

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXII. Mitteilung

Die binären Systeme von Kampfer mit Phenolen

Von

Robert Kremann und Friedrich Odelga

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

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Wie aus Versuchen von R. Kremann, F. Wischo und R. Paul (Monatshefte für Chemie, 36, 911, 1905) hervorgeht, lassen sich im Zustandsdiagramm Kampfer—Phenol nur die Schmelzlinien der beiden Komponenten realisieren. Diese schneiden sich jedoch nicht in einem einfachen Eutektikum, sondern verlaufen nahezu parallel nach tiefen Temperaturen. So kommt es, daß trotz der relativ hohen Lage der Schmelzpunkte beider Komponenten bestimmte Mischungen beider Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. 20°, flüssig sind.

Ein ähnliches Verhalten zeigen im übrigen auch die Systeme von Kampfer mit anderen phenolartigen Körpern.

So erstreckt sich z. B. das Konzentrationsbereich der bei 20° C. flüssigen Mischung beim System

Kampfer—Phenol	von 24 bis 75 %	Phenol,
» —Menthol	» 53 » 74	Menthol,
» — β -Naphtol	» 32 » 42	β -Naphtol,
» —Salol	» 50 » 68	Salol,
» —Resorcin	» 56 » 75	Kampfer,
Thymol—Phenol	» 39 » 66	Phenol.

Einzelne dieser flüssigen Mischungen finden in der Therapie Verwendung, im besonderen solche von Kampfer und Phenol unter dem Namen »Chlumsky'sche Lösung«.

Während sich bei einzelnen dieser Systeme bei tieferen Temperaturen einfache Eutektika realisieren ließen, ein Zeichen, daß Kampfer mit diesen Stoffen keine Verbindungen im festen Zustande liefert, liegt bei anderen Systemen außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten, zwischen diesen ein einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vor.

Zu ersteren Systemen gehören nach Pawlewski (Krakauer Akad. Ber., 1893, 379) das System Kampfer—Menthol, nach Caille (C. r., 148, 1461, 1900) das System Kampfer—Salol, sowie nach Paterno und Ampola (Gazz. chim. ital., 27, 481, 1897) das System Phenol—Thymol.

Zu den Systemen, in denen die Schmelzlinie einer Verbindung realisiert wurde, gehört nach Versuchen von Caille, N. Efrechow (Journ. Russ. phys. chem. Ges., 45, 348 bis 362), sowie R. Kremann, Wischo und Paul das System Kampfer—Resorcin, das eine Verbindung der äquimolekularen Zusammensetzung aufweist.

Nach Efrechow liegt auch im System Kampfer—Brenzkatechin eine äquimolare, durch einen homogenen Schmelzpunkt ausgezeichnete Verbindung vor, im System Kampfer—Hydrochinon eine durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichnete Verbindung beider Komponenten.

Außer diesen zwei Typen von Systemen des Kampfers mit phenolartigen Körpern beobachten wir die Klasse von Systemen, die sich verhalten wie Kampfer und Phenol, wo sich zwischen den Schmelzlinien der Komponenten ein Gebiet einschaltet, in welchem keine Krystallisation der hochviskosen Schmelzen zu erzielen war.

Bei einzelnen dieser, wie im System Kampfer—Phenol, wo die Schmelzlinien im realisierten Teil bereits so verlaufen, daß ein Schneiden in einem Eutektikum als ausgeschlossen gelten darf, ist es wohl ziemlich sicher, daß in diesem Gebiet, in dem eine Krystallisation nicht zu erzielen war, im stabilen Gleichgewicht die Schmelzlinie einer Verbindung beider Komponenten vorliegt, die jedoch mangels an Keimen derselben und langsamer Krystallisationsgeschwindigkeit in den hochviskosen Schmelzen nicht zur Abscheidung kommt.

In anderen Fällen, wie z. B. in dem von R. Kremann, Wischo und Paul untersuchten System β -Naphthol—Kampfer, wo die Schmelzlinien der Komponente bei extrapolatorischer Verlängerung zu einem Schnittpunkt führen, ist der gleiche Schluß auf das Vorliegen eines nicht realisierbaren Astes der Schmelzlinie einer Verbindung natürlich ebenso möglich, vielleicht auch aus später zu erörternden Gründen wahrscheinlich, jedoch nicht unbedingt sicher, denn in diesen Fällen ist es möglich, daß infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit in den hochviskosen Schmelzen auch

die Krystallisation der reinen Komponenten trotz Anwesenheit von Impfkernen praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt.

Um nun Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der in den erwähnten Fällen als wahrscheinlich anzunehmenden Verbindungen ziehen zu können, haben wir es unternommen, die Zustandsdiagramme des Kampfers mit einer Reihe in dieser Hinsicht nicht untersuchter Derivate des Phenols aufzunehmen, in der Erwartung, daß einzelne dieser Stoffe im binären System, beziehungsweise deren allfällige Verbindungen mit Kampfer sich durch eine größere Krystallisationsgeschwindigkeit auszeichnen und gestatten würden, die Zustandsdiagramme vollständig aufzunehmen.

Wir dachten hier zunächst an die Mononitrophenole. Wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich, verhalten sich jedoch sowohl *p*-, wie *m*-Nitrophenol Kampfer gegenüber ganz analog wie Phenol. Es lassen sich im Zustandsdiagramm wieder nur die Schmelzlinien von Kampfer, beziehungsweise der beiden Nitrophenole realisieren, die auch hier steil nach tiefen Temperaturen derart abfallen, daß ein Schnitt derselben in einem einfachen Eutektikum der beiden Komponenten nicht zu erwarten ist. Ähnlich wie im System Kampfer—Phenol werden wir schließen dürfen, daß in dem Gebiet von 59 bis 69, beziehungsweise 60 bis 69% Kampfer, in welchem keine Krystallisation, weder mit Impfkernen der Komponenten noch mit solchen der Verbindung Resorcin—Kampfer zu erzielen war, im stabilen Gleichgewicht die Schmelzlinien einer Verbindung von Kampfer mit den beiden Nitrophenolen vorliegt.

Eine weitere Stütze für eine solche Annahme möchten wir in dem Verhalten des Systems Kampfer—*o*-Nitrophenol sehen. Es ist bekannt, daß von den drei isomeren Nitrophenolen in fast allen untersuchten Fällen, in denen *m*- und *p*-Nitrophenol mit einer zweiten Komponente Verbindungen geben, es das *o*-Nitrophenol infolge sterischer Valenzbehinderung nicht tut. Es ist also a priori zu erwarten, daß *o*-Nitrophenol mit Kampfer keine Verbindung liefert, wenn dies bei *m*- und *p*-Nitrophenol, wie wir annehmen wollen, der Fall ist. Ist nun die Tatsache, daß in den Systemen Kampfer mit *m*- und *p*-Nitrophenol das Ausbleiben der Krystallisation in den erwähnten Konzentrationsgebieten auf die Existenz einer Verbindung zurückzuführen, deren Kerne uns fehlen, und die eine zu geringe Krystallisationsgeschwindigkeit aufweist, so ist zu erwarten, daß, wenn diese Überlegung richtig ist, im System *o*-Nitrophenol—Kampfer, wo wir also nach obigem keine Verbindung erwarten dürfen, die durch Bildung von Verbindungen entstehenden Hemmnisse für die Krystallisation fortfallen und demgemäß das Zustandsdiagramm vollständig auszuarbeiten sein würde.

Es müßte demnach in diesem Falle aus den beiden sich in einem eutektischen Punkte schneidenden Schmelzlinien der beiden Komponenten bestehen. Das Zutreffen aller dieser Überlegungen zeigt in der Tat auch das in Fig. 3 dargestellte Zustandsdiagramm dieses Systems.

Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch die in den Figuren 4 und 5 dargestellten Zustandsdiagramme von Kampfer mit Dinitrophenol und Pikrinsäure. In beiden Fällen lassen sich die Schmelzlinien der Komponenten bis zu deren eutektischen Punkten, sowie auch die diesen entsprechenden sekundären eutektischen Haltzeiten realisieren. Es geben also weder Pikrinsäure noch Dinitrophenol mit Kampfer Verbindungen im festen Zustande. Bezüglich des Verhaltens des Kampfers den Nitrophenolen gegenüber läßt sich also zusammenfassend sagen, daß Kampfer wie mit Phenol auch mit *p*- und *m*-Nitrophenol Verbindungen zu bilden scheint, während er mit *o*-Nitrophenol infolge sterischer Valenzbehinderung bei diesem Körper keine Verbindung liefert.

Eine weitere Einführung von elektronegativierenden Nitrogruppen hebt im Gegensatz zu anderen analogen Fällen die Neigung des Kampfers zur Bildung von Verbindungen auf, wie z. B. 1, 2, 4-Dinitro- und Trinitrophenol gegenüber.

Wir haben im weiteren die Zustandsdiagramme von Brenzkatechin und Hydrochinon, sowie von Pyrogallol mit Kampfer untersucht in der Hoffnung, daß im Hinblick auf die günstigen Erfahrungen mit dem System Kampfer—Resorcin auch in diesem Falle sich das Zustandsdiagramm unter Realisierung der einer allfälligen Verbindung beider Stoffe entsprechenden Schmelzlinie wird vollständig aufnehmen lassen. Diese Versuche wurden durchgeführt, bevor wir von der Arbeit Efremows Kenntnis hatten.

Letzteres gelang uns denn in der Tat auch, und zwar in den Systemen Kampfer—Pyrogallol und Kampfer—Brenzkatechin durch Impfen mit Keimen der Verbindung Resorcin—Kampfer innerhalb des kritischen viskosen Gebietes. So sieht man in den Figuren 6 und 7, daß in den genannten zwei Systemen zwischen die Schmelzlinien der beiden Komponenten, die ähnlich wie beim System Phenol—Kampfer steil abfallen und bei extrapolatorischer Verlängerung zu einem Schnitt im eutektischen Punkte nicht führen, sich ein neuer Ast des Zustandsdiagramms einschleibt, der der primären Kristallisation einer Verbindung des Kampfers mit Brenzkatechin, beziehungsweise Pyrogallol entspricht. Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anbelangt, so nimmt nach unseren Versuchen, im Gegensatz zu Efremow, der eine äquimolare, homogen schmelzende Verbindung findet, 1 Molekül Brenzkatechin 2 Moleküle Kampfer auf, und Pyrogallol scheint 3 Moleküle Kampfer aufzunehmen. Einerseits ist es ganz verständlich, daß die Zahl der aufgenommenen Moleküle Kampfer der Anzahl der vorhandenen OH-Gruppen entspricht. Auffällig ist dies immerhin, da gerade in der *o*-Stellung des Brenzkatechins und Pyrogallols anderen Stoffen, z. B. Aminen gegenüber sich die einzelnen OH-Gruppen in ihrer Valenzbetätigung sterisch behindern, so daß in den gebildeten Verbindungen meist weniger Moleküle der zweiten Komponente aufgenommen werden, als OH-Gruppen vorhanden sind. In solchen Fällen betätigen sich eben beide OH-Gruppen der Dioxybenzole

erst, wenn sie sich in *m*-, beziehungsweise *p*-Stellung befinden. Kampfer gegenüber scheinen sich aber die Dioxybenzole gerade umgekehrt zu verhalten, und die OH-Gruppen scheinen sich in ihrer valenzbetätigenden Wirkung gegenseitig zu unterstützen, und dies um so mehr, je näher sie sich einander befinden. Denn Brenzkatechin nimmt 2, Pyrogallol 3 Mole Kampfer auf.

Im Resorcin ist nur noch eine OH-Gruppe wirksam, indem von ihm nur 1 Mol Kampfer aufgenommen wird. Diese Abnahme der Wirksamkeit der beiden OH-Gruppen mit steigender Entfernung im Molekül findet nach unseren Versuchen ihre ergänzende Bestätigung im Verhalten des Hydrochinons Kampfer gegenüber, wo, wie Fig. 8 es zeigt, sich keine Verbindung abscheidet, wohl aber ein realisierbares Eutektikum beider Komponenten vorliegt. Das von Efremow beobachtete Auftreten eines Umwandlungspunktes, haben wir nicht realisieren können. Es hat also den Anschein, als ob Kampfer gegenüber die OH-Gruppen der Dioxybenzole in ihrer Valenzbetätigung sich gegenseitig unterstützen würden, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe befinden, in weiter Entfernung aber geradezu schwächen würden.

Bezüglich der Verbindungsfähigkeit des Kampfers selbst geht aber aus vorliegenden Untersuchungen hervor, daß dieser ein gelockertes Valenzzentrum aufweisen dürfte. Demgemäß ist anzunehmen, daß die Zusammensetzung der vermuteten Verbindungen des Kampfers mit Phenol, *m*- und *p*-Nitrophenol die äquimolekulare sein dürfte.

Experimenteller Teil.

1. Die Systeme der Nitrophenole mit Kampfer.

Die Versuchsergebnisse mit den Systemen Kampfer mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure sind in den Tabellen I bis V wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 5 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, läßt sich in den Systemen Kampfer—*m*-Nitrophenol und Kampfer—*p*-Nitrophenol die Schmelzlinie von *m*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol von 0 bis 59, beziehungsweise 0 bis 60%, die Schmelzlinie von Kampfer nur je von 100 bis 69% Kampfer verfolgen.

Die Schmelzlinien verlaufen in dem mittleren Konzentrationsgebiete so steil nach abwärts, daß bei ihrer entsprechenden Verlängerung ein Schnitt in einem eutektischen Punkt nicht zu erwarten ist. Im zwischenliegenden Konzentrationsgebiete von 59, beziehungsweise 60% Kampfer ließ sich aus den hochviskosen Schmelzen weder durch Impfen mit Keimen von Kampfer, noch *m*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol, noch mit solchen der Verbindung Resorcin—Kampfer eine Krystallisation erzielen. Es liegt also zweifelsohne in

diesem Gebiete eine neue Krystallart, eine Verbindung beider Stoffe als Bodenkörper vor. In dem System von Kampfer mit *o*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure lassen sich die Schmelzlinien der beiden Komponenten bis zum Eutektikum realisieren. Die Lage des Eutektikums ist in den drei Systemen die folgende:

Im System

- Kampfer—*o*-Nitrophenol bei 15° und 54% Kampfer,
 » —1, 2, 4-Dinitrophenol bei 67° und 61% Kampfer,
 » —Pikrinsäure bei 71° und 60% Kampfer.

Es liegen also in diesen drei Systemen keinerlei Verbindungen vor. Bemerkenswert ist noch, daß in den bezüglichen Systemen die Schmelzlinien von Dinitrophenol und Pikrinsäure S-Form zeigen, sich also durch Inflexionspunkte auszeichnen.

Tabelle I.

System Kampfer—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 4·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	94·8°
0·100	4·100	2·4	94·2
0·238	4·238	5·6	93·5
0·426	4·426	9·6	92·0
0·714	4·714	15·2	90·2
1·054	5·054	20·9	88·0
1·285	5·285	24·3	86·2
1·640	5·640	29·1	84·0
2·032	6·032	33·7	80·5
2·409	6·409	37·6	75·8
2·677	6·677	40·1	73·2
3·061	7·061	43·3	70·0

Zu Tabelle I.

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·092	3·092	97·0	169·0
0·207	3·207	93·5	158·0
0·364	3·364	89·2	138·5
0·656	3·656	82·1	102·0
0·890	3·890	77·1	60·0
1·072	4·072	73·7	31·0
1·164	4·164	72·0	— 1
1·348	4·348	69·0	— 1
1·695	4·695	63·9	— 1
2·109	5·109	58·7	12·0
2·474	5·474	54·8	39·0
2·653	5·643	53·1	44·0
2·838	5·838	51·4	48·0
3·649	6·649	45·1	66·0

1 Auch bei starker Unterkühlung war trotz Impfens keine Krystallisation zu erzielen.

c) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
1·000	4·000	75·0	52·0°
1·242	4·242	70·7	10·0
1·352	4·352	68·9	—10·0
1·461	4·461	67·2	— 1
1·634	4·634	64·7	— 1
1·784	4·784	62·7	— 1
1·894	4·894	61·3	— 1

1 Auch bei starker Unterkühlung war trotz Impfens keine Krystallisation zu erzielen.

Tabelle II.

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

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	112·5°
0·153	3·153	4·9	110·0
0·313	3·313	9·5	106·5
0·714	3·714	19·2	99·0
1·068	4·068	26·3	90·7
1·238	4·238	29·2	87·5
1·446	4·446	32·5	83·0
1·849	4·849	38·1	75·0
1·915	4·915	39·0	73·0
2·088	5·088	41·0	—
2·148	5·148	41·7	67·5
2·228	5·228	42·6	66·5
2·325	5·325	43·7	63·0
2·716	5·716	47·5	56·0
2·964	5·964	49·7	49·5

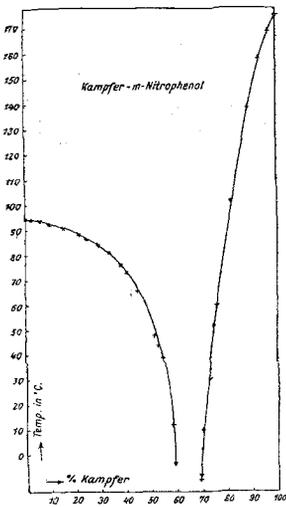


Fig. 1.

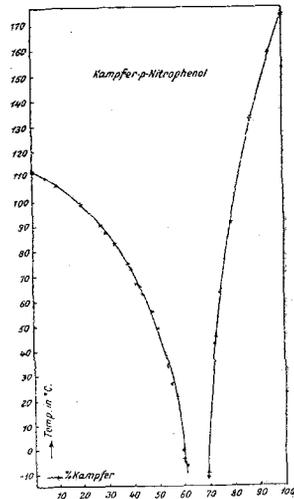


Fig. 2.

Zu Tabelle II.

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·173	3·173	94·6	159·0
0·452	3·452	86·9	133·0
0·764	3·764	79·7	92·0
1·086	4·086	73·4	46·0
1·305	4·305	69·7	— 1
1·565	4·565	65·7	— 1
1·903	4·903	61·2	— 1
2·168	5·168	58·1	— 1
2·648	5·648	53·1	34·0
1·000	4·000	75·0	64·0°
1·133	4·133	72·6	43·0
1·349	4·349	69·0	— 9·0
1·629	4·629	64·8	— 1
1·775	4·775	62·8	— 1
2·029	5·029	59·7	— 4·0
2·077	5·077	59·1	0·0
2·304	5·304	56·6	+22·0
2·490	5·490	54·6	27·0

1 In diesem Intervall war trotz starker Unterkühlung und Impfen keine Krystallisation zu erzielen.

c) Menge: *p*-Nitrophenol 2·490 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
3·735	6·225	60·0	—5·0° 1
3·805	6·295	60·4	—6·0 1
4·002	6·492	61·6	— 2
4·036	6·526	61·8	— 2
4·176	6·666	62·6	— 2
4·343	6·833	63·6	— 2
4·596	7·086	64·9	— 2
4·925	7·415	66·4	— 2
5·112	7·602	67·2	— 2
5·334	7·824	68·2	— 2
5·500	7·990	68·8	— 2

1 Es krystallisiert primär *p*-Nitrophenol.

2 In diesem Intervall war trotz starker Unterkühlung und Impfen mit Keimen der Verbindung Resorcin--Kampfer keine Krystallisation zu erzielen.

Tabelle III.
System Kampfer—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	44·5°
0·236	3·236	7·3	42·0
0·404	3·404	11·9	40·0
0·549	3·549	15·5	38·5
0·801	3·801	21·1	35·5
0·997	3·997	24·9	33·5
1·381	4·381	31·5	30·0

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·133	3·133	95·8	165·0
0·310	3·310	90·6	151·0
0·480	3·480	86·2	139·0
0·735	3·735	80·3	119·0
0·847	3·847	78·0	110·0
0·947	3·947	76·0	102·0
1·351	4·351	68·9	75·0
1·571	4·571	65·6	62·0
1·935	4·935	60·8	42·0
2·274	5·274	56·9	26·0
2·388	5·388	55·7	17·0
2·614	5·614	53·4	16·0
2·791	5·791	51·8	17·0 ¹
3·154	6·154	48·7	18·7
3·457	6·457	46·5	20·5
3·745	6·745	44·5	22·0
4·600	7·600	39·5	25·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 14·5°

Tabelle IV.
System Kampfer—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 2·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	110·5°
0·043	2·043	2·1	109·0
0·159	2·159	7·4	105·5
0·306	2·306	13·3	102·0
0·442	2·442	18·1	100·0
0·651	2·651	24·5	95·5 ¹
0·961	2·961	32·4	92·5
1·183	3·183	37·1	89·5
1·471	3·471	42·4	87·0 ¹
1·806	3·806	47·5	82·5
2·292	4·292	53·4	79·0 ²
2·915	4·915	59·3	71·5 ²
2·992	4·992	59·9	70·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·5°

² „ „ „ „ „ 67·0°

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·066	3·066	97·7	171·2
0·228	3·228	92·9	161·0
0·406	3·406	88·1	149·5
0·675	3·675	81·5	133·0
0·996	3·996	75·0	111·5 ¹
1·366	4·366	68·6	92·0 ²
1·806	4·806	62·4	71·0 ³
2·028	5·028	59·6	69·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55·0° (stark unterkühlt).

² „ „ „ „ „ 57·0° (stark unterkühlt).

³ „ „ „ „ „ 67·0°

Tabelle V.
System Kampfer—Pikrinsäure.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·143	3·143	95·5	169·0
0·387	3·387	88·5	155·0
0·743	3·743	80·2	132·0
1·178	4·178	71·8	104·0
1·648	4·648	64·5	84·0
1·948	4·948	60·6	71·0
2·296	5·296	56·6	80·0
2·686	5·686	52·7	85·5 ¹
3·190	6·190	48·5	89·0 ¹
3·821	6·821	44·0	93·3
4·511	7·511	39·9	96·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 70·0°

b) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	122·5°
0·122	3·122	3·9	119·0
0·209	3·209	6·5	117·0
0·354	3·354	10·6	113·5
0·593	3·593	16·5	110·0 ¹
0·725	3·725	19·5	107·5 ²
1·031	4·031	25·6	104·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 70·0°
² „ „ „ „ 71·0°

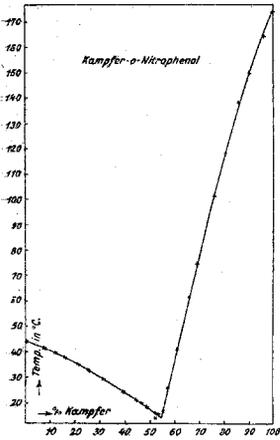


Fig. 3.

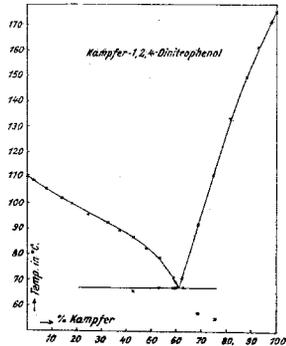


Fig. 4.

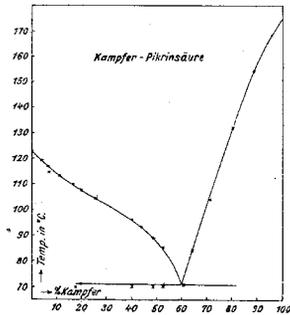


Fig. 5.

2. Die binären Systeme von Kampfer mit Polyoxybenzolen.

Die Versuchsergebnisse mit den hier untersuchten Systemen von Kampfer mit Brenzkatechin, Pyrogallol und Hydrochinon sind in den folgenden Tabellen VI bis VIII wiedergegeben und in den Figuren 6 bis 8 graphisch dargestellt.

Wie man im besonderen aus Fig. 6 sieht, schiebt sich im System Kampfer—Brenzkatechin zwischen die nach der Mitte des Systems steil und nahezu parallel abfallenden Schmelzlinien der beiden Komponenten ein dritter einer Verbindung beider entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes ein, der vom Eutektikum der Verbindung bei 0° und 61% Kampfer gegen ein Maximum bei 73% Kampfer und $+8^{\circ}$ ansteigt. Von diesem Konzentrations-temperaturpaar steigt die Schmelzlinie von Kampfer steil an.

Da der Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Mol Kampfer und 1 Mol Brenzkatechin ein Gehalt von 73,5% Kampfer entspricht, dürfen wir annehmen, daß diese Verbindung im Kon-

zentrationbereich von 61 bis 73 % Kampfer sich primär abscheidet; knapp bevor jedoch ihr homogener Schmelzpunkt bei 73·5%, Kampfer erreicht wird, beginnt sie Kampfer abzuscheiden, so daß der nonvariante Punkt bei 8° und 73 % als Umwandlungspunkt anzusprechen ist, der nur unweit vom homogenen Schmelzpunkt der Verbindung abliegt. Unsere Versuche stehen also im Gegensatz zu den Ergebnissen von Efremow, J. Russ. 45, 346, der die Existenz einer äquimolaren Verbindung vom homogenen Schmelzpunkt 11·5° ersieht.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen im System Pyrogallol—Kampfer vor, wie Fig. 7 es zeigt. Hier steigt der der Verbindung beider Komponenten entsprechende, zwischen deren Schmelzlinien liegende Ast des Zustandsdiagrammes vom Eutektikum der Verbindung mit Pyrogallol bei +7° und 68 % Kampfer gegen einen Umwandlungspunkt bei 20° und 72 % Kampfer an, von dem aus die Schmelzlinie des Kampfers nach dessen Schmelzpunkt steil ansteigt. Da die Zusammensetzung der Verbindung 2 Kampfer. 1 Pyrogallol mit 70·8 % Kampfer am aufsteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung liegt, kann diese Verbindung nicht als Bodenkörper vorliegen, sondern die nächst kampferreichere Verbindung.

Bei Bevorzugung der einfachen stöchiometrischen Verhältnisse kommt da vor allem die Verbindung von 3 Mole Kampfer mit 1 Mol Pyrogallol mit 78·4 % Kampfer in Betracht, welche Zusammensetzung auch aus valenzchemischen Überlegungen ihre Wahrscheinlichkeit hat. Die Ermittlung der genauen Zusammensetzung aus den Maximis der Haltezeiten beim Umwandlungspunkt versagt hier natürlich bei der Langsamkeit der Umwandlung, die die thermischen Effekte der Umwandlung nur ganz undeutlich zum Ausdrucke bringt. Man kann bei diesen Versuchen zufrieden sein, wenn man eine Krystallisation überhaupt, beziehungsweise mit solcher Präzision erzielen kann, daß sich die Temperatur des Auftretens, beziehungsweise Verschwindens der ersten Krystalle ermitteln läßt.

Im besprochenen System, wie im System Kampfer—Brenz-katechin ließ sich die Krystallisation im Intervall, in dem die bezüglichen Verbindungen als Bodenkörper vorlagen, überhaupt nur erzielen durch Impfen mit der scheinbar isomorphen, leicht erhältlichen Verbindung Kampfer—Resorcin.

Im System Hydrochinon—Kampfer schließlich lassen sich, wie im besonderen Fig. 8 es zeigt, die Schmelzlinien der Komponenten bis zu deren Eutektikum bei 44° und 73 % Kampfer realisieren. Die sekundären eutektischen Haltepunkte sinken infolge von Krystallisationsverzögerung bereits in unmittelbarer Nähe des Eutektikums rasch nach tieferen Temperaturen und entziehen sich alsbald überhaupt der Beobachtung. Während Efremow aus seinem Zustandsdiagramm auf die Existenz einer äquimolaren, durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichneten Verbindung schließt, konnten von uns irgendwelche Anzeichen für die Existenz einer Verbindung nicht gefunden werden.

Tabelle VI.
System Kampfer—Brenzkatechin.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·054	3·054	98·2	170·0
0·122	3·122	96·1	161·5
0·217	3·217	93·2	150·0
0·381	3·381	88·7	131·6
0·542	3·542	84·7	110·0
0·864	3·864	77·6	54·0
0·942	3·942	76·1	43·0
1·016	4·016	74·7	26·0
1·127	4·127	72·7	— 1
1·233	4·233	70·9	— 1
1·430	4·430	67·7	— 1
1·614	4·614	65·0	— 1
1·742	4·742	63·3	— 1
1·936	4·936	60·8	— 1
2·130	5·130	58·5	25·0
2·250	5·250	57·1	32·0
2·498	5·498	54·7	38·5
2·646	5·646	53·1	44·0
2·869	5·869	51·1	52·0
3·082	6·082	49·3	56·5
3·569	6·569	45·7	68·0
3·884	6·884	43·6	71·0

¹ Bei dieser Versuchsreihe konnte trotz starker Unterkühlung keine Krystallisation erzielt werden. Die Schmelzen waren stark viskos.

b) Menge: Kampfer 1·950 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
1·050	3·000	65·0	6·0°
1·122	3·072	63·5	4·0
1·225	3·175	61·3	0·0
1·315	3·265	59·6	12·0
1·398	3·348	58·2	25·5

Zu Tabelle VI.

c) Menge: Kampfer 3·200 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·800	4·000	80·0	73·5°
0·944	4·144	77·2	50·0
1·080	4·280	74·8	31·0
1·149	4·349	73·6	26·0
1·207	4·407	72·6	8·5
1·303	4·503	71·1	8·5
1·353	4·553	70·3	8·5
1·451	4·651	68·8	8·5
1·533	4·733	67·6	7·0
1·697	4·897	65·3	6·5
1·763	4·963	64·5	4·0
1·887	5·087	62·9	— 1

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 0·0°

d) Menge: Brenzkatechin 2·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	102·5°
0·298	2·298	13·0	97·5
0·548	2·548	21·5	92·0
0·716	2·716	26·4	88·5
0·876	2·876	30·5	85·5
1·046	3·064	34·7	81·5
1·240	3·240	38·3	76·5

Tabelle VII.
System Kampfer — Pyrogallol.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·102	3·102	96·7	165·0
0·222	3·222	93·1	153·0
0·374	3·374	88·9	137·0
0·622	3·622	82·8	115·0
0·754	3·754	79·9	88·0
0·876	3·876	77·4	75·0
0·951	3·951	75·9	61·0
1·030	4·030	74·4	53·0
1·122	4·122	72·8	39·0 ¹
1·202	4·202	71·4	19·0
1·255	4·255	70·5	15·5
1·516	4·516	66·4	13·0
1·980	4·980	60·2	47·0
2·422	5·422	55·3	69·0
2·780	5·780	51·9	79·0
3·322	6·322	47·5	89·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20·0°

b) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	126·0°
0·204	3·204	6·4	124·2
0·564	3·564	15·8	119·5
0·690	3·690	18·7	118·3
0·825	3·825	21·6	117·1
0·982	3·982	24·7	115·2
1·377	4·377	31·5	110·5
1·748	4·748	36·8	104·0
2·188	5·188	42·2	98·0

Tabelle VIII.
System Kampfer--Hydrochinon.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·120	3·120	96·2	161·0
0·252	3·252	92·3	147·0
0·365	3·365	89·2	132·0
0·603	3·603	83·3	106·0
0·774	3·774	79·5	81·0
0·880	3·880	77·3	64·5
1·023	4·023	74·6	32·0
1·163	4·163	72·1	52·0 ¹
1·218	4·218	71·1	69·0 ²
1·366	4·366	68·7	79·0
1·652	4·652	64·5	103·0 ³
1·898	4·898	61·2	110·0
2·134	5·134	58·4	118·1
1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°		
2	»	»	» 39·0°
3	»	»	» 32·0°

b) Menge: Hydrochinon 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	169·0°
0·219	3·219	6·8	165·0
0·459	3·459	13·3	161·5
0·674	3·674	18·3	158·0
0·960	3·960	24·2	153·5
1·339	4·339	30·9	151·0
1·657	4·657	35·6	146·0
2·001	5·001	40·0	143·5
2·471	5·471	45·2	139·0
2·967	5·967	49·7	133·0
3·259	6·259	52·1	126·0
3·775	6·775	55·7	124·0

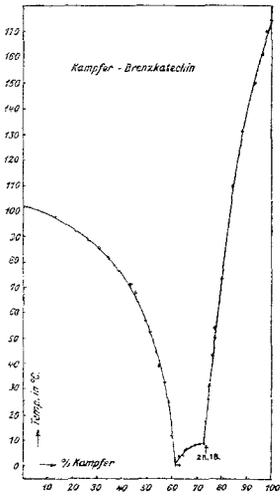


Fig. 6.

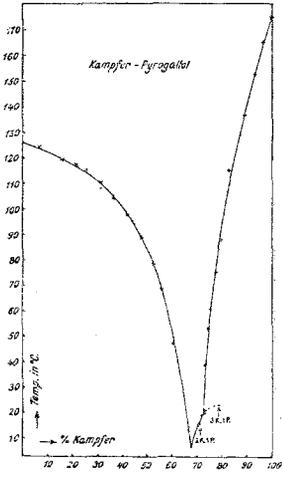


Fig. 7.

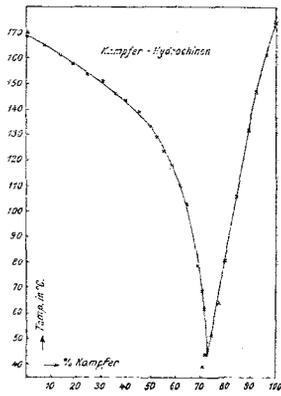


Fig. 8.