4	50·5
2·136	4·686	54·4	48·0
2·827	5·377	47·4	42·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·0°
² » » » » 32·9

Tabelle II.
System α -Naphthylamin—Triphenylmethan.

Versuche von O. Zawodsky.

a) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·170	3·170	94·6	85·8
0·408	3·408	88·0	81·1
0·636	3·636	82·5	77·2
0·982	3·982	75·4	71·5
1·419	4·419	67·9	66·0
1·817	4·817	62·2	62·5
2·356	5·356	56·0	57·3 ¹
3·006	6·006	49·9	52·8
3·786	6·786	44·2	47·5 ¹
4·370	7·370	40·7	46·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°

b) Menge: α -Naphthylamin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	48·5°
0·106	3·106	4·0	47·5
0·350	3·350	10·4	45·0
0·651	3·651	17·8	42·8 ¹
0·940	3·940	23·9	40·5
1·262	4·262	29·6	38·5 ²
1·466	4·466	32·9	36·5 ³
1·916	4·916	39·0	43·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°

² „ „ „ „ 36·0°

³ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle III.
System Triphenylmethan— β -Naphthylamin.

Versuche von O. Zawodsky.

a) Menge: Triphenylmethan 2·700 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·300	3·000	90·0	82·0°
0·343	3·043	88·8	81·0 ¹
0·396	3·096	87·1	79·5
0·436	3·136	86·0	78·5
0·527	3·227	83·6	77·0
0·590	3·290	82·1	76·5
0·682	3·382	79·9	75·5
0·746	3·446	78·3	74·5
0·820	3·520	76·7	73·0 ¹
0·948	3·648	74·0	73·0 ¹
1·034	3·734	72·4	74·0 ¹
1·244	3·944	68·5	76·5 ¹
1·505	4·205	64·1	81·0
1·760	4·460	60·5	82·5 ¹
1·985	4·685	57·6	85·0 ¹
2·364	5·064	53·4	87·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·0°

Versuche von K. Battig.

b) Menge: Triphenylmethan 2·389 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·389	100·0	91·0°
0·083	2·472	96·6	86·5
0·206	2·595	91·8	84·2 ¹
0·272	2·661	89·4	82·1
0·533	2·922	81·7	76·5
0·685	3·074	77·7	— 1
0·926	3·315	72·1	75·0 ¹
1·061	3·450	69·2	77·5 ¹
1·281	3·670	65·0	81·2 ¹
1·588	3·977	60·7	83·8
1·956	4·345	54·9	88·0
2·202	4·591	52·0	89·1
2·786	5·175	46·2	92·0
3·377	5·766	41·3	94·1
3·934	6·323	37·7	95·9
4·664	7·053	33·8	97·3

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 71·8° bis 72°.

Zu Tabelle III.

c) Menge: β -Naphthylamin 2.19 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.190	0.0	108.5
0.109	2.299	4.4	107.2
0.177	2.367	7.6	106.4
0.298	2.488	12.1	104.9
0.474	2.664	17.7	102.4
0.584	2.774	21.0	102.1
0.715	2.905	24.5	100.5
0.822	3.012	27.3	99.6
1.095	3.285	33.3	97.0

Tabelle IV.

System *p*-Phenylendiamin — Triphenylmethan.

Versuche von K. Battig.

a) Menge: Triphenylmethan 1.726 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	1.726	100.0	91.0°
0.041	1.767	97.5	87.6
0.127	1.853	93.3	100.0 ¹
0.231	1.957	88.0	113.0 ⁴
0.336	2.062	83.7	120.0 ¹
0.557	2.283	75.7	126.5 ¹
0.747	2.473	69.9	129.0
1.020	2.746	62.7	130.0
1.275	3.001	57.5	131.0
1.627	3.353	51.5	131.5
1.909	3.635	47.4	131.6
2.183	3.909	44.2	131.7
2.572	4.298	40.1	131.5
2.985	4.711	36.6	131.9
3.702	5.428	31.8	132.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87.5° bis 87.6°

Zu Tabelle IV.

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·126 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·126	0·0	138·8°
0·083	2·209	3·4	137·4
0·159	2·285	6·8	136·0
0·221	2·347	9·6	135·4
0·276	2·402	11·5	135·0
0·367	2·493	14·9	134·6
0·475	2·601	18·3	134·0
0·580	2·706	21·3	133·5
0·672	2·789	24·1	133·0
0·782	2·908	26·7	132·6
1·057	3·133	33·2	132·1

Versuche von O. Zawodsky.

c) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·027	3·027	99·0	89·8
0·060	3·060	98·0	88·5 ¹
0·137	3·137	95·6	91·0 ¹
0·226	3·226	92·9	103·0 ¹
0·306	3·306	90·6	108·5
0·512	3·512	85·5	117·2 ¹
0·790	3·790	79·2	123·2
1·196	4·196	71·4	128·0 ¹
1·640	4·640	64·7	129·9 ¹
2·037	5·037	59·5	130·8
2·547	5·547	54·1	131·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation zwischen 88·0° und 87·5°

Tabelle V.
System Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·000 g

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	62·0°
0·099	2·099	4·7	62·2
0·202	2·202	9·2	70·5
0·355	2·355	15·0	77·0
0·524	2·524	20·8	81·0
0·707	2·707	26·1	81·3 ¹
0·866	2·866	30·2	80·7 ³
1·038	3·038	34·2	80·8
1·364	3·364	40·5	81·0 ²
1·592	3·592	44·3	81·0
1·954	3·954	49·4	81·5 ⁴
2·343	4·343	53·9	81·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 60·0°
 2 » » » » » » » » 59·0°
 3 Temp. des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten 90°
 4 » » » » » » » » » » 97°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·059	3·059	98·1	88·5
0·239	3·239	92·6	83·0
0·685	3·685	81·3	81·5
1·199	4·199	71·4	81·0 ¹
1·433	4·433	67·7	81·0 ²
1·727	4·727	63·4	81·0
2·228	5·228	57·4	81·0

1 Temp. des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten 93°
 2 » » » » » » » » » » 94°

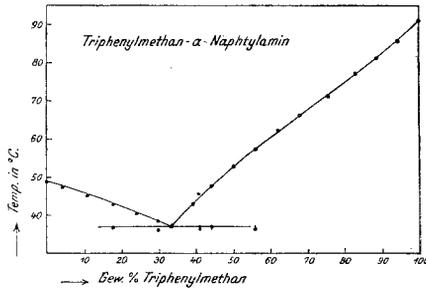


Fig. 2.

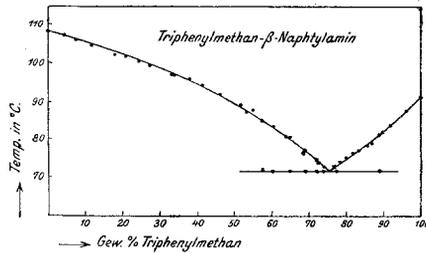


Fig. 3.

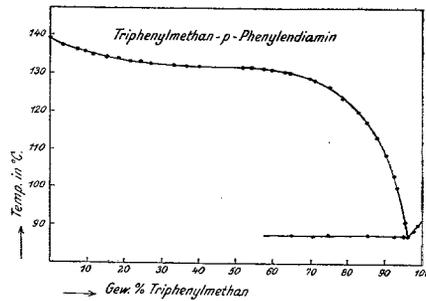


Fig. 4.

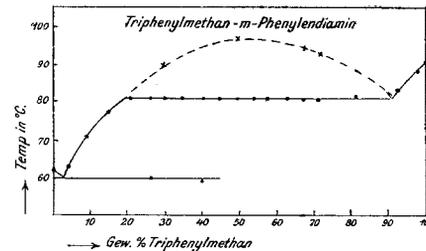


Fig. 5.

Im nonvarianten Gleichgewicht mit festem Triphenylmethan bei 81° reicht die Mischungslücke von 20 bis 91° Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Tabelle VI.
System Triphenylmethan—Anilin.

a) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·153	3·153	95·2	84·2
0·359	3·359	89·3	77·2
0·565	3·565	84·0	70·5 ¹
0·824	3·824	78·5	67·2
1·081	4·081	73·5	67·5
1·390	4·390	68·3	67·2
1·699	4·699	63·8	67·0
1·958	4·958	60·5	66·5
2·783	5·783	51·9	65·0
3·402	6·402	46·9	62·5
4·020	7·020	42·7	60·7
4·845	7·845	38·2	58·5
5·876	8·876	33·8	56·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 67·0°

b) Menge: Anilin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·195	3·195	6·1	29·0°
0·458	3·458	13·2	35·0
0·680	3·680	18·5	48·0
0·904	3·904	23·2	51·0
1·222	4·222	28·9	55·0
1·592	4·592	34·6	57·5
1·957	4·957	39·5	59·0

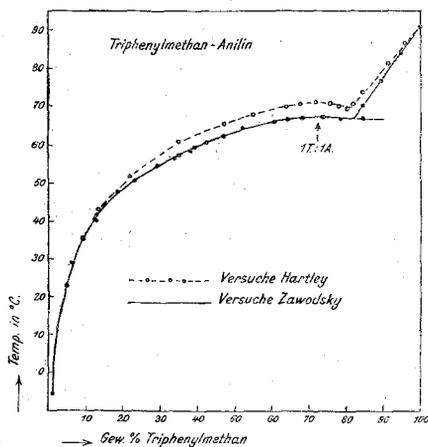


Fig. 6.

Wie man aus unseren in Tabelle VI und in Fig. 6 mit \circ wiedergegebenen Versuchsergebnissen sieht, liegt im System Triphenylmethan—Anilin ein einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie vor, denn derselbe läuft durch ein stark abgeflachtes Maximum bei einer der äquimolekularen Verbindung entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze, das ist bei 72·5 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Dieses Ergebnis steht mit den Versuchsergebnissen von Hartley, die in der Tabelle VIa wiedergegeben und nach Umrechnung in Gewichtsprozent in Fig. 6 mit \circ eingezeichnet erscheinen, grundsätzlich in bester Übereinstimmung.

Tabelle VIa.

System Triphenylmethan—Anilin (nach Hartley und Thomas).

Molekularprocente Triphenylmethan	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur
90·2	96·0	4·0	87·3°
80·9	91·7	8·3	82·1
68·2	84·9	15·1	74·3
63·5	82·0	18·0	71·6
61	80·4	19·6	70·0
57·9	78·3	21·7	70·6
55·1	76·3	23·7	71·2
49·1	71·7	28·3	71·6
44·6	67·9	32·1	71·3
40·9	64·5	35·5	70·1
31·6	54·8	45·2	68·7
25·4	47·2	52·8	66·0
17·8	34·6	65·4	61·4
9·7	22·0	78·0	52·1
5·6	13·6	87·4	43·0
3·8	9·4	90·6	35·3
1·85	4·7	95·3	23·0

Nur in der Temperaturlage des Maximums, dem homogenen Schmelzpunkt der Verbindung und des Eutektikums zwischen der Verbindung und Triphenylmethan liegt zwischen unseren und Hartley's Versuchen ein kleiner Unterschied vor. Es liegt das Maximum nach Hartley bei 71.6° , nach unseren Versuchen bei 67.5° , das Eutektikum zwischen Triphenylmethan und der Verbindung nach Hartley bei 70° und 81.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan, nach unseren Versuchen bei 67° und 82 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Die tiefere Temperaturlage unserer Beobachtungen ist zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, daß wir uns vornehmlich der thermischen Methode bedienten, bei der die Fehlergrenze infolge Unterkühlungserscheinungen nach der Seite der tieferen Temperatur verschoben ist.

II. Die Systeme von Triphenylmethan mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen binären Systemen sind in den folgenden Tabellen VII bis XVII wiedergegeben und in den Figuren 7 bis 17 graphisch dargestellt.

Die Lage der Eutektika in den einzelnen Systemen ist die folgende: Im System

Triphenylmethan—Phenol bei 31° C. und 26 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan— β -Naphtol bei 77° C. und 80 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan— α -Naphtol bei 74° C. und 70 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Brenzkatechin bei 80° C. und 82 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Resorcin bei 87° C. und 94 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Hydrochinon bei 91° C. und zirka 100 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—Pyrogallol bei 89° C. und 97.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*o*-Nitrophenol bei 36° C. und 30 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*m*-Nitrophenol bei 80° C. und 76 Gewichtsprozent Triphenylmethan;

Triphenylmethan—*p*-Nitrophenol bei 86° C. und 92.5 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Tabelle VII.
System Triphenylmethan—Phenol.

a) Menge: Phenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	41·0°
0·119	3·119	3·8	39·8
0·213	3·213	6·6	38·5
0·357	3·357	10·6	38·0
0·523	3·523	14·8	36·7
0·733	3·733	19·6	34·5
0·859	3·859	22·2	33·0
0·996	3·996	24·9	32·5
1·194	4·194	28·4	35·0
1·409	4·409	32·0	41·0
1·609	4·609	34·9	43·4
1·774	4·774	37·1	45·8
2·023	5·023	40·2	48·3
2·372	5·372	44·1	51·3
2·833	5·833	48·5	53·8
3·406	6·406	53·2	56·5
4·019	7·019	57·2	59·7
4·714	7·714	61·1	61·7

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation erfolgt bei diesen Mischungen bei rund 31°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·133	3·133	95·8	86·2
0·241	3·241	92·6	83·0
0·418	3·418	87·7	78·0
0·586	3·586	83·6	74·8
0·681	3·681	81·4	73·2
0·850	3·850	77·9	71·0
1·015	4·015	74·8	69·0
1·182	4·182	71·7	67·0
1·425	4·425	67·9	65·0
1·682	4·682	64·1	63·2
2·063	5·063	59·3	60·0

Tabelle VIII.
System Triphenylmethan— β -Naphthol.

a) Menge: β -Naphthol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·0°
0·093	3·093	3·0	119·0
0·219	3·219	6·8	116·5
0·434	3·434	12·8	113·5
0·564	3·564	15·3	112·0
0·760	3·760	20·2	109·8
0·939	3·939	23·8	108·5
1·146	4·146	27·7	107·0
1·360	4·360	31·2	105·8
1·586	4·586	34·6	104·2
1·859	4·859	38·3	102·8

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·067	3·067	97·8	88·6
0·150	3·150	95·2	86·6
0·251	3·251	92·3	85·0
0·386	3·386	88·5	82·5
0·523	3·523	85·2	81·0
0·647	3·647	82·2	79·0
0·784	3·784	79·4	77·0 ¹
0·962	3·962	75·7	80·0 ²
1·173	4·173	72·0	84·0
1·635	4·635	64·7	88·0
2·335	5·335	56·2	94·0
2·644	5·644	53·2	96·0 ³
3·010	6·010	49·9	97·8
3·461	6·461	46·4	99·0 ⁴
3·931	6·931	43·3	100·8
4·605	7·605	39·4	102·5

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77·0°

³ Vollständige Erstarrung bei 90·0°

⁴ » » » » 93·5°

Tabelle X.
System Triphenylmethan—Brenzkatechin.

a) Menge: Brenzkatechin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation ¹
0·000	3·000	0·0	102·8°
0·124	3·124	3·9	101·8
0·289	3·289	8·8	100·5
0·434	3·434	12·5	99·5
0·598	3·598	16·6	98·5
0·758	3·758	20·2	98·0
0·915	3·915	23·4	97·5
1·175	4·175	28·0	96·8
1·397	4·397	31·8	96·1
1·713	4·713	36·3	95·5
2·071	5·071	40·8	95·3
2·319	5·319	43·6	94·7

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation erfolgt hier durchaus bei 80·0°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·042	3·042	98·7	88·8
0·114	3·114	96·4	86·5
0·270	3·270	91·7	85·0
0·431	3·431	87·5	84·0
0·592	3·592	83·6	82·5 ¹
0·794	3·794	79·1	85·7
0·963	3·963	75·7	87·8 ¹
1·227	4·227	70·9	89·1
1·423	4·423	67·9	90·1
1·665	4·665	64·5	91·2
1·910	4·910	61·1	91·9
2·097	5·097	58·8	92·5
2·666	5·666	52·9	93·5
3·141	6·141	48·8	94·0
3·596	6·596	45·4	94·8
4·038	7·038	42·6	95·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·5°

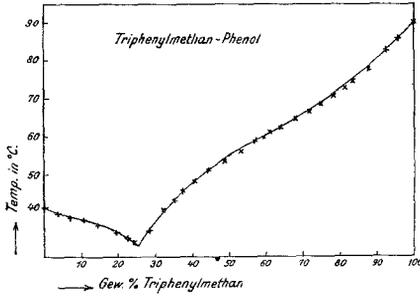


Fig. 7.

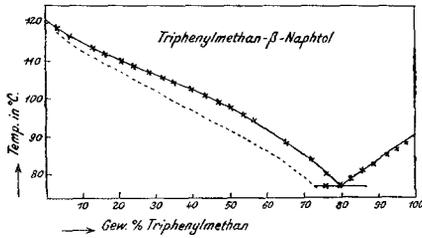


Fig. 8.

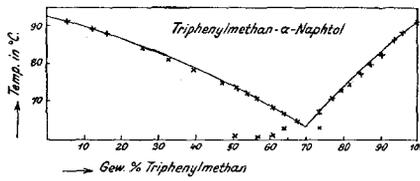


Fig. 9.

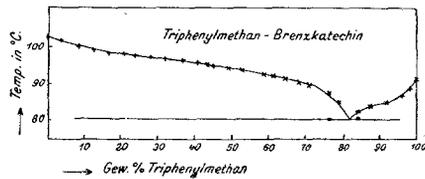


Fig. 10.

Tabelle XI.
System Triphenylmethan—Resorcin.

a) Menge: Resorcin 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	0·0	109·0°	} homogene Schmelze
0·122	3·122	3·9	108·5	
0·249	3·249	7·7	107·5	
0·332	3·332	10·0	107·0 ¹	
0·423	3·423	12·3	106·5	
0·542	3·542	15·3	106·0	112·0°
0·678	3·678	18·4	106·0 ¹	120·0
0·869	3·869	22·4	106·0	128·0
1·155	4·155	27·9	105·5	135·0
1·495	4·495	33·3	106·0	138·0
1·761	4·761	37·0	106·0 ¹	141·0
2·034	5·034	40·3	106·0	141·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	100·0	91·0°	} homogene Schmelze
0·115	3·115	96·1	89·0	
0·270	3·270	91·8	102·0	
0·353	3·353	89·6	106·0 ¹	
0·556	3·556	84·3	106·0	
0·732	3·732	80·4	106·0	129·0°
1·154	4·154	72·3	105·5	134·0
1·933	4·933	60·9	106·0	138·0
2·473	5·473	54·8	106·0	142·0
2·920	5·920	50·7	107·0	143·0
3·255	6·255	47·9	106·0	142·5
3·684	6·684	44·9	106·0	142·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5°

Tabelle XII.
System Triphenylmethan—Hydrochinon.

a) Menge: Hydrochinon 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	0·0	168·5°	} homogene Schmelze
0·142	3·142	4·5	167·0 ¹	
0·385	3·385	11·4	164·0	
0·607	3·607	16·8	161·0	
0·907	3·907	23·3	160·0	163·0°
1·159	4·159	27·9	160·0	167·5
1·432	4·432	32·3	160·0	171·0
1·706	4·706	36·3	160·0	173·0

¹ Haltpunkt bei 160·5° entsprechend der Krystallisation aus dem Zweischichtensystem.

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·000	100·0	91·0°	} homogene Schmelze
0·078	3·078	97·4	128·0	
0·176	3·176	94·3	146·0	
0·290	3·290	91·2	154·0	
0·416	3·416	87·7	160·0	164·0°
0·566	3·566	84·0	160·0	—
0·774	3·774	79·6	160·0	170·0
0·955	3·955	75·9	160·0	173·0
1·131	4·131	72·7	160·0	175·0
1·281	4·281	70·1	160·0	176·0
1·528	4·528	66·2	160·0	177·0
1·988	4·988	60·1	160·0	177·0
2·444	5·444	55·1	160·0	177·0
3·056	6·056	49·5	160·0	176·0
3·681	6·681	44·9	160·0	175·0
4·402	7·402	40·5	160·0	

Tabelle XIII.
System Triphenylmethan—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	
0·000	3·000	0·0	126·0°	} Homogene Schmelze
0·055	3·055	1·8	125·5	
0·157	3·157	5·0	125·0	
0·287	3·287	8·7	125·0	} Entmischung der Schmelze
0·707	3·707	19·1	125·0	

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	
0·000	3·000	100·0	91·0°	} homogene Schmelze
0·126	3·126	96·0	98·01	
0·334	3·334	90·0	122·0	
0·583	3·583	83·7	124·0	} zwei flüssige Schichten 155·0
1·047	4·047	74·1	124·0	
1·408	4·408	68·0	123·5	} zwei flüssige Schichten
1·956	4·956	60·5	124·0	
2·861	5·861	51·2	124·0	
4·167	7·167	41·8	124·0	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 89·5°

c) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·113	3·113	3·6	125·5°	homogene Schmelze
0·291	3·291	8·7	124·0	} Entmischung
0·500	3·500	14·3	124·0	
0·879	3·879	22·7	124·0	
1·185	4·185	28·2	125·0	164·0°
1·672	4·672	35·8	125·0	173·0
2·190	5·190	42·2	125·0	176·0
2·814	5·814	48·4	125·0	178·5

Tabelle XIV.

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

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	45·0°
0·108	3·108	3·5	44·0
0·247	3·247	7·6	43·2
0·420	3·420	12·3	43·0 ¹
0·611	3·611	17·0	40·5
0·894	3·894	23·0	38·5 ¹
1·133	4·133	27·4	37·0 ¹
1·437	4·437	32·4	38·0
1·768	4·768	37·1	43·0
2·236	5·236	42·7	46·8
2·981	5·981	49·8	51·8 ¹
3·670	6·670	55·0	56·0
4·337	7·337	59·1	59·0

¹ Temperatur der sekundären eutektischen Krystallisation bei 36·0 bis 35·5°.

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·191	3·191	94·1	86·0
0·519	3·519	85·3	80·0
0·789	3·789	79·2	75·5
1·139	4·139	72·5	69·5
1·425	4·425	67·7	66·5
1·808	4·808	62·4	62·0

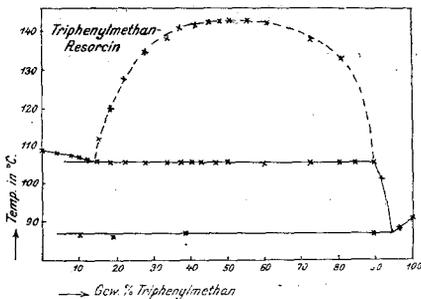


Fig. 11.

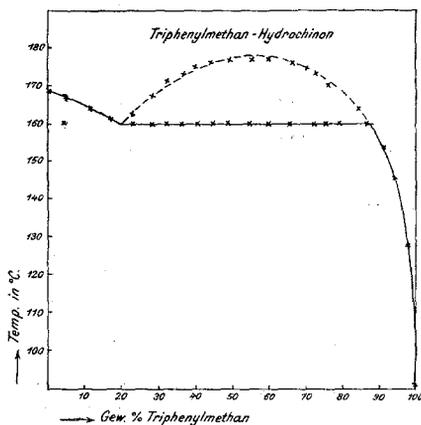


Fig. 12.

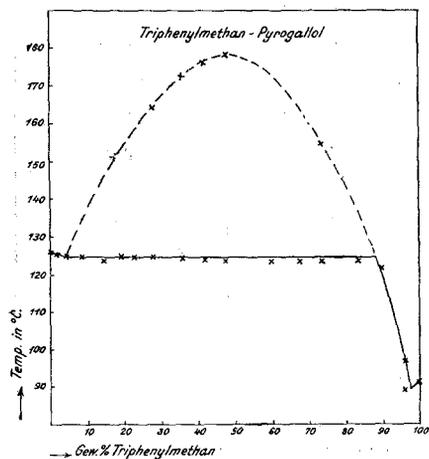


Fig. 13.

Tabelle XVI.

System Triphenylmethan — *p*-Nitrophenol..a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	112·5°
0·190	3·190	6·0	110·2
0·355	3·355	10·5	108·8
0·566	3·566	15·8	106·5 ¹
0·869	3·869	22·5	105·0
1·186	4·186	28·4	104·2
1·527	4·527	33·8	103·2
1·789	4·789	37·4	102·5

¹ Thermischer Effekt bei 83°

b) Menge: Triphenylmethan 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	91·0°
0·164	3·164	94·9	87·5
0·312	3·312	90·6	88·0 ¹
0·502	3·502	85·7	91·0 ¹
0·783	3·783	79·4	94·0
1·041	4·041	74·2	95·5
1·413	4·413	68·0	98·0
1·781	4·781	62·8	99·1 ²
2·090	5·090	59·0	100·0 ²
2·659	5·659	53·0	100·8
3·097	6·097	49·2	101·0
3·750	6·750	44·5	101·8 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85·8°
² Thermischer Effekt bei 80·0 bis 80·5°

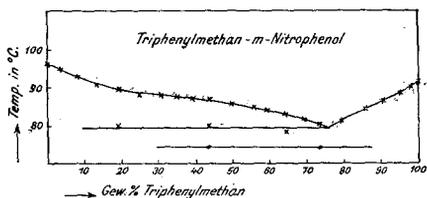


Fig. 14.

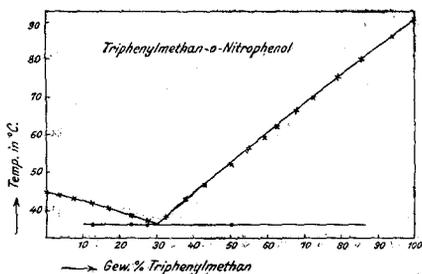


Fig. 15.

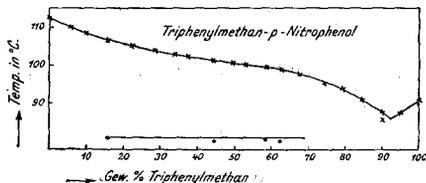


Fig. 16.

Ob in einzelnen Fällen am Eutektikum die reinen Komponenten teilnehmen oder gesättigte Grenz-mischkristalle fester Lösungen beider Stoffe, ist nicht immer zu entscheiden gewesen. Letzteres scheint in den Systemen von Triphenylmethan mit den beiden Naphtolen sehr wahrscheinlich, indem in diesen Systemen die Mischungen in einiger Entfernung vom Eutektikum bereits oberhalb der eutektischen Temperatur fest werden. Im besonderen zeigt im System β -Naphtol—Triphenylmethan, wo sich einzelne Endpunkte der Krystallisation feststellen ließen, die gestrichelte Kurve ungefähr den Gang der vollständigen Erstarrung. Es würde also β -Naphtol bis über 70% Triphenylmethan im festen Zustande lösen.

In den Systemen von Triphenylmethan mit *m*- und *p*-Nitrophenol wurden unterhalb des Eutektikums thermische Effekte bei 75°, beziehungsweise 91° beobachtet, für welche wir keine Erklärung abzugeben vermögen.

Was die Lage der Mischungslücken im flüssigen Zustande in den Systemen

Triphenylmethan—Resorcin,
 » —Hydrochinon und
 » —Pyrogallol

anbelangt, so reichen dieselben bei der Temperatur des Gleichgewichtes mit festem Dioxyphenol, beziehungsweise Pyrogallol

bei 106° im System Resorcin—Triphenylmethan von 14 bis 90%
 Triphenylmethan;

bei 160° im System Hydrochinon—Triphenylmethan von 20 bis 87%
 Triphenylmethan;

bei 125° im System Pyrogallol—Triphenylmethan von 5 bis 88%
 Triphenylmethan.

Die Änderung der Zusammensetzung der beiden flüssigen Schichten mit steigender Temperatur ist in den Figuren 11 bis 13 durch die gestrichelten Kurven ersichtlich gemacht.

Tabelle XVII.

System Pikrinsäure—Triphenylmethan.

Versuch von K. Battig.

a) Menge: Triphenylmethan 1·897 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichts- prozente Triphenyl- methan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Ver- schwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	1·890	100·0	89·2°	—
0·343	2·240	84·6	86·5 ¹	—
0·490	2·387	79·3	106·0 ²	—
0·780	2·677	70·7	113·4	118°
1·139	3·036	62·4	113·5	132
1·404	3·301	57·5	113·8 ²	136
1·813	3·710	51·1	113·6	140
2·220	4·117	46·0	113·6	143
2·611	4·508	42·1	114·0 ²	143·5
3·191	5·088	37·2	113·8	144·5
3·945	5·842	32·4	114·0	144

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
 2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·5°

b) Menge: Pikrinsäure 3·132 g.

Zusatz von Triphenylmethan	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylmethan	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur des Auftretens und Verschwindens zweier flüssiger Schichten
0·000	3·132	0·0	121·5°	—
0·070	3·202	2·2	119·6	—
0·203	3·335	6·3	116·0	—
0·434	3·566	12·3	114·2	122°
0·661	3·793	11·4	113·8	131
0·841	3·973	21·2	114·0	136
1·023	4·155	24·8	114·0	140
1·227	4·359	28·2	113·9 ¹	142
1·352	4·484	30·1	113·7	143
1·706	4·838	35·3	113·9 ¹	144

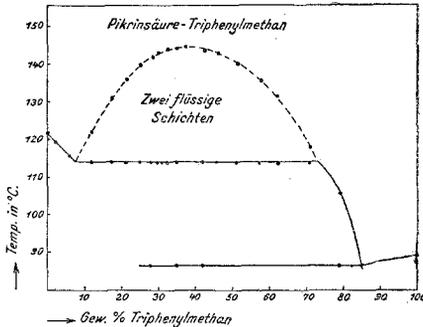
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·5°

Fig. 17.

Die mit dem System Pikrinsäure—Triphenylmethan gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle XVII wiedergegeben und in Fig. 17 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, geben auch diese beiden Stoffe keine Verbindung. Der Habitus des Zustandsdiagrammes ist wieder durch den Umstand bedingt, daß diese beiden Stoffe eine Mischungslücke im flüssigen Zustande aufweisen.

Diese erreicht bei der Temperatur des nonvarianten Gleichgewichtes der beiden flüssigen Schichten und fester Pikrinsäure bei 114° von 8 bis 73 Gewichtsprozent Triphenylmethan.

Mit steigender Temperatur verkleinert sich die Mischungslücke, in der durch die gestrichelte Kurve des vollständigen Gleichgewichtes zwischen ein- und zweiphasigen Systemen in Fig. 17 skizzierten Weise.

Die kritische Lösungstemperatur liegt bei zirka 144·5°.

Das Eutektikum zwischen Pikrinsäure und Triphenylmethan liegt bei 86·5° und 85 Gewichtsprozent Triphenylmethan.