

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXVII. Mitteilung

## Die Systeme von *p*-Chinon mit Phenolen, Amininen und Kohlenwasserstoffen

Von

Robert Kremann, Sepp Sutter, Franz Sitte, Hubert Strzelba  
und Aladar Dobotzky

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 30 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß im *p*-Chinon zwei freie Valenzzentren vorliegen, die im landläufigen Sinne auf Wirkung von Nebenvalenzen zurückgeführt werden, die das Chinon befähigen, 2 Moleküle von Stoffen, die ihrerseits über je ein freies Valenzzentrum verfügen, aufzunehmen. Die entstandenen Verbindungen bezeichnet man generell als Chinhydrone.

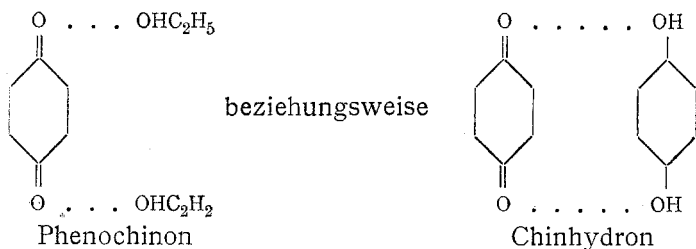
Die bekanntesten sind das Phenochinon und das Anilinochinon, in dem auf 1 Mol Chinon je 2 Mole Phenol, beziehungsweise Anilin kommen sowie das eigentliche »Chinhydrone«, die Verbindung 1 Hydrochinon mit 1 Chinon.

Während man übereinstimmend als Träger der Verbindungsfähigkeit, den Sitz der freien Valenzzentren die beiden O-Atome des Chinons ansieht, sind über die Stelle der Bindungsfähigkeit im Molekül der jeweiligen zweiten Komponente verschiedene Ansichten geäußert worden.

Abgesehen von den älteren Versuchen, die Bindungsverhältnisse in den Chinhydrone durch Hauptvalenzen zu erklären, haben Willstätter und Piccard<sup>1</sup> angenommen, daß in den Oxybenzolen

<sup>1</sup> Ber., 41, 1482, 1908.

die OH-Gruppen wirksam sind und die Chinhydrone etwa folgendermaßen formuliert:



Nachdem nun neuerdings Haak und Pfeiffer<sup>1</sup> chinhydroneartige Verbindungen von Chinon und Kohlenwasserstoffen hergestellt haben, kann man, wie Henrich<sup>2</sup> ausführt, in Anwendung der Werner'schen Koordinationslehre sagen, daß bei Bildung der Chinhydrone sich eine Nebervalenz vom Carboxylsauerstoff des Chinons mit einer Nebervalenz von ungesättigtem Kohlenstoff des benzoiden Restes sättigt.

Daß sich Chinonsauerstoff koordinativ einwertig verhält, ist nicht auffällig, wohl aber ist in dieser Erklärung die koordinative Einwertigkeit des Benzolrestes verwunderlich.

Im Sinne dieser Erklärung werden sich im Phenochinon und Anilinchinon die beiden Carbonylsauerstoffe betätigen, im äquimolaren Chinhydrone jedoch nur der eine.

Mit den in den früheren Mitteilungen dieser Folge dargelegten Ansichten über die Bindungsverhältnisse von zwei mehr oder minder gesättigten Molekülarten ist die Annahme zweier freier Valenzzentren mit dem Sitze an den beiden Sauerstoffen des Chinons ganz im Einklang stehend.

Es ist darnach auch verständlich, daß je nach der Natur der zweiten Komponente sich bei der Valenzbetätigung nur eine oder beide Valenzzentren zu betätigen brauchen. Wir werden aber im folgenden sehen, daß bezüglich des Sitzes des wirksamen Valenzzentrums der zweiten Komponente man weder die eine noch die andere der beiden obigen Annahmen verallgemeinern sollte. Die Sache verhält sich vielmehr folgendermaßen:

In den Phenolen, ebenso wie in den Aminen, dürfen wir zwei Arten von freien Valenzzentren annehmen: die an den OH-, beziehungsweise NH<sub>2</sub>-Gruppen und solche des benzoiden Restes. Je nach der Konstitution des betreffenden Phenols undamins (d. h. je nach Zahl und Art der substituierten Gruppen) einerseits, aber auch je nach der Art der zweiten Komponente, die mit diesen Stoffen in Verbindungen kombiniert wird, wird eine oder die andere Art

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 404, 5, 1914.

<sup>2</sup> Theorien der org. Chemie, 4. Aufl., 417. Bemerkte sei, daß vorliegende Arbeit vor dem Erscheinen des ausgezeichneten Buches von P. Pfeiffer: »Organische Molekülverbindungen«, Enke, Stuttgart 1922, in Druck gelegt worden war.

der Valenzzentren wirksam sein und je nach diesen obigen Bedingungen werden von beiden oder von einer oder der anderen Art von Valenzzentren sich nur eine oder mehrere betätigen können. Denn die Intensität der Valenzkraftfelder vorbesprochener Art ist keine unveränderliche Größe, sondern variiert mit der Konstitution der einzelnen Komponente an und für sich, aber auch beim Verbindungsvorgang mit der zweiten Komponente.

Um ein bekanntes Beispiel heranzuziehen. Antipyrin gibt mit Phenol eine äquimolekulare Verbindung. Hier ist also im Phenol das Valenzzentrum der OH-Gruppe (oder wenn man will — was aber unwahrscheinlich erscheint — der benzoide Rest) wirksam.

Im Salol ist gleichfalls eine äquimolekulare Verbindung gegeben. Hier dürfen wir annehmen, daß nicht das Valenzkraftfeld auf der OH-Gruppe wirksam ist, verschwunden kann es ja nicht sein, sondern das intensivere Kraftfeld der COOH-Gruppe, indem auch Benzoesäure mit Antipyrin eine äquimolekulare Verbindung liefert. Das heißt also, von mehreren Valenzkraftfeldern wird bei der Verbindungstätigkeit das an Intensität stärkste wirksam sein, wobei eine Schwächung eines zweiten, benachbarten ganz gut denkbar ist. Letzteres wird dann gleichfalls noch wirken, wenn eben seine Intensität noch groß genug bleibt, den Schwellenwert der Affinität zu bewirken, der zur Bindung unter Bildung einer Verbindung im festen Zustande nötig ist.

Es erschien uns daher von einigem Interesse, systematisch auch die Verbindungsfähigkeit des *p*-Chinon mit Phenolen, Aminen und Kohlenwasserstoffen zu untersuchen, die Zahl und die Zusammensetzung der Verbindungen des *p*-Chinons mit den verschiedenen Derivaten des Phenols, Aminen und Kohlenwasserstoffen durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen festzustellen.

Bei Behandlung dieser Frage auf präparativem Wege untersucht man, ob aus einem Gemisch der beiden Komponenten in einem dritten Stoff, deren »Lösungsmittel« eine Verbindung oder eine der beiden Komponenten zur Abscheidung gelangt. Diese Methode, bei der man also in einem ternären System arbeitet, kann über die Existenz oder Nichtexistenz einer Verbindung deshalb nicht einwandfrei entscheiden, weil im besonderen bei Verbindungen größerer Dissoziationsgrade es von der Wahl der Konzentrations- und Temperaturgebiete abhängt, welche Molekülart, eine der beiden Komponenten oder die Verbindung, zur primären Abscheidung gelangt. Sicherer ist hier die Aufnahme der binären Zustandsdiagramme der beiden in Betracht kommenden Komponenten, wie sie in den früheren Mitteilungen von R. Kremann mit zahlreichen Mitarbeitern zur Feststellung der Frage der maximalen Zahl der Verbindungen zweier Stoffe im festen Zustande und deren Zusammensetzung bei zahlreichen binären Stoffepaaren durchgeführt wurde.

Der Schluß aus dem Zustandsdiagramm auf die Existenz oder Nichtexistenz zweier Stoffe muß, strenge betrachtet, noch eine Ein-

schränkung dahin erfahren, daß man die Frage offen läßt, ob die wahren Gleichgewichte bei der Aufnahme des Zustandsdiagrammes erreicht wurden, oder die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die beiden Komponenten unter Bildung der Verbindung reagieren, unter den Bedingungen der Aufnahme des Zustandsdiagrammes nur so gering ist, daß sie nicht in das Bereich des Meßbaren fällt.

In der Regel erfolgt die Bildung von Anlagerungsverbindungen bei der Schmelztemperatur zweier organischer Komponenten so rasch, daß die nach dem Zusammenschmelzen der Komponenten beobachteten Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig, auch nach längerem Erwärmen der Schmelze keine weitere Änderung erfahren. Hat man aus dem Zustandsdiagramm die Nichtexistenz einer Verbindung erschlossen, so kann man aus der gleichen Beobachtungsfolge auf deren tatsächliche Nichtexistenz schließen, oder annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der Verbindungen nicht ins Gebiet des Meßbaren fällt. Der Fall, daß die Bildung einer Verbindung aus dem Schmelzfluß mit meßbarer Geschwindigkeit von statten geht, die ermittelten Temperaturen der primären Krystallisation also verschieden sind, je nach der Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze, wurde früher im allgemeinen selten beobachtet.

Die Verschiedenheit der Zeitdauer und der Temperatur der Erhitzung, wie sie bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme nach der fast immer angewandten Methode der Serienversuche ganz naturgemäß ist, macht natürlich insoweit nichts aus, als auch bei geringster Zeitdauer und niedriger Temperatur der Erhitzung der Schmelze bereits der wahre Gleichgewichtszustand eintritt. Ist dies jedoch nicht der Fall, kommt man natürlich mit Serienversuchen bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme zu keinem übersichtlichen Resultat, und bei Einzelversuchen auch nur dann, wenn man bezüglich Zeitdauer und Erhitzungstemperatur jeder, für jede Mischung neu eingewogenen Schmelze, vergleichbare Bedingungen einhält.

Die Außerachtlassung dieser nach unseren bisherigen Erfahrungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Anlagerungsverbindungen organischer Komponenten scheinbar ganz unnötigen Vorsichtsmaßregel war die Ursache, daß es uns in Jahre lang währenden Versuchen zunächst überhaupt nicht gelang, die binären Zustandsdiagramme der Chinone mit Phenolen und Aminen, weder durch Einzelversuche, geschweige denn durch Serienversuche aufzunehmen.

Dazu kam noch als weitere störende Ursache der Eintritt sekundärer, der Anlagerung folgender Reaktionen, welche infolge starker Verfärbung und Verschmierung der Schmelzen die Bestimmung der Gleichgewichtstemperaturen, weder nach der Methode des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, noch durch Aufnahme von Zeitabkühlungskurven möglich machten.

Bevor die ersterwähnte Ursache des Mißlingens der Aufnahme der binären Zustandsdiagramme mit Chinon als der einen Komponente erkannt wurde, wurde zunächst vor allem zur Vermeidung der zweiterwähnten Ursache versucht, die Temperatur der primären Erstarrung wechselnder Mischungen von Chinon und der zweiten Komponente, deren Verbindungsfähigkeit mit Chinon eben untersucht werden sollte, unter Zugabe konstanter Mengen eines Stoffes, der weder mit Phenolen, noch mit Chinon selbst Verbindungen im festen Zustande liefert, zu bestimmen. Als ein geeigneter Stoff erwies sich hiezu das Nitrobenzol, wie gleich vorweg genommen werden soll. Man erreicht hier durch Verdünnung des binären Systems eine Herabminderung der Temperaturen der primären Krystallisation und damit eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit der oberwähnten störenden sekundären Reaktionen. Unbewußt kamen wir aber zu eher vergleichbaren Bedingungen in Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze, weil im verdünnten ternären System die Temperatur der primären Krystallisation auf diese beiden Faktoren in weniger empfindlicher Weise anspricht.

Es gelang uns auf diesem Wege bei einzelnen Chinonsystemen übersichtliche, auf die Verbindungsfähigkeit der beiden Stoffe Schlüsse gestattende Resultate zu erhalten.

Die Mißerfolge in anderen Fällen, auch in mit Nitrobenzol verdünnten Systemen, führten dann zur Erkenntnis der Wahl vergleichbarer Bedingungen von Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung.

Es wurde hiebei die Beobachtung gemacht, daß, wie wir noch an den Einzelbeispielen im weiteren sehen werden, die Schmelzlinien der allenfalls auftretenden Verbindungen mit steigender Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze immer höheren Temperaturen entsprechen, d. h. also, die Verbindungen bilden sich in der Schmelze zeitlich langsam. Ja, im Falle Toluidin—Chinon gelang es bei sehr vorsichtigem Arbeiten, die Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich im Eutektikum schneiden, zu realisieren, während mit stufenweise steigender Zeitdauer und Erhitzungstemperatur der Schmelze, eine Reihe von Schmelzlinien einer äquimolekularen Verbindung der Komponenten realisiert wurden, die jeweils höheren Temperaturen, also geringeren Dissoziationsgraden dieser Verbindung entsprachen.

Aber auch die stufenweise Bildung von Chinhydrone konnte beobachtet werden, und zwar im besonderen bei den Chinhydrone der Naphtole. Sofort nach dem vorsichtigen Aufschmelzen deutet der Verlauf der Schmelzlinie auf die Existenz einer äquimolekularen Verbindung. Nach längerer Dauer der Erhitzung der Schmelze wird eine Schmelzlinie realisiert, die einer Verbindung von

#### 2 Chinon—1 Naphtol

entspricht, d. h. es erfolgt zeitlich zunächst mit größerer Geschwindigkeit die Anlagerung von 1 Mol Chinon an 1 Mol Naphtol, und mit

geringerer Geschwindigkeit die von einem weiteren Mol Chinon an den äquimolekularen Komplex.

Nachdem also diese zeitliche Veränderung des Verlaufes der Schmelzlinien erkannt war, konnten wir auf Grund der gewonnenen Erfahrungen darangehen, wieder die Versuche der Aufnahme der binären Zustandsdiagramme aufzunehmen, was uns meist durch Einzelversuche und strenger Einhaltung vergleichbarer Bedingungen und Wahl geringer Substanzmengen bei den Einzelversuchen,<sup>1</sup> in einzelnen Fällen, und zwar bei Systemen von Chinon und Kohlenwasserstoffen, auch mittels Serienversuchen gelang.

Bevor wir an die Besprechung der gewonnenen Versuchsergebnisse vom valenzchemischen Standpunkt eingehen, sei noch kurz der theoretischen Grundlagen bezüglich der Verwendung der Versuche mit Nitrobenzolzusatz zum Schluß auf die allfällige Existenz von Verbindungen gedacht.

Bei Zusatz von Nitrobenzol zu binären Mischungen von Chinon mit einer zweiten Komponente befinden wir uns also in

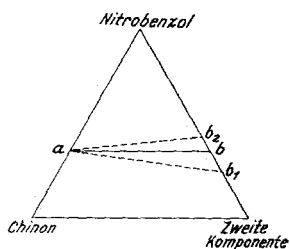


Fig. 1.

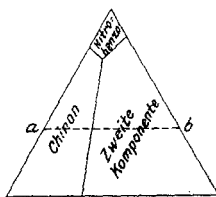


Fig. 2.

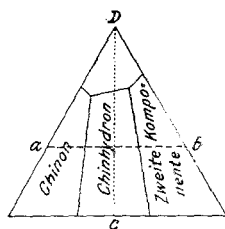


Fig. 3.

ternären Systemen, die man zwecks Übersichtlichkeit zur Erforschung der binären Systeme von Chinon mit einer zweiten Komponente derart wählt, daß man ein »quasibinäres System« erhält.

Zu diesem Zwecke untersucht man jeweils solche Mischungen, in denen das Verhältnis von Chinon—zweite Komponente von 100 bis 0 wechselt, das Verhältnis dieser binären Gemische zum dritten Stoff, Nitrobenzol, aber konstant ist. Man erhält so Vertikalschnitte durch das ternäre  $Tx$ -Raummodell, die parallel sind zur binären  $Tx$ -Fläche des Systems Chinon—zweite Komponente, die als quasibinäres Systeme in der Ebene darstellbar sind.

Ihre Projektion in die Horizontalebene des Gibbs'schen Konzentrationsdreiecks entspricht also der Seitenparallelen  $ab$  (in Fig. 1).

Im  $T, x$ -Diagramm eines solchen quasibinären Systems, dessen geometrischer Ort durch  $ab$  dargestellt erscheint, erhält man Schnittlinien mit den Schmelzflächen des ternären Systems, die ins solange das ternäre Eutektikum mit Nitrobenzol nicht überschritten ist, symbath gehen den Schmelzlinien der binären Systeme Chinon—

<sup>1</sup> Was sich bereits bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme der Dioxynaphtole mit Aminen bewährt hatte.

zweite Komponente; d. h. liegt in diesem ein einfaches Eutektikum vor, so wird auch das  $T, x$ -Diagramm des quasibinären Systems mit Nitrophenol sich aus zwei Schmelzlinien zusammensetzen, von Chinon, beziehungsweise der zweiten Komponente, indem die gestrichelte Gerade  $ab$ , wie Fig. 2 es zeigt, die beiden Existenzfelder von Chinon und der zweiten Komponente durchschneidet.

Bilden hingegen die beiden Stoffe eine homogen schmelzende, beziehungsweise durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichnete Verbindung, so wird ein dritter Ast im quasibinären System vorliegen, der der Abscheidung der Verbindung entspricht, indem die Gerade  $ab$  außer dem Existenzgebiet der beiden Komponenten, Chinon und der zweiten reinen Komponente, das der Verbindung durchschneidet (vgl. Fig. 3). Hierbei wird, wenn im binären System eine homogen schmelzende Verbindung vorliegt, auch im quasibinären System ein Maximum der Schmelzlinie der Verbindung vorliegen, bei einer solchen Schmelze, die die beiden Komponenten in dem Verhältnis enthält, wie sie der Verbindung beider Komponenten entspricht. Dies entspricht dem Gesetze der unüberschreitbaren Linien im ternären System und wird verständlich, wenn wir überlegen, daß die punktierte Gerade  $CD$  in Fig. 3 dem geometrischen Ort aller binären Mischungen entspricht, in denen das Verhältnis der Komponenten, die die Verbindung bilden, das der Zusammensetzung der Verbindung ist.

Bei ternären Mischungen, die dem Schnittpunkt dieser Geraden mit sämtlichen Seitenparallelen  $ab$  entsprechen, also das Verhältnis der Stoffe zeigen, wie es der Verbindung entspricht, liegt gegenüber allen übrigen ternären Mischungen des quasibinären Systems der Geraden  $ab$  ein Minimum schmelzpunktniedrigender Fremdstoffe auf die Menge der sich abscheidenden Verbindung vor, es wird also jeweils diese Mischung auch im quasibinären System ein Schmelzpunktmaximum aufweisen.

Dies trifft natürlich strenge nur dann zu, wenn wir die Mengenverhältnisse in Molbrüchen ausdrücken. Drücken wir dieselben aber, wie in vorliegender Arbeit, in Gewichtsbrüchen aus, weicht je nach dem Unterschiede der Molekulargewichte der Komponenten, die die Verbindung liefern, der betrachtete Schnitt durch das  $T, x$ -Raummodell mehr oder minder ab von der parallelen Lage zur Seitenfläche der Komponenten, die die Verbindung geben. Die Projektion in dem Gibbs'schen Konzentrationsdreieck verläuft dann etwa wie  $ab_2$  oder  $ab_1$ , in Fig. 1.

Dies hat zur Folge, daß das Maximum im quasibinären System sich entsprechend dem Unterschied der Molekulargewichte beider Komponenten etwas verschieben kann gegenüber der Zusammensetzung der Verbindung, und zwar nach der Seite der chinonreichen Mischungen, wenn das Molekulargewicht der zweiten Komponente größer ist als das des Chinons, im umgekehrten Falle nach der Seite der an der zweiten Komponente reicheren Mischungen.

Doch macht dieser Unterschied bei Betrachtung des ternären Systems nach Gewichts- oder Molbrüchen bei den behandelten Fällen eine nur ganz geringe Verschiebung aus, die immerhin mit genügender Sicherheit gestattet, die Zusammensetzung der in Betracht kommenden Verbindungen aus dem Maxima der quasibinären Systeme zu ermitteln.

Zur Sicherheit haben wir übrigens durch Krystallisationsversuche die primär sich abscheidenden Krystalle der sich aus den geschilderten quasibinären  $T, x$ -Diagrammen erschlossenen Verbindungen bei ihrer primären Krystallisationstemperatur gewonnen und jodometrisch auf ihren Chinongehalt analysiert. Es kamen hiezu jeweils Schmelzen zur Verwendung, bei denen auf 1 g binärer Mischung von Chinon mit der zweiten Komponente 1  $cm^3$  Nitrobenzol zugesetzt wurde. Etwa 1 g der ternären Schmelze wurden in einer in einem Krystallisationsapparat etwa der beistehenden Form (Fig. 4) befindlichen Eprouvette langsam abgekühlt, bis sich eine im Verhältnis zur Gesamtschmelze geringe Menge der Krystalle ausgeschieden hatte, dann nach Zertrümmerung der Eprouvette die Krystalle abgesaugt, mit etwas Nitrobenzol abgedeckt und rasch auf Tonscherben und Filtrierpapier getrocknet. Sodann wurde eine bestimmte Menge der abgeschiedenen Krystalle mit einer angesäuerten Jodkaliumlösung zusammengebracht und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. 1 Mol Chinon entspricht 2 Atomen Jod.

Man darf also sagen, daß die Zahl und Zusammensetzung der aus quasibinären Systemen erschlossenen Verbindungen auch zutreffen wird im binären System.

Bezüglich der Vollständigkeit des Bildes der Verbindungsfähigkeit zweier derart untersuchter Stoffe müssen wir jedoch die Möglichkeit im Auge behalten, daß eine binäre Verbindung, die im binären System zur Abscheidung kommt, im quasibinären System aber nicht mehr zum Ausdruck kommen braucht. Dies tritt dann ein, wenn die betreffende Verbindung im ternären System einen Umwandlungspunkt aufweist, wie dies z. B. bei einigen Raceverbindungen ja eine bekannte Tatsache ist.

Die Projektion des  $T, x$ -Raummodells gibt für diesen Fall beispielsweise die Fig. 5 wieder.

Entspricht das quasibinäre System relativ geringen Mengen des dritten Stoffes konstanten Gehaltes, etwa also  $a_2 b_2$ , entsprechend, wird die Schmelzfläche der Verbindung von diesem System geschnitten und es kommt im quasibinären System die Verbindung zum Ausdruck. Bei höheren Gehalten des dritten Stoffes nach Überschreitung des Umwandlungspunktes  $u$ , also etwa im quasibinären System  $a_1 b_1$ , wird die Schmelzfläche der Verbindung nicht mehr geschnitten, sondern die der beiden Komponenten, und das quasibinäre System zeigt zwei sich in einem Punkt schneidende Schmelzlinien, als ob die beiden Stoffe keine Verbindung gäben.

Einwandfrei kann man also die Existenz sämtlicher Verbindungen beider Stoffe aus dem quasibinären System nur dann fest-



stellen, wenn man im ternären System sich nicht zu weit vom binären System entfernt, d. h. im Grenzfall eben bei Aufnahme des binären Systems.

Bei den anfänglichen Versuchen im quasibinären System hatte sich zunächst ein konstanter Nitrobenzolgehalt von  $1 \text{ cm}^3$  auf  $1 \text{ g}$  binärer Mischung von Chinon mit der zweiten Komponente, im allgemeinen als günstig und ausreichend nach Versuchen mit allmählich steigendem Nitrobenzolgehalt ergeben.

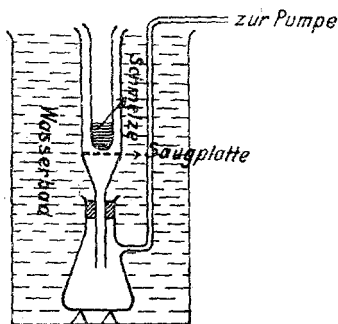


Fig. 4.

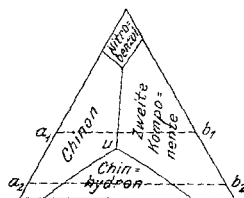


Fig. 5.

Es wurden aber auch in Hinkunft derartig definierte quasibinäre Systeme untersucht und mit dem Nitrobenzolgehalt nicht weiter herabgegangen, als wir die Erfahrungen über die Möglichkeit der Aufnahme der reinen binären Systeme gewonnen hatten, da wir aus beiden Systemen, dem binären und dem quasibinären mit  $1 \text{ cm}^3$  Nitrobenzol, in allen untersuchten Fällen zum gleichen Ergebnis bezüglich der Zahl und Zusammensetzung allfällig vorliegender Verbindungen kamen.

Bezüglich der in vorliegender Arbeit untersuchten Systeme kommen je nach dem Charakter der zweiten Komponente drei Gruppen in Betracht:

Die Systeme von Chinon mit

1. Phenolen,
2. Aminen,
3. Kohlenwasserstoffen.

1. In den Systemen mit Phenolen wurden aus dem Verlauf von quasibinären  $T, \alpha$ -Schnitten die Existenz der folgenden Verbindungen<sup>1</sup> festgestellt:

- 1 Chinon—2 Phenol,
- 1 Chinon—1 Hydrochinon,
- 2 Chinon—1 Brenzkatechin,
- 2 Chinon—1 Resorcin,
- 3 Chinon—1 Pyrogallol.

<sup>1</sup> Über den Vergleich mit andersartig zusammengesetzten auf präparativem Wege gewonnenen Chinhydrone, siehe fallweise im experimentellen Teil.

Das binäre System Hydrochinon—Chinon konnte bei einiger Vorsicht auch ohne Nitrobenzolzusatz untersucht werden und ergibt sich gleichfalls ausschließlich die Existenz der äquimolekularen Verbindung.

Das System  $\alpha$ -Naphthol—Chinon konnte anfänglich überhaupt nur mit Zusatz von  $2\text{ cm}^3$  Nitrobenzol auf  $1\text{ g}$  binärer Mischung Chinon—Naphthol untersucht werden, da bei einem geringeren Nitrobenzolgehalt eine zu starke Verschmierung der Schmelze eintrat. Es ließ sich hier bei sehr vorsichtigem Aufschmelzen eine Schmelzlinie realisieren, die auf eine äquimolekulare Verbindung von

1 Chinon . 1  $\alpha$ -Naphthol

hindeutet. Werden die Schmelzen jedoch nur kurze Zeit erwärmt, liegen die Punkte der primären Krystallisation erheblich höher und das Maximum der Schmelzlinie liegt bei einer Verbindung von

2 Mol Chinon . 1 Mol  $\alpha$ -Naphthol.

Ganz die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim System Chinon— $\beta$ -Naphthol, das sich sowohl mit dem üblichen Zusatz von  $1\text{ cm}^3$  Nitrobenzol, als auch ohne Nitrobenzol untersuchen ließ. Sowohl im reinen binären System Chinon—Naphthol als im quasi-binären System mit  $1\text{ cm}^3$  Nitrobenzol beobachteten wir beim vorsichtigen Aufschmelzen der Komponenten einen auf eine äquimolekulare Verbindung deutenden Ast des Schmelzdiagrammes, der sich nach höheren Temperaturen und chinonreichen Schmelzen verschiebt, wenn die Schmelzen vor der Bestimmung der primären Krystallisation eine Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt werden, so daß das Maximum des  $T, x$ -Diagrammes nunmehr auf eine Verbindung

1  $\beta$ -Naphthol—2 Chinon

deutet.

Wir haben es hier also mit einer zeitlich stufenweise verlaufenden Bildung der Verbindungen

1 Naphthol—2 Chinon

zu tun, indem sich primär rasch die äquimolekulare Verbindung bildet, an die sich dann mit etwas geringerer Reaktionsgeschwindigkeit das zweite Molekül Chinon anlagert.

Fassen wir diese bisherigen Ergebnisse vom valenzchemischen Standpunkte zusammen, so dürfen wir im Hinblick auf die Symbasie der Zusammensetzung der Chinhydrone mit der Zahl der OH-Gruppen in der Phenolkomponente sagen, daß im allgemeinen die Bindung im Sinne Willstätter und Piccard's<sup>1</sup> durch die OH-Gruppe erfolgt und dort wo die OH-Gruppen in einem Molekül nahe beieinander liegen, aus sterischen Gründen diesen gegenüber

<sup>1</sup> L. c.

das Chinon sich gegebenenfalls auch nur mit einem Valenzkraftfeld betätigen kann; z. B. beim Brenzchinon, Resorcin- und Pyrogallochinon.

Dort, wo die OH-Gruppen räumlich weit genug entfernt sind, beim Chinhydrone des Hydrochinon, im Grenzfall, wenn 2 Mol des einwertigen Phenols mit Chinon zusammentreten, betätigen sich unbedingt beide Valenzkraftfelder des Chinons.

Bei Anwesenheit der intensiveren Valenzkraftfelder der OH-Gruppen sind also wahrscheinlich diese und nicht die benzoiden Restvalenzen wirksam. Eine Mitwirkung dieser scheint bereits bei den Systemen von *p*-Chinon mit den beiden Naphtolen vorzuliegen. Die Bindung eines Molekül Chinon an das kräftigere Valenzkraftfeld der OH-Gruppe der Naphtole erfolgt mit momentaner Geschwindigkeit, während die Anlagerung des zweiten Moleküls Chinon mittels der benzoiden Restvalenzen mit erheblich geringerer Geschwindigkeit von statten geht.

Bei den Naphtochinonen können also auch die angelagerten Moleküle Chinon ähnlich wie im Brenzkatechin, Resorcin und Pyrogallchinon, nur mit je einem Valenzkraftfeld wirken.

Bei Untersuchung der quasibinären Systeme von Chinon mit den drei isomeren Nitrophenolen, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit einem konstanten Gehalt von 1 *cm*<sup>3</sup> Nitrobenzol auf 1 *g* binärer Mischung je zweier der obgenannten Stoffe, durch H. Strzelba, ergab sich, daß die Einführung einer Nitrogruppe in *m*- und *o*-Stellung, beziehungsweise von mehr Nitrogruppen in das Phenol, dessen Verbindungsfähigkeit Chinon gegenüber scheinbar vollkommen aufhebt, indem sich in den quasibinären Systemen bloß die Schmelzlinien der Komponenten, nicht aber solche einer Verbindung beider beobachten ließen.

Nur im System Chinon und *p*-Nitrophenol, wo nur eine die Verbindungsfähigkeit der OH-Gruppe Chinon gegenüber schwächende Nitrogruppe vorhanden ist und diese räumlich von ersterer am weitesten entfernt ist, bleibt die Intensität des Valenzkraftfeldes noch über dem Schwellenwert, der zur Bildung der Verbindung mit Chinon im festen Zustande nötig ist.

In diesem System liegt, wie Fig. 18 im besonderen es zeigt, außer den Löslichkeitskurven der Komponenten noch eine solche einer äquimolekularen Verbindung vor, die sich durch erhebliche Dissoziation im Schmelzfluß auszeichnet, was also auf eine relativ geringe Affinität der Komponenten hindeutet.

Interessant ist also, daß Chinon 2 Moleküle Phenol aufzunehmen vermag, vom *p*-Nitrophenol jedoch nur mehr 1 Molekül.

Das System Triphenylcarbinol—Chinon, das sich leicht sowohl mit als ohne Nitrobenzolzusatz untersuchen ließ, ergab keine Anhaltspunkte für die Existenz einer Verbindung, in dem hier nur einfache, in ihrer Lage mit steigendem Nitrobenzolgehalt nach der Seite der chinonreicheren Schmelzen sich verschiebende Eutektika beobachtet wurden, wie im besonderen Fig. 19 es zeigt.

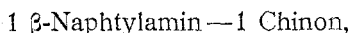
2. Was die Systeme mit Aminen anlangt, so ließen sich überhaupt nur die quasibinären Systeme mit konstantem Nitrobenzolgehalt, und zwar nur von Chinon mit *p*-Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin mit Erfolg untersuchen, während auch dies bei den Systemen von Chinon mit den Phenylendiaminen, beziehungsweise Nitrosodimethylanilin nicht gelang.

Im quasibinären System *p*-Toluidin—Chinon besteht bei sehr vorsichtigem Aufschmelzen, wie im besonderen Fig. 20 es zeigt, das *T*, *x*-Diagramm bloß aus den Schmelzlinien von Chinon und *p*-Toluidin. Erwärmt man die Schmelzen einige Zeit vor der Bestimmung, steigen im mittleren Konzentrationsgebiet die Punkte der primären Krystallisation nach höheren Temperaturen an und man erhält je nach der Erwärmungsdauer und Temperatur der Schmelzen, einen bei verschiedenen Temperaturen liegenden dritten Ast des Diagrammes, der einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entspricht. Die Bildung dieser Anlagerungsverbindung läßt sich also zeitlich verfolgen. Ähnlich wie bei Einführung von einer Nitrogruppe in das Phenol in *p*-Stellung die Zahl der von Chinon aufgenommenen Moleküle um Eins vermindert wird, ist das gleiche der Fall bei Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in das Anilin, von dem Chinon bekanntlich 2 Moleküle aufnimmt.

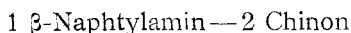
Das System  $\alpha$ -Naphthylamin—Chinon ließ sich nicht nur mit dem üblichen Nitrobenzolgehalt, sondern auch ohne einen solchen bei einiger Vorsicht untersuchen.

Wie im besonderen Fig. 21 zeigt, bildet sich bereits bei vorsichtigem Aufschmelzen, sowohl im binären, als im quasibinären System mit Nitrobenzol eine äquimolekulare Verbindung, die ihre Zusammensetzung auch bei steigender Erhitzungsdauer und Temperatur der Schmelze nicht ändert. Diese beiden Faktoren bewirken nur ein Ansteigen der Temperatur der primären Krystallisation, d. h. die zunächst in den Schmelzen noch stark dissoziierte Verbindung bildet sich in den Schmelzen mit der Zeit in höheren Konzentrationsbeträgen.

Im System  $\beta$ -Naphthylamin—Chinon, das nur mit Nitrobenzolzusatz untersucht werden konnte, wurden bei vorsichtigem Aufschmelzen im *T*, *x*-Diagramm nur die Schmelzlinien der Komponenten beobachtet und nicht die einer Verbindung. Bei sehr lang andauernder Erhitzung der Schmelze beobachteten wir außerdem zwei neue Äste des Zustandsdiagrammes, die auf die Existenz der beiden Verbindungen



beziehungsweise



hindeuten.

In valenzchemischer Beziehung dürfen wir also vermuten, daß bei den Chinhydronen der Amine primär das kräftigere Valenzzentrum der Aminogruppe wirksam ist und sekundär in einzelnen

Fällen, z. B. beim  $\beta$ -Naphthylamin sich auch die benzoiden Restvalenzen betätigen können.

3. Was die Systeme von Chinonen mit Kohlenwasserstoffen anlangt, so lassen sich die binären Zustandsdiagramme bei Verwendung kleinerer Substanzmengen sogar nach der Serienmethode einwandfrei aufnehmen.

Wie man auf den folgenden Figuren 23 bis 29 sieht, gibt Chinon weder mit Triphenylmethan noch mit Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Fluoren, sowie auch nicht mit Diphenylamin und Carbazol Verbindungen im festen Zustande, indem das Zustandsdiagramm in allen sechs untersuchten Fällen aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten besteht, die sich in eutektischen Punkten schneiden. Diese Tatsache macht die Beobachtungen von Haakh,<sup>1</sup> beziehungsweise Pfeiffer<sup>2</sup> verständlich, daß Fluoren, Naphtalin (sowie nach diesen Autoren auch Stilben und Anthracen) mit Chinon wie mit Chloranil auch erheblich tiefere Färbungen, jedoch noch keine isolierbaren Chinhydrone liefern; d. h. die Konzentration der gebildeten Chinhydrone ist so gering, daß sie nicht im festen Zustande abgeschieden werden. Hand in Hand damit geht der Umstand der Leichtigkeit der Aufnahme dieser Zustandsdiagramme, weil infolge der geringen Konzentration (oder vielleicht auch Bildungsgeschwindigkeit) dieser Chinhydrone die oben geschilderten Momente wegfallen, die die Aufnahme der einschlägigen Zustandsdiagramme erschweren.

Schwierigkeiten boten sich nur bezüglich des Systems Chinon—Anthracen. Hier konnte einmal nur in Einzelversuchen gearbeitet werden und zunächst im quasibinären System. Später gelang es uns auch, das reine binäre Zustandsdiagramm aufzunehmen. Aus beiden Versuchsreihen folgt die Existenz einer äquimolekularen Verbindung. Es muß also möglich sein, auf präparativem Weg ein Chinhydrone des Anthracens zu isolieren. Bei diesem sind also die benzoiden Restvalenzen wirksam, indem bei Anthracen, scheinbar infolge seines konstitutionellen Baues, Chinon gegenüber günstigere Bedingungen für deren Betätigung vorliegen als bei den übrigen Kohlenwasserstoffen.

## Experimenteller Teil.

### 1. Das System Chinon—Nitrobenzol.

Aus den in Tabelle I wiedergegebenen Versuchen ergibt sich die in Fig. 6 dargestellte Löslichkeitslinie von Chinon in Nitrobenzol, aus der, wie eingangs erwähnt, hervorgeht, daß Nitrobenzol Chinon gegenüber inert ist, indem im gesamten untersuchten Konzentrationsgebiet ein Bodenkörperwechsel nicht eintritt, Chinon also als ein-

<sup>1</sup> L. c.

<sup>2</sup> L. c.

ziger Bodenkörper im Konzentrationsgebiet von 0 bis 75% Nitrobenzol vorliegt.

Tabelle I.

Menge: Chinon 4·000 g. Zusatz von Nitrobenzol.

Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	0·0	3·5	10·1	13·4	16·4	19·6
Temp. der primären Krystallisation..	115·0	112·5	108·5	106·0	104·5	102·5
Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	24·4	28·7	34·5	39·3	43·5	47·5
Temp. der primären Krystallisation..	100·0	98·0	94·5	91·0	87·0	83·0
Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	50·2	52·5	55·5	58·5	60·1	61·8
Temp. der primären Krystallisation..	80·0	77·5	74·0	70·5	68·0	66·0
Gewichtsprozent Nitrobenzol.....	63·5	65·6	67·5	70·3	72·5	74·0
Temp. der primären Krystallisation..	64·0	60·5	56·0	52·0	47·0	43·0

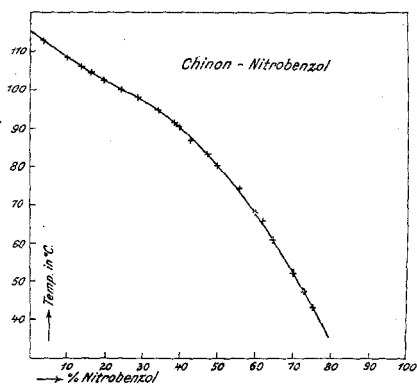


Fig. 6.

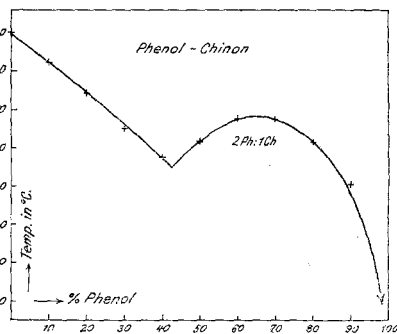


Fig. 7.

## 2. Das System *p*-Chinon—Phenol—Nitrobenzol.

Wie man aus den in Tabelle II wiedergegebenen und in Fig. 7 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen sieht, läuft (in Übereinstimmung unserer Ausführungen im einleitenden Teil) der Ast des quasibinären Systems Phenol—Chinon mit 1 *cm*<sup>2</sup> Nitrobenzol, der der primären Abscheidung des Phenochinons entspricht, durch ein Maximum bei rund 64% entsprechend der bekannten Zusammensetzung des Phenochinons mit 1 Mol Chinon auf 2 Mol Phenol, für die sich ein Gehalt von 63·5% Phenol berechnet.

Dieser Fall kann demnach als Illustration dienen für die Zuverlässigkeit und Exaktheit der oben geschilderten thermoanalytischen Methode, die also andererseits gegenüber der rein präparativen Methode den Vorteil einer gewissen Systematik besitzt.

Tabelle II.

Konst. Gehalt an Nitrobenzol. 1 *cm*<sup>3</sup> auf 1 *g* Chinon-Phenolgemisch.

Gewichtsprozent Phenol.....	0·	10	20	30	40	50
Temp. der primären Krystallisation ..	70·0	62·0	54·0	45·0	38·0	42·0
Gewichtsprozent Phenol.....	60	70	80	90	100	
Temp. der primären Krystallisation ..	48·0	48·0	41·0	30·5	unter — 11·0	

### 3. Das System Hydrochinon—Chinon.

Die Ergebnisse der Einzelversuche mit diesem System sind in der folgenden Tabelle III wiedergegeben.

Die ersten Versuche wurden mit Sitte mit dem quasibinären System mit 1 *cm*<sup>3</sup> Nitrobenzol auf 1 *g* binärer Mischung durchgeführt. Wie man aus der graphischen Darstellung in Fig. 8 (gestrichelte Kurve) sieht, entspricht das Maximum der Schmelzlinie nicht scharf der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung. Dies ist jedoch der Fall sowohl bei den Versuchen mit Dobotzky als mit Sutter, die sich zwanglos in eine, in Fig. 8, ausgezogene Kurve ordnen lassen. Diese Kurve liegt, sofern es sich um die Schmelzlinie des Chinhydrons handelt, in ihrer Gänze oberhalb, d. h. bei etwas höheren Temperaturen als die Sitte'sche Kurve. Dieser Unterschied erklärt sich daraus, daß eben Sitte, der hier die ersten Versuche anstellte, tunlichst sofort nach dem Aufschmelzen die Bestimmung durchgeführt hat, während sowohl Dobotzky als Sutter zwischen dem Aufschmelzen und der Bestimmung soviel Zeit verstreichen ließen, daß die Chinhydronbildung in der Schmelze in dem dem Gleichgewicht entsprechenden Betrage von statten gehen konnte.

Es geht also die Chinhydronbildung beim Zusammenschmelzen der Komponenten nicht momentan, sondern mit zeitlich noch nachweisbarer Geschwindigkeit von statten, ein Umstand, auf den wir bei den Versuchen mit dem reinen binären System Chinon—Hydrochinon noch zurückkommen werden.

Aus den bisher erörterten Versuchen mit dem quasibinären System folgt also die Existenz einer einzigen Verbindung, der äquimolekularen, für die sich ein Gehalt von 49·5% Chinon berechnet, indem außer den Schmelzlinien der Komponenten nur ein einziger, durch ein bei diesem Chinongehalt liegendes Maximum gehender dritter Ast des Zustandsdiagrammes vorliegt. In Übereinstimmung damit stehen die Krystallisationsversuche. Es schieden sich aus einer Schmelze des Verhältnisses

Chinon/Hydrochinon

75/25 primär bei 138° Krystalle mit 47·2% Chinon,

25/75 primär bei 129° Krystalle mit 48·4% Chinon

nach Versuchen mit Dobotzky, beziehungsweise





Chinon—Hydrochinon aufzunehmen. Wie die obere ausgezogene Kurve in Fig. 8 es zeigt, gelang dies in der Tat und die Ergebnisse sind grundsätzlich die gleichen wie im quasibinären System, die Existenz einer einzigen, der äquimolekularen Verbindung.

Außer den Schmelzlinien der Komponenten liegt ein durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung gehender Ast des Schmelzdiagrammes vor. Das Eutektikum der Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 22% Chinon und 150°, das der Verbindung mit Chinon bei 97% Chinon und 107°.

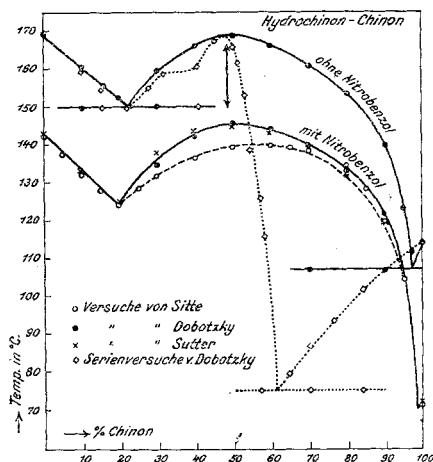


Fig. 8.

Interessant sind die Ergebnisse der nun anschließend unternommenen Versuche, das Zustandsdiagramm durch Serienversuche aufzunehmen, die in der folgenden Tabelle IV wiedergegeben erscheinen und in der Fig. 8 durch den punktierten Kurvenzug vereinigt sind.

Während auf der Seite der hydrochinonreichen Schmelzen, wo die Temperaturen des Einschmelzens der Komponente a priori höher sein müssen, bis auf einen Punkt sich die Temperaturen der primären Krystallisation an die des auf vorbesprochene Art gewonnenen Diagrammes anschmiegen, weichen die durch Serienversuche gewonnenen Ergebnisse auf der Seite der chinonreichen Schmelzen erheblich ab.

Man beobachtet eine instabile Schmelzlinie von reinem Chinon sowie ein instabiles Eutektikum bei 75° und 62% Chinon, von dem die Schmelzlinie einer neuen Krystallart auf den stabilen Schmelzpunkt des Chinhydrons rasch ansteigt.

Gleichzeitig erscheinen die erstarrten Schmelzen in diesem Gebiet weißlich, doch geht diese Färbung nach längerem Liegen, und zwar von einzelnen Zentren aus, in die bekannte grünlich-metallische Färbung des Chinhydrons über, welche die erstarrten

Schmelzen dieses Gebietes bei den vorbesprochenen Einzelversuchen a priori zeigten.

Tabelle IV.

## System Hydrochinon — Chinon.

a) Menge: Chinon 2·00 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Hydrochinon.....	0·0	3·38	15·61	23·38	30·08
Temp. der primären Krystallisation ...	114·5	111·5	102·0 <sup>1</sup>	94·0	87·0 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Hydrochinon.....	35·45	41·85	42·70	44·31	45·25
Temp. der primären Krystallisation ...	80·0	116·0 <sup>1</sup>	126·0 <sup>1</sup>	135·0	139·0
Gewichtsprozent Hydrochinon.....	47·64	50·25	54·25		
Temp. der primären Krystallisation ...	153·0	166·0	168·0		

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

b) Menge: Hydrochinon 2·00 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent Hydrochinon.....	100·0	90·5	84·4	77·42	72·22
Temp. der primären Krystallisation ...	169·0	160·0	155·5 <sup>1</sup>	150·0	155·0 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Hydrochinon.....	67·64	59·0	54·62	48·37	
Temp. der primären Krystallisation ...	159·0	161·0 <sup>1</sup>	168·0	162·0	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 150°

Diese Erscheinungsfolge möchten wir dahin deuten, daß eben die Geschwindigkeit der Chinhydronebildung in der Schmelze nicht so rasch erfolgt, daß sich sofort beim Zusammenschmelzen die dem Gleichgewicht entsprechende Menge bildet. Bei den Serienversuchen war die Menge des in der Schmelze gebildeten Chinhydrone zunächst in den Gebieten, in denen zum Aufschmelzen relativ niedrigere Temperaturen verwendet werden konnten, relativ klein, so daß eine instabile Schmelzkurve des Chinone und vielleicht auch das instabile Eutektikum mit Hydrochinon realisiert werden konnte. Bei den Einzelversuchen dagegen, wo nach dem Aufschmelzen und der Bestimmung jedenfalls genügende Zeit verfloßen war, haben sich scheinbar die wahren Gleichgewichte eingestellt.

## 4. Die Systeme von Chinon mit Brenzkatechin und Resorcin.

Beide Systeme wurden nur im quasibinären System mit einem konstanten Nitrobenzolgehalt von 1  $cm^3$  auf 1 g binärer Mischung mit Sitte untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen V und VI wiedergegeben und in den Figuren 9 und 10 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, durchläuft die Löslichkeitslinie des Chinhydrone im System mit Brenzkatechin ein Maximum bei der Zusammensetzung der Verbindung 2 Chinon-1 Brenzkatechin, für die sich ein Gehalt von 66·3% Chinon berechnet.

Mit Dobotzky angestellte Krystallisationsversuche im System Brenzkatechin—Chinon ergaben das folgende Resultat.

Ternäre Schmelzen des Verhältnisses Brenzkatechin—Chinon 10:90, die auf 1 g Mischung dieser beiden Stoffe 1 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol enthielten, scheiden primär Krystalle bei rund 82° ab, die 63·99% Chinon enthielten, also der Verbindung 2 Chinon-1 Brenzkatechin entsprechen, was mit dem *T. x*-Diagramm im besten Einklang steht.

Tabelle V.

System *p*-Chinon—Brenzkatechin.Konstanter Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	100	90·0	80·0	65	55	45
» Brenzkatechin .....	0	10·0	20·0	35	45	55
Temp. der primären Krystallisation ..	70	82	93	98	96	89
Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	30	20	15	10	0	
» Brenzkatechin.....	70	80	85	90	100	
Temp. der primären Krystallisation ..	62	44	29	35	65	

Tabelle VI.

System *p*-Chinon—Resorcin.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1 cm<sup>3</sup> auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	100	95	90	80	70	60
» Resorcin .....	0	5	10	20	30	40
Temp. der primären Krystallisation ...	70	64	84	96	101	101
Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon.....	50	40	30	20	10	0
» Resorcin .....	50	60	70	80	90	100
Temp. der primären Krystallisation ...	—1	—1	—1	—1	53	69·5

<sup>1</sup> Syrupöse Schmelzen, die auch durch Impfen nicht zu krystallinen Abscheidungen gebracht werden konnten.

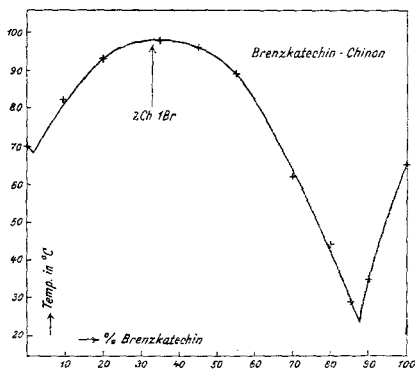


Fig. 9.

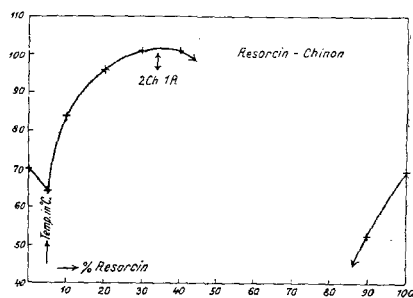


Fig. 10.

Daß die gefundene Zahl kleiner ist als die theoretische, ist verständlich und liegt in der Fehlergrenze, da die unvermeidlich

anhaftende Mutterlauge den Chinongehalt herabsetzt. Aus dem quasibinären Zustandsdiagramm ergibt sich also die Existenz der von K. H. Meyer, Ber. 42, 1153 (1909), beschriebenen äquimolaren Verbindung sowie der Chinonärmeren, von M. Siegmund, Mon. Chem. 29, 1087 (1908), beschriebenen der Zus. 1 Chinon 2. Brenzkatechin nicht.

Im quasibinären System Chinon—Resorcin mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung lassen sich infolge hoher Viskosität und der daraus folgenden geringen Krystallisationsgeschwindigkeit — eine Eigentümlichkeit der meisten Systeme mit Resorcin — die Temperaturen der primären Krystallisation im Gebiet von etwa 45 bis 85% Resorcin (auf Chinon gerechnet) nicht ermitteln.

Immerhin erweist der realisierbare Teil des in Fig. 10 dargestellten  $T, x$ -Diagrammes die Existenz eines Chinhydrons der Zusammensetzung von

2 Chinon . 1 Resorcin,

da die Löslichkeitskurve durch ein Maximum läuft, bei der Zusammensetzung einer solchen Verbindung, für die sich ein Chinongehalt von 66.3% berechnet. Mit diesem Resultat stehen die mit Dobotzky angestellten Krystallisationsversuche im besten Einklang. Denn eine ternäre Schmelze, in welcher das Verhältnis Chinon:Resorcin 90:10 betrug und die auf 1 g dieser beiden Stoffe 1  $cm^3$  Nitrobenzol enthielt, schied bei 82° die ersten Krystalle ab. (Primäre Krystallisation nach Sitte 84°.) Die Krystalle enthielten 64.2% Chinon. Das Vorliegen eines Gebietes, in dem keine Krystallisation eintritt, deutet auf Krystallisation einer neuen Krystallart. Als solche dürfte das von Nietzki, Ann. 215, 176 (1882), beschriebene äquimolaren Chinhydron in Betracht kommen.

### 5. Das System Chinon—Pyrogallol.

Das Zustandsdiagramm des reinen binären Systems aufzunehmen, gelang uns trotz vorsichtigstem Arbeiten nicht.

Das quasibinäre System mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung wurde sowohl mit Sitte als mit Sutter untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle VII wiedergegeben und in Fig. 11 zur graphischen Darstellung gebracht.

Beide Bearbeiter haben die Schmelzen vor der Bestimmung längere Zeit auf höherer Temperatur gehalten. Nur so erhält man übersichtliche Versuchsergebnisse. Beide Versuchsreihen zeigen übereinstimmend, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten — die von Chinon erstreckt sich über ein minimales Konzentrationsgebiet — ein, primärer Ausscheidung eines Chinhydrons entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vorliegt, der durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der Verbindung

3 Chinon . 1 Pyrogallol

geht, für die sich ein Gehalt von rund 27% Pyrogallol und 73% Chinon berechnet.

Während bei den Versuchen mit Sitte in der Nähe des Maximums das Gleichgewicht nicht erreicht war, indem infolge größeren Dissoziationsgrades des Chinhydrons die primären Erstarungspunkte etwas tiefer liegen, dürfte bei den Versuchen mit Sutter auch in diesem Konzentrationsgebiet das Gleichgewicht erreicht worden sein, indem die Temperaturen der primären Krystallisation bei wiederholten Versuchen sich nicht mehr änderten.

Tabelle VII.

## System Chinon—Pyrogallol.

Konstanter Gehalt von 1  $\text{cm}^3$  Nitrobenzol auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent		Temperatur der primären Krystallisation	
Chinon	Pyrogallol	Versuche mit Sutter	Versuche mit Sitte
100	0	72	71
95	5	—	91
90	10	105	102
85	15	—	109
80	20	116	—
75	25	—	112
70	30	115	111
65	35	—	110
60	40	102·5	105
50	50	86	88
45	55	—	76
40	60	70	72
30	70	54	56
20	80	39	41
15	85	—	44
10	90	62	59·5
0	100	82	82·5

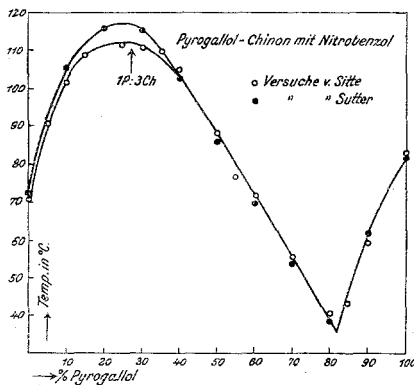


Fig. 11.

Bei diesen Versuchen war die Schmelze zweimal auf 130° und dreimal auf 150° erhitzt worden. Auch die Bildung dieses Chinhydrons erfolgt beim Zusammenschmelzen der Komponenten

nicht sofort, sondern in zeitlicher Reaktion. Dies deutet schon einmal der Unterschied der Versuche mit Sitte und Sutter an; noch schärfer kommt dies zum Ausdruck aus Versuchen mit Dobotzky, der versucht hat, die Temperaturen der primären Krystallisation sofort nach dem Aufschmelzen zu ermitteln.

Bei diesen Versuchen, auf deren gesonderte Wiedergabe verzichtet werden soll, da die Zeitdauer und Temperatur des Schmelzens nicht vergleichbar waren, erhält man infolge der zeitlichen Bildung des Chinhydrons unklare, nicht in einem Kurvenzug vereinbare Resultate. Sie sind aber von einigem Interesse wegen der Ergebnisse der damals angeschlossenen Krystallisationsversuche.

Eine ternäre Mischung von 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf eine binäre Mischung des Verhältnisses Chinon=Pyrogallol = 90/10 ergab in zwei Versuchen eine primäre Abscheidung von Krystallen von 45·9, beziehungsweise 45 $\frac{0}{10}$  Chinon, was der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entsprach, für die sich ein Gehalt von 46·2 $\frac{0}{10}$  Chinon berechnet. Desgleichen ergab eine äquimolekulare Schmelze von Chinon und Pyrogallol mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung bei 90° die primäre Abscheidung von Krystallen mit 45·9 $\frac{0}{10}$  Chinon.

Wir dürfen also vermuten, daß die Bildung des Chinhydrons mit 3 Mol Chinon auf 1 Pyrogallol, wie sie sich aus dem quasi-binären  $T, x$ -Diagramm bei Einstellung des schließlichen Gleichgewichtes ergibt, stufenweise in zeitlicher Reaktion erfolgt, deren erste Stufe die äquimolekulare Verbindung ist.

Daß aber auch die Bildungsgeschwindigkeit der äquimolekularen Verbindung nicht erheblich ist, zeigt der Umstand, daß bei Wiederholung des Krystallisationsversuches mit der Schmelze, die in bezug auf Chinon und Pyrogallol äquimolar war, bei besonders vorsichtigem Aufschmelzen die primäre Krystallisation einmal um 10° tiefer erfolgte, zum zweiten die primär abgeschiedenen Krystalle 0 $\frac{0}{10}$  Chinon enthielten, also reines Pyrogallol darstellten.

Bei diesem Versuch hatte sich demnach noch nicht genügend vom zweiterwähnten Chinhydrone gebildet, als daß es sich primär aus der Schmelze ausgeschieden hätte.

Die Annahme der Bildung eines äquimolekularen Chinhydrone als Zwischenprodukt bei der zeitlichen Bildung des Chinhydrone mit 3 Chinonen auf 1 Pyrogallol erscheint deshalb nicht verwunderlich, weil wir eine analoge Erscheinungsfolge bei den Systemen der Naphtole mit Chinon schrittweise verfolgen konnten. In diesen Fällen erscheinen die äußeren Bedingungen günstiger, während beim System Pyrogallol—Chinon, wie bereits oben erwähnt, die  $T, x$ -Kurven in einiger Entfernung vom Gleichgewicht in den Schmelzen zu ganz unübersichtlichen Resultaten führten.

## 6. Die Systeme der beiden Naphtole mit Chinon.

Das System  $\beta$ -Naphtol—Chinon ließ sich nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln untersuchen, da, wie wir im folgenden sehen werden, die Bildung des Chinhydrons stufenweise in zeitlich verlaufender Reaktion erfolgt. Wenn man die Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelzen nicht sehr sorgfältig unter vergleichbaren Bedingungen durchführt, so kommt man zu unklaren unübersichtlichen Resultaten. Nach Erkenntnis dieses oberwähnten Umstandes gelang es uns, die Schmelzlinie dieses Systems für zwei Grenzzustände einen Anfangszustand des vorsichtigsten Aufschmelzens und für einen Endzustand einer ziemlich vollständig verlaufenden Reaktion festzustellen, und zwar sowohl für das quasibinäre System mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung, als für das reine binäre System.

Die Versuchsergebnisse, die zunächst mit Sitte, vornehmlich aber mit Sutter durchgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle VIII wiedergegeben und in Fig. 12 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, zeigen sämtliche Kurven, außer den Schmelzlinien der Komponenten, Äste des Zustandsdiagrammes, die der primären Abscheidung eines Chinhydrons entsprechen und durch ein Maximum gehen. Dieses Maximum entspricht sowohl beim quasibinären als beim binären System für die Grenzkurve des vorsichtigen Aufschmelzens der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von rund 57% Naphtol, beziehungsweise 43% Chinon berechnet.

Daß diese Verbindung unter den gegebenen Bedingungen im Schmelzfluß dissoziiert sein muß, ersieht man aus der Abflachung des Maximums dieser besprochenen Kurven. Wenn das Aufschmelzen besonders vorsichtig, rasch und bei tunlichst tiefen Temperaturen erfolgt, wird die Dissoziation der in zeitlicher Reaktion in den Schmelzen sich bildenden Verbindung eine größere sein.

Diesen Bedingungen scheinen die ersten Versuche über das quasibinäre System mit Sitte zu entsprechen, nach denen die Schmelzlinie des äquimolaren Chinhydrons durchaus eine tiefere Temperaturlage aufweist, als nach den Sutter'schen Versuchen und infolge erheblicherer Dissoziation im Schmelzfluß nahezu horizontal verläuft. Erhitzt man die Schmelzen längere Zeit vor der Bestimmung auf höhere Temperaturen, erhält man sowohl im binären, als im quasibinären System einen anderen Verlauf der Schmelzlinie des Chinhydrons, wie die in Fig. 12 gestrichelt gezeichneten Kurven es zeigen.

Diese Schmelzlinien entsprechen jeweils höheren Temperaturen und gehen durch ein Maximum, welches nunmehr bei rund 40% Naphtol und 60% Chinon liegt, also der Zusammensetzung einer Verbindung von

1 Naphtol . 2 Chinon

entspricht, für die sich ein Chinongehalt von 60%, beziehungsweise ein Naphtolgehalt von 40% berechnet.

Tabelle VIII.

System Chinon— $\beta$ -Naphtol.

1. Versuche mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichtsprozent $\beta$ -Naphtol	a) Versuche mit Sutter		b) Versuche mit Sitte
	Temperatur der primären Krystallisation		
	sofort beim Aufschmelzen	bei längerer Erhitzung	sofort beim Aufschmelzen
0·0	72	—	71
10	67	67	66
20	60	85	59
30	53	95	52
40	45	99·5	45
50	50	95	45
60	52	85	45
70	48	70	44·5
80	47·5	47·5	44
90	61·5	—	60
100	70	—	69

2. Versuche ohne Nitrobenzol mit Sutter.

Gewichtsprozent $\beta$ -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation	
	sofort beim Aufschmelzen	bei längerer Erhitzung
0·0	116	—
10	110	110
20	102	125
30	93	132
40	81	135
50	84·5	132
60	85	120·5
70	80	102·5
75	75	—
80	95	—
90	111	—
100	122	—

Diese Erscheinungsfolge können wir also so deuten, daß das Chinhydron des  $\beta$ -Naphtols, das also bei voller Valenzbetätigung der Verbindung 1 Naphtol—2 Chinon entspricht, sich zeitlich langsam aus den Schmelzen bildet, und zwar in stufenweiser Reaktion, indem sich als Zwischenkörper das äquimolekulare Chinhydron bildet, welches vom gleichen Schmelzpunkt mit 85° von K. Meyer



(Ber. 42, 1149, 1909) beschrieben wurde, während die Chinon ärmere, von diesem Autor beschriebene Verbindung: 1 Chinon 2  $\beta$ -Naphthol, aus unserem Zustandsdiagramm sich nicht anzeigt.

Die Richtigkeit dieser Erscheinungsfolge konnten wir im übrigen auch durch Krystallisationsversuche mit Schmelzen des quasibinären Systems erhärten.

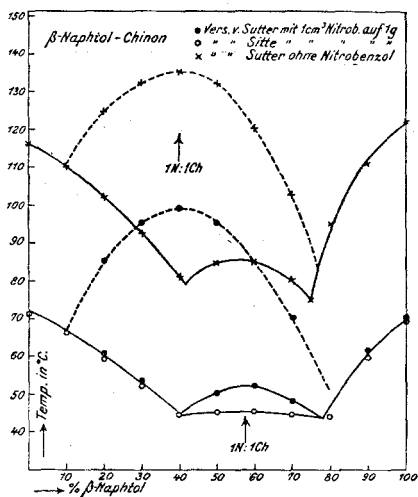


Fig. 12.

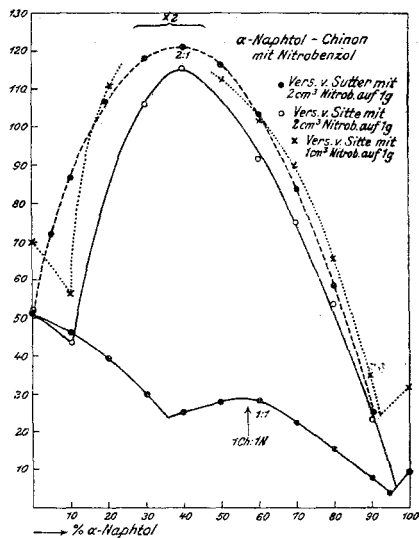


Fig. 13.

Bei vorsichtigem Aufschmelzen einer ternären Mischung von 1  $\text{cm}^3$  Nitrobenzol und einer Mischung von Chinon und  $\beta$ -Naphthol des Verhältnisses von 60%  $\beta$ -Naphthol/40% Chinon, also unter Bedingungen, bei denen die ausgezogene Kurve in Fig. 12 erhalten wurde, wie sie die Existenz einer äquimolekularen Verbindung ergibt, schieden sich bei 50° Krystalle mit einem Chinongehalt von 40·8% Chinon ab, während sich für die äquimolekulare Verbindung ein solcher von 42·8% berechnet. Hingegen schied eine Schmelze von 1  $\text{cm}^3$  Nitrobenzol mit einem Chinon— $\beta$ -Naphtholgemisch des Verhältnisses 60  $\beta$ -Naphthol/40 Chinon nach längerem Erwärmen der Schmelze auf höhere Temperaturen, also unter Bedingungen, unter denen die gestrichelte, die Verbindung 1 Naphthol . 2 Chinon anzeigende Kurve der Fig. 12 erhalten wurde, bei 95° Krystalle eines Chinongehaltes von 55% ab, während sich für die obige Verbindung ein solcher von 60% berechnet. Dies erhärtet wohl die Zusammensetzung einer solchen Verbindung, wenn man bedenkt, daß der Fehlbetrag auf den theoretischen Wert, abgesehen vom anhaftenden Nitrobenzolgehalt, auch auf die nebenher immer verlaufende sekundäre Reaktion, die zu Verschmierungserscheinungen führt, zurückzuführen ist.

Viel schwieriger noch waren die Untersuchungen des Systems  $\alpha$ -Naphthol—Chinon durchzuführen, da die öfter erwähnte sekundäre, zu Verschmierungserscheinungen führende Reaktion hier viel stärker ins Gewicht fällt.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle IX wiedergegeben und in Fig. 13 zur graphischen Darstellung gebracht. Die Schmelzlinie des reinen binären Systems ließ sich trotz aller Bemühungen nicht aufnehmen.

Tabelle IX.  
System Chinon— $\alpha$ -Naphthol.

Konstanter Gehalt von  $2\text{ cm}^3$  Nitrobenzol auf  $1\text{ g}$  Mischung.

Gewichts- prozent $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation in $^{\circ}\text{C}$ .			
	Versuche mit Sutter		Versuche mit Sitte	
	Versuche sofort nach Aufschmelzen	Versuche bei längerem Erhitzen der Schmelze	mit $2\text{ cm}^3$ Nitrobenzol auf $1\text{ g}$ Mischung	mit $1\text{ cm}^3$ Nitrobenzol auf $1\text{ g}$ Mischung
0	51	51	52	71
5	—	72·5	—	—
10	46	86·5	44	57·4
20	39	106·5	106	111·5
30	30	118	107	— <sup>1</sup>
40	25	121	115	— <sup>1</sup>
50	28	116	107	113
60	28	103·5	92	104
70	22	84	76	89
80	15	58	54	66
90	8	25	24	35
95	4	—	—	—
100	9	—	—	32

<sup>1</sup> In diesem Intervall tritt weitgehende Reaktion unter Verkohlungserscheinungen auf.

Auch die Versuche, die zunächst mit Sitte im quasibinären System mit  $1\text{ cm}^3$  Nitrobenzol auf  $1\text{ g}$  Chinon Mischung Chinon— $\alpha$ -Naphthol angestellt wurden und in Fig. 13 durch den punktierten Kurvenzug gekennzeichnet sind, gestatteten nicht, ein vollständiges  $T, x$ -Diagramm aufzunehmen. Die Kurve zeigte wohl die Existenz eines Chinhydrons von der vermutlichen Zusammensetzung

2 Chinon . 1  $\alpha$ -Naphthol

an, jedoch war eine Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation im Intervall zwischen 20 bis 50%  $\alpha$ -Naphthol infolge der oberwähnten, stark in Erscheinung tretenden sekundären Reaktion, die zu Verkohlungserscheinungen in der Schmelze führte, unmöglich.

Übersichtliche und vollständige Resultate waren erst zu erhalten bei weiterer Verdünnung mit Nitrobenzol, und zwar mit dem quasibinären System mit  $2\text{ cm}^3$  Nitrobenzol auf  $1\text{ g}$  binärer Mischung Chinon— $\alpha$ -Naphthol.

Mit diesem System ergaben die Versuche mit Sutter wieder zwei Grenzkurven, für sofortige Bestimmung nach vorsichtigstem Aufschmelzen und für Bestimmung nach Erwärmung der Schmelzen auf höhere Temperaturen durch gleiche Zeiten.

Während erstere Kurve einen durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, d. i. bei 57%  $\alpha$ -Naphthol gehenden Verlauf zeigt, läuft letztere, durchgängig höheren Temperaturen entsprechend, durch ein Maximum bei 40% Naphthol, deutet demnach wieder auf die Existenz einer Verbindung von

2 Chinon . 1 Naphthol.

Wie im System  $\alpha$ -Naphthol—Chinon dürfen wir demnach sagen, daß die Bildung des Chinhydrons letzterwähnter Zusammensetzung in zeitlich meßbar verlaufender Reaktion von statten geht, indem sich als Zwischenprodukt primär das äquimolare Chinhydron bildet, welches von K. H. Meyer (Ber. 42, 1149 [1909]) vom Schmelzpunkt 100° beschrieben wurde, während die chinonärmere Verbindung 1.Chinon.2  $\alpha$ -Naphthol, die Jackson und Oenslager (Am. Chem. Soc. 18, 1 [1896]) beschrieben haben aus unserem Zustandsdiagramm sich nicht zu erkennen gibt.

Die Kurve der Sitte'schen Versuche, die als erste Vorversuche aufzufassen sind, liegt in ihrer Gänze etwas unter der Sutter'schen Grenzkurve, die nach längerem Erwärmen der Schmelzen auf höhere Temperaturen erhalten wurde, und zeigt wie diese ein Maximum bei einer der Verbindung 2 Chinon.1  $\alpha$ -Naphthol entsprechend zusammengesetzten Schmelze. Diese Versuche wurden demnach unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt, bei denen wohl die oberwähnte Verbindung sich in solchen Beträgen gebildet hat, daß sie zur primären Abscheidung aus den Schmelzen kommt, jedoch die von Sutter erreichten Konzentrationsbeträge der Verbindung nicht erreicht wurden.

Auch hier haben wir versucht, die Existenz der beiden verschiedenen zusammengesetzten Chinhydronen durch Krystallisationsversuche und nachfolgender Analyse zu erhärten. Dies gelang uns nur in qualitativer Hinsicht, indem hier die Fehlerquellen für die quantitative Analyse infolge der vorerwähnten sekundären Reaktion noch erheblichere waren. Dies konnte während des Ganges der Analyse der primär abgeschiedenen Krystalle direkt ersehen werden. Denn die primär abgeschiedenen Krystalle lösten sich in Alkohol nicht vollkommen auf, sondern hinterließen Anteile eines unlöslichen Rückstandes, dessen Herkunft wir der oberwähnten sekundären Reaktion zuschreiben möchten.

Die primär sofort nach dem Erschmelzen aus einer quasi-binären Mischung von 2  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1  $g$  einer Mischung des Verhältnisses Naphthol zu Chinon von 60/40 sich bei 28° abscheidenden Krystalle enthielten 34.5% Chinon, während sich für die äquimolekulare Mischung ein Gehalt von 42.8% Chinon berechnet. Andererseits enthielten Krystalle, die sich aus einer Schmelze von 2  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1  $g$  binärer Mischung von  $\alpha$ -Naphthol und Chinon des Verhältnisses 40:60 nach längerem Erwärmen derselben auf höhere Temperaturen bei zirka 120° abscheiden, 52.4% Chinon, während sich für die Verbindung 2 Chinon.1  $\alpha$ -Naphthol ein Chinon-

gehalt von 60% berechnet. Wenn auch hier die prozentuellen Abweichungen von den Werten aus oberwähnten Gründen erheblich sind, so können diese Versuche gleichwohl mit die Verschiedenheit der beiden oberwähnten Chinhydrone, die im übrigen auch direkt dem Auge kenntlich ist, erweisen.

## 7. Die Systeme von Mono- und Polynitrophenolen mit *p*-Chinon.

Diese Systeme wurden ausschließlich im quasibinären System mit Zusatz von 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung mit H. Strzelba untersucht.

Wie man aus den in den folgenden Tabellen X bis XIII wiedergegebenen und in den Figuren 14 bis 17 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersieht, bestehen in den quasibinären Systemen von Chinon mit *o*- und *m*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure die *T*, *x*-Diagramme ausschließlich aus den beiden Löslichkeitskurven der Komponenten, die Bildung von Chinhydronen tritt hier — zumindest bei den gewählten Versuchsbedingungen — nicht ein.

Tabelle X.

System *p*-Chinon—*o*-Nitrophenol.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1  $cm^3$  auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol . . . . .	0·0	10	20	30	40	50	60
Temp. der primären Krystallisation..	70	66	60	51·5	43·5	35·5	25·5
Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol . . . . .	70	80	82·5	85	90	95	100
Temp. der primären Krystallisation..	14	0	1·0	2·5	6·5	12	22

Tabelle XI.

System *p*-Chinon—*m*-Nitrophenol.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1  $cm^3$  auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol . . . . .	0·0	10	20	30	35	45	50
Temp. der primären Krystallisation..	70	64	56	45	41	31	22·5
Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol . . . . .	55	60	75	85	88	95	100
Temp. der primären Krystallisation..	15	12	29·5	40·5	43	49·5	53

Tabelle XII.

System *p*-Chinon—1, 2, 4-Dinitrophenol.Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1  $cm^3$  auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	100	90	80	70	60	50
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	70	66	61	54	46	38
Gewichtsprozent Chinon . . . . .	40	30	20	10	0	
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	41	47·5	53	57·5	62	

Tabelle XIII.

System *p*-Chinon mit Pikrinsäure.

Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1  $cm^3$  auf 1  $g$  Mischung.

Gewichtsprozent Pikrinsäure .....	0·0	5	10	15	25	30	40
Temp. der primären Krystallisation..	70	67·5	66	65	62	58	51
Gewichtsprozent Pikrinsäure .....	50	60	70	80	90	100	
Temp. der primären Krystallisation..	38	26·5	16	33	44	55	

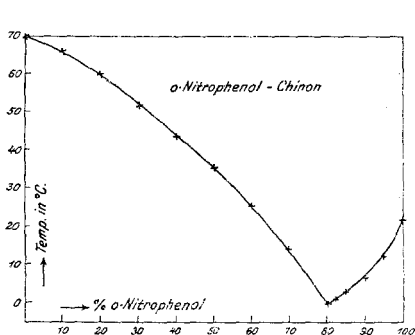


Fig. 14.

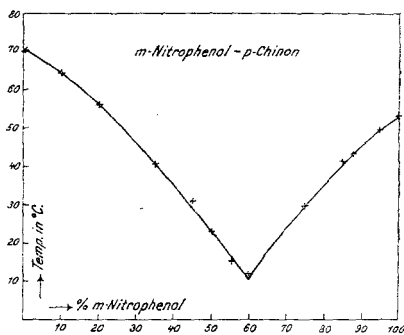


Fig. 15.

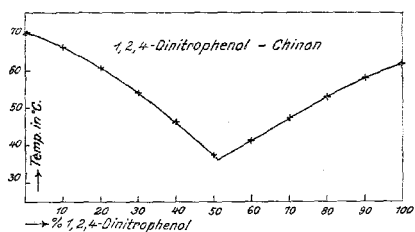


Fig. 16.

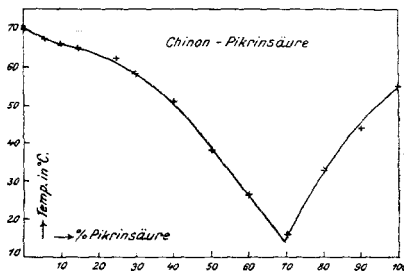


Fig. 17.

Hingegen besteht das  $T, x$ -Diagramm des quasibinären Systems von *p*-Nitrophenol—Chinon, das sowohl mit Sutter als mit Strzelba (mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1  $g$  Mischung) mit übereinstimmenden Resultaten untersucht wurde, wie die in der folgenden Tabelle XIV wiedergegebenen und in Fig. 18 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten aus einem dritten Ast. Dieser geht durch ein flaches, einer äquimolekularen Verbindung von *p*-Nitrophenol und Chinon mit einem Chinongehalt von 43·8% entsprechendes Maximum. Die Analyse der Krystalle, die sich aus einer Mischung von 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1  $g$  einer Mischung von Chinon und *p*-Nitrophenol des Verhältnisses 40 : 60

ausscheiden und einen Chinongehalt von 43·9% aufwiesen, bestätigte die Existenz der äquimolekularen Verbindung.

In diesem System konnte keine Abhängigkeit der Temperaturen der primären Krystallisation von der Zeitdauer und den Temperaturen der Erhitzung festgestellt werden, d. h. bereits beim vorsichtigen Aufschmelzen bildet sich das Chinhydron in den dem wahren Gleichgewicht entsprechenden Beträgen. Auch eine sekundäre Reaktion wurde nicht beobachtet, womit die vorzügliche Übereinstimmung der Analysenresultate mit den berechneten Werten in Erscheinung tritt.

Tabelle XIV.

**System Chinon—*p*-Nitrophenol.**Konstanter Zusatz von Nitrobenzol 1  $cm^3$  auf 1 g Gemisch.

Gewichtsprozent Chinon	Temperatur der primären Krystallisation	
	Versuche mit Sutter	Versuche mit Sitte
100	72	71
90	65	65
85	—	61
80	56	57
70	46·5	48
60	36	37
55	—	30
52	28	—
50	29	28
45	29·5	28
40	29·5	27·5
35	28	27·5
30	27	27
25	—	35
20	42	43
15	—	49·5
10	55	55
5	—	59
0	64	64

**8. Das System Chinon—Triphenylcarbinol.**

Aus den mit Sutter mit dem binären System dieser beiden Stoffe, wie mit dem quasibinären System derselben mit 1  $cm^3$ , beziehungsweise auch 0·5  $cm^3$  Nitrobenzol durchgeführten Versuchen, die in der folgenden Tabelle XV wiedergegeben und in Fig. 19 zur graphischen Darstellung gebracht sind, sieht man, daß die beiden Stoffe keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum, und zwar bei 93° und 61% Triphenylcarbinol liefern. Mit steigendem Nitrobenzolgehalt ändert sich die Zusammensetzung des Eutektikums nach der Seite der chinonreichen Mischungen. Dasselbe liegt bei einem Gehalt von 0·5  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung von Chinon und Triphenylcarbinol bei 47% Triphenylcarbinol und 61°, von

1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung von Chinon und Triphenylcarbinol bei 43  $\frac{0}{100}$  Triphenylcarbinol und 48°.

Tabelle XV.  
System Chinon—Triphenylcarbinol.

Gewichtsprozent Chinon	Temperatur der primären Krystallisation		
	a) mit 1 $cm^3$ Nitrobenzol auf 1 g Mischung	b) mit 0.6 $cm^3$ Nitrobenzol auf 1 g Misch.	c) ohne Nitrobenzol
100	72	91	116
90	67.5	—	113.5
85	—	82	—
80	62	—	110
70	57	73	106
60	50	—	102
58	48	—	—
55	—	62	—
50	55	—	98
40	62.8	75	—
39	—	—	93
35	—	—	100
30	68	—	110
25	—	90	—
20	75	—	128
10	87	104	145
0	91	112.5	161

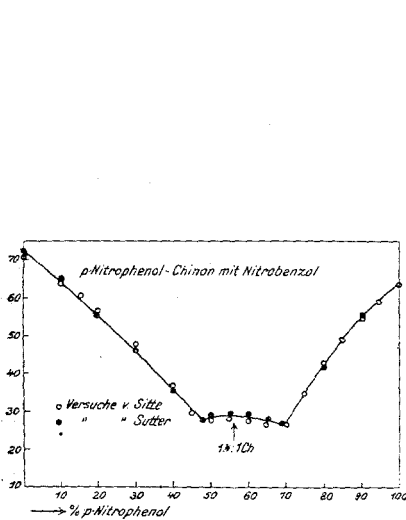


Fig. 18.

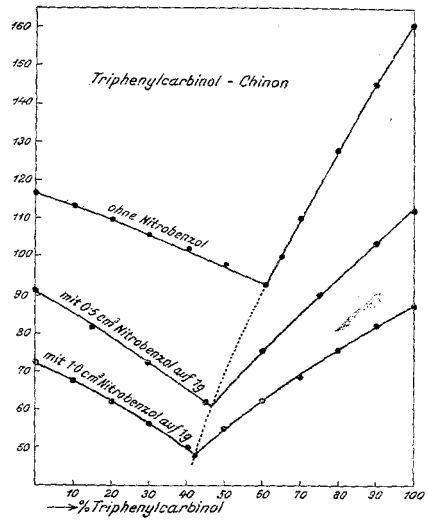


Fig. 19.

In Übereinstimmung mit diesem Resultat steht die Tatsache, daß die aus einer Mischung von 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf eine binäre

Mischung des Verhältnisses Chinon/Triphenylcarbinol von 70:30 sich bei 56° primär ausscheidenden Krystalle 99·6% Chinon enthielten, sich also als reines Chinon erwiesen, während die sich aus einer Mischung von 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g einer Mischung des Verhältnisses von Chinon—Triphenylcarbinol von 30:70 primär bei 68·5 sich ausscheidenden Krystalle 0% Chinon enthielten, sich also als reines Triphenylcarbinol erwiesen.

Eine Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation von der Zeitdauer und der Temperatur der Erwärmung der Schmelze wurde nicht beobachtet, so daß man schließen darf, daß auch in zeitlich meßbarer Dauer eine Verbindung beider Komponenten sich nicht bildet.

### 9. Das System *p*-Toluidin — Chinon.

Das  $T, x$ -Diagramm dieses Systems ließ sich nur im quasi-binären System mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung der beiden Stoffe aufnehmen.

Aber auch hier stieß die Ermittlung eines übersichtlichen  $T, x$ -Diagrammes insofern auf große Schwierigkeiten, weil die zeitlich erfolgende Bildung des Chinhydrons eine genaue Einhaltung der vergleichbaren Bedingungen der Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der einzelnen Schmelzen erforderte. Erst nachdem diese Verhältnisse erkannt waren, gelang es uns, an Stelle des Wirrsales der Punkte primärer Krystallisation definierte  $T, x$ -Kurven festzulegen. Wenn man sofort nach dem Zusammenbringen der Komponenten nach ungemein vorsichtigem Zusammenschmelzen die Bestimmung der primären Krystallisation durchführt, erhält man als  $T, x$ -Diagramm bloß die Schmelzlinien der Komponenten, die sich in einem Eutektikum schneiden, wie die ausgezogene Kurve in Fig. 20 auf Grund der in folgender Tabelle XVI wiedergegebenen Versuchsergebnisse zeigt.

Läßt man die Schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit stehen, steigen zunächst in Mischungen mittleren Verhältnisses von Chinon und *p*-Toluidin die Temperaturen primärer Krystallisation an, so daß man einen dritten, in Fig. 20 gestrichelt gezeichneten Ast des  $T, x$ -Diagrammes erhält, der also primärer Abscheidung eines äquimolaren Chinhydrons entspricht, da diese Kurve durch ein Maximum bei einer einer solchen Verbindung mit 50·3% Chinon entsprechenden zusammengesetzten Schmelze läuft.

Bei steigender Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung der primären Krystallisation steigen die entsprechenden Temperaturen stetig an und konnten wir unter genauer Einhaltung vergleichbarer Bedingungen so die obere gestrichelte Kurve realisieren, die gleichfalls durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung läuft; d. h. in zeitlich verfolgbare Reaktion bildet sich das äquimolekulare Chinhydrin in der Schmelze in immer größerem Konzentrations-



betrag, ohne im Gegensatze zu den Beobachtungen bei den Chinhydronen der beiden Naphtole, seine Zusammensetzung zu ändern.

Wohl scheint eine sekundäre, weitergehende Reaktion hier zu erfolgen, die beim Erhitzen der Schmelzen auf 110 bis 120° mit solcher Geschwindigkeit verläuft, daß infolge der freiwerdenden Wärme die Temperatur der Schmelze emporschnellt.

Tabelle XVI.

System Chinon—*p*-Toluidin.Versuche mit 1 *cm*<sup>3</sup> Nitrobenzol auf 1 *g* Mischung.

Gewichtsprozent Chinon	Temperatur der primären Krystallisation			<i>a)</i> maximaler Anstieg der Temperatur infolge chemischer Reaktion
	<i>a)</i> sofort nach dem Auf- schmelzen	<i>b)</i> nach einiger Zeit Stehen- lassen der Schmelze	<i>c)</i> nach längerem Erwärmen der Schmelze	
100	72	—	—	—
90	68	—	—	—
80	62	—	—	—
70	50	—	110	145
60	38·5	38·5	117	163
50	27	45	119	169
40	13·5	40	115	165
30	0	28	105	157
20	— 4	—	90	142
10	+ 3·5	—	68	115
0	7	—	—	—

Vereinigt man diese maximalen Temperaturanstiege bei den verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen zu einer Kurve, wie sie in Fig. 20 durch  $\circ$  eingetragen und durch eine punktierte Kurve vereinigt sind, so sieht man, daß auch diese Kurve der adiabatischen Reaktion durch ein Maximum der Zusammensetzung des äquimolekularen Chinhydrons geht, d. h. es ist das Chinhydron selbst, das einer sekundären weitergehenden Reaktion unterliegt, die zu einer mehr oder minder vollkommenen Verharzung der Schmelze führt.

10. Das System Chinon— $\alpha$ -Naphtylamin.

Von diesem System ließen sich sowohl die binären, als die quasibinären *T, x*-Diagramme mit 1 *cm*<sup>3</sup> Nitrobenzol aufnehmen. Man erhält für jede der beiden Versuchsreihen eine Kurvenschar, deren Kurven mit steigender Dauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung der Temperaturen primärer Krystallisation im mittleren Mischungsgebiet jeweils höhere Temperaturlagen aufweisen (siehe Fig. 21).

Allen Kurven ist gemeinsam, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Chinongehalt von rund 43% berechnet, gehender dritter Ast des  $T, x$ -Diagrammes vorliegt. Es bildet sich also in zeitlich verfolgbare Reaktion das äquimolekulare Chinhydron, ohne daß es hierbei eine Änderung in seiner Zusammensetzung erfährt, wie das bei den Chinhydronen

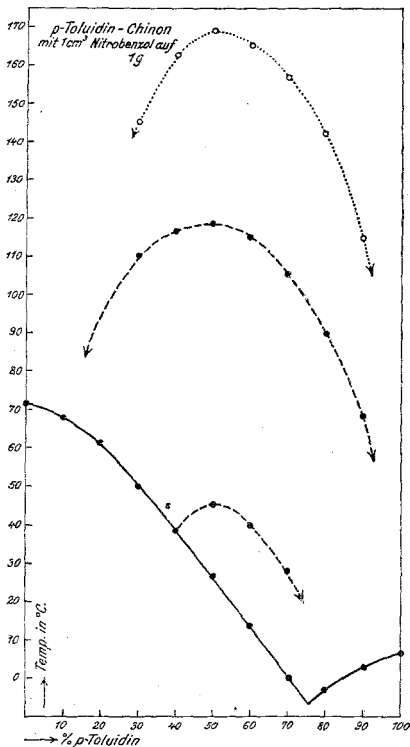


Fig. 20.

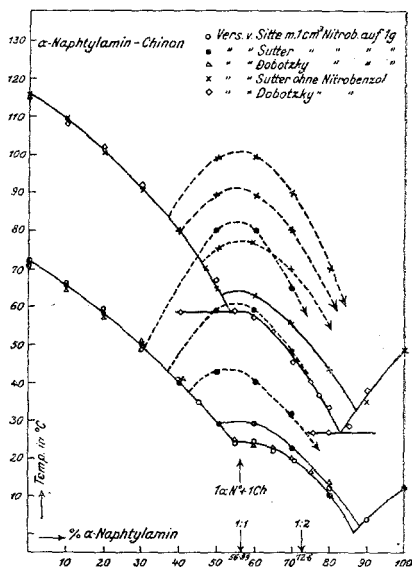


Fig. 21.

der Naphtole beobachtet wurde. Andererseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung dieser Verbindung so groß, daß es uns selbst beim vorsichtigsten Arbeiten nicht gelang, ein  $T, x$ -Diagramm zu realisieren, das bloß aus den Schmelzlinien der Komponenten bestand, wie es z. B. beim System  $\beta$ -Naphtylamin—Chinon leicht gelang, wie wir im folgenden sehen werden.

Die vorbesprochenen  $T, x$ -Diagramme sind mit den verschiedensten Beobachtern aufgenommen worden. Ihre Versuche sind in der folgenden Tabelle XVII zusammenfassend wiedergegeben und in Fig. 21 zur graphischen Darstellung gebracht.

Die Versuche mit Sitte und Dobotzky mit dem binären System wurden unter vorsichtigstem Aufschmelzen und sofortiger Bestimmung der Temperaturen der primären Krystallisation durch-

geführt. Sie stimmen untereinander gut überein, entsprechen demgemäß jeweils den tiefsten Temperaturen, also dem geringsten Konzentrationsbetrage des gebildeten Chinhydrons.

Die Wiederholungen dieser Versuche mit Sutter führten bereits zu etwas höher gelegenen Kurven, sofern es sich um primäre Abscheidung des Chinhydrons handelt, d. h. unter den von Sutter eingehaltenen Bedingungen war die Konzentration des gebildeten Chinhydrons bereits eine größere.

Alle bisher besprochenen vier Kurvenzüge sind in Fig. 21 ausgezogen. Im weiteren hat dann Sutter durch steigende Zeitdauer, beziehungsweise Temperatur der Erhitzung der Schmelzen vor der Bestimmung, die jeweils für die verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen gleichmäßig gewählt waren, sowohl für das binäre als das quasibinäre System, eine Reihe je drei weiterer Kurven primärer Krystallisation ermittelt, die in Fig. 21 gestrichelt eingezeichnet sind und die mit steigender Erhitzungsdauer, beziehungsweise Temperatur eine höhere Temperaturlage aufweisen, entsprechend dem Umstand, daß sich hierbei in steigendem Konzentrationsbetrage das äquimolekulare Chinhydron gebildet hat.

Tabelle XVII.

System *p*-Chinon —  $\alpha$ -Naphtylamin.

1. Versuche bei Zusatz von 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g Mischung.

Gewichts- prozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation					
	Versuche mit Sutter				Versuche mit Dobotzky	Versuche mit Sitte
	a)	b)	c)	d)		
	sofort nach dem Auf- schmel- zen	bei steigender Zeitdauer und Temperatur der Er- wärmung der Schmelze			sofort nach dem Aufschmelzen	
100	72	—	—	—	71	71
90	66	—	—	—	65	66
80	58·5	—	—	—	58	59
70	50	—	—	—	51	50
60	40	—	—	—	42	42
55	—	—	—	—	35	35
50	30	43	59	80	29	30
45	—	—	—	—	25	24·5
40	29·5	40	59	80	24	25
35	—	—	—	—	23	22·5
30	23	31·5	48	65	20·5	20
25	—	—	—	—	12	—
20	10	—	—	—	14	12
10	—	—	—	—	—	4
0	—	—	—	—	—	13

Zu Tabelle XVII.  
2. Versuche ohne Nitrobenzolzusatz.

Gewichts- prozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation					Versuche mit Dobotzky
	Versuche mit Sutter				sofort nach dem Auf- schmelzen	
	<i>a)</i>	<i>b)</i>	<i>c)</i>	<i>d)</i>		
sofort nach dem Auf- schmelzen		bei steigender Zeitdauer und Temperatur der Erhitzung der Schmelze			sofort nach dem Auf- schmelzen	
100	116	—	—	—	—	115
90	109	—	—	—	—	109·5
80	100·5	—	—	—	—	101·5
70	90·5	—	—	—	—	92
60	80	—	—	—	—	81 <sup>1</sup>
55	—	—	—	—	—	—
50	65	75	89	99	—	67
45	—	—	—	—	—	59
40	63	77	90	99	—	58·5
35	—	—	—	—	—	54·5
30	55·5	70	80	90	—	46
25	—	—	—	—	—	40 <sup>2</sup>
22·5	—	—	—	—	—	37
20	43	—	—	—	—	34 <sup>2</sup>
15	—	—	—	—	—	29 <sup>2</sup>
10	35	—	—	—	—	38 <sup>2</sup>
0	49	—	—	—	—	49

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 59°  
<sup>2</sup>                 >                 >                 >                 > 27°

### 11. Das System Chinon— $\beta$ -Naphtylamin.

Von diesen Stoffen konnte nur das quasibinäre System mit  $1\text{ cm}^2$  Nitrobenzol auf  $1\text{ g}$  binärer Mischung untersucht werden. Wie aus den in der folgenden Tabelle XVIII wiedergegebenen und in Fig. 22 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, gelang es mit Sutter bei vorsichtigem Aufschmelzen der Mischungen und sofortiger Bestimmung der Temperaturen der primären Krystallisation ein  $T, x$ -Diagramm (der auf Grund der mit  $\bullet$  eingezeichneten Punkte ausgezogene Kurvenzug) zu erhalten, das aus den beiden Schmelzlinien der reinen Komponenten besteht.

In Übereinstimmung damit konnte festgestellt werden, daß die unter oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln aus einer ternären Schmelze des Verhältnisses Chinon— $\beta$ -Naphtylamin von 70 : 30 bei  $50^\circ$  primär abgeschiedenen Krystalle  $99\cdot6\%$  Chinon enthielten, also reines Chinon darstellten, hingegen die aus einer ternären Schmelze des Verhältnisses Chinon— $\beta$ -Naphtylamin von 20 : 80 bei  $51^\circ$  primär abgeschiedenen Krystalle kein Chinon enthielten, also aus reinem  $\beta$ -Naphtylamin bestanden.

Tabelle XVIII.

System *p*-Chinon —  $\beta$ -Naphthylamin.Konstanter Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Chinon	Temperatur der primären Krystallisation	
	Versuche mit Sitte	Versuche mit Sutter <sup>1</sup>
100	71	72
90	65	65
80	58	58
75	53	—
70	80	50
65	105	—
60	128	41
55	119	—
50	109	32
45	97	—
42·5	—	25
40	80	23
35	75	—
30	71·5	39
20	66	51
10	60	58·5
0	65	64

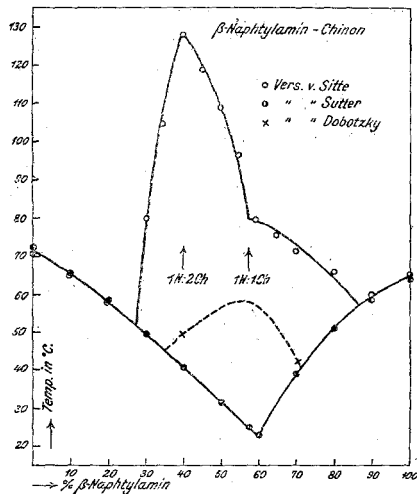
<sup>1</sup> Die Temperaturbeobachtung erfolgte sofort nach dem Aufschmelzen.

Fig. 22.

Im weiteren hat Sutter festgestellt, daß bei längerem Erhitzen der Schmelzen eine sprunghafte Erhöhung der Temperaturen der primären Krystallisation eintritt, ohne daß es hierbei trotz der sonst erprobten Versuchsmaßregeln der Einhaltung gleicher Versuchs-

bedingungen gelang, diese höheren Temperaturpunkte in einem Kurvenzug einzuordnen.

Erst nach länger andauernder Erhitzung der Schmelze auf höhere Temperaturen hat Sitte, der dieses System zuerst untersucht hatte, den auf Grund der mit  $\circ$  in Fig. 22 bezeichneten Punkte ausgezogenen Kurvenzug erhalten. Wie man sieht, besteht derselbe außer den Schmelzlinien der Komponenten aus zwei verschiedenen Ästen, denen primäre Krystallisation zweier verschiedener Chinhydrone entspricht. Der eine läuft durch ein scharf ausgeprägtes, auf geringe Dissoziation im Schmelzfluß deutendes Maximum bei einer der Verbindung

#### 1 $\beta$ -Naphtylamin . 2 Chinon

entsprechend zusammengesetzten Schmelze, für die sich ein Chinongehalt von 60% berechnet.

Der andere läuft vom Schmelzpunkt einer äquimolekularen Verbindung, in deutlicher Richtungsänderung gegen die ersterwähnte Schmelzlinie, gegen das Eutektikum mit  $\beta$ -Naphtylamin.

Wir dürfen also auf Grund des bisherigen Tatsachenmaterials, unter der Annahme, daß die Sitte'schen Versuche dem schließlich erreichten Gleichgewichtszustand entsprechen, schließen, daß im System Chinon— $\beta$ -Naphtylamin zwei Verbindungen der Zusammensetzung 1  $\beta$ -Naphtylamin . 2 Chinon und 1  $\beta$ -Naphtylamin . 1 Chinon vorliegen. Diese Verbindungen bilden sich jedoch in der Schmelze erst allmählich in zeitlicher Reaktion, so daß es im Gegensatz zum System  $\alpha$ -Naphtylamin—Chinon, wo die Bildungsgeschwindigkeit des Chinhydrons *cet. paribus* größer ist, es gelang, ein  $T, x$ -Diagramm aufzunehmen, in welchem die Schmelzlinien der Chinhydrone des  $\beta$ -Naphtylamins noch fehlen.

Die Bildung des Chinhydrons 1  $\beta$ -Naphtylamin . 2 Chinon scheint jedoch ähnlich, wie die analog zusammengesetzten Chinhydrone der beiden Naphtole stufenweise über das äquimolekulare Chinhydrone als Zwischenprodukt zu erfolgen.

Wenngleich es uns hier nicht gelang, dies aus dem Verlaufe von zwischen den beiden bisher besprochenen Grenzkurven liegenden  $T, x$ -Diagrammen, die verschiedenen Erhitzungszeiten, beziehungsweise Temperaturen der Schmelzen entsprechen, nachzuweisen, haben wir doch gewisse Anhaltspunkte für eine solche Annahme gefunden.

Die Versuche mit Dobotzky, die aus Schmelzen bestimmter Zusammensetzung gewonnenen Krystalle zu analysieren, bei denen jedoch, da sie zeitlich vor den Sutter'schen Versuchen durchgeführt wurden, kein erhebliches Gewicht auf vorsichtiges Aufschmelzen und sofortige Verwendung der Schmelzen gelegt worden war, ergaben folgendes Resultat:

Ternäre Schmelzen von Gemischen von  $\alpha$ -Naphtylamin und Chinon bei konstantem Nitrobenzolgehalt von 1  $cm^3$  auf 1 g binäre Mischung schieden bei einem Verhältnis von

$\beta$ -Naphtylamin: Chinon = 70:30

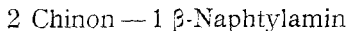
bei 42° primärer Krystallisation Krystalle mit 41·5% Chinon, solche des Verhältnisses

$\beta$ -Naphtylamin: Chinon = 40:60,

bei 50° primärer Krystallisation Krystalle mit 40·5% Chinon

ab, während sich theoretisch 42·53% Chinon für eine äquimolekulare Verbindung berechnen.

Wir dürfen also vermuten, daß die beiden mit Dobotzky gewonnenen Punkte einem einer gewissen Reaktionsdauer der Schmelzen entsprechenden *T*,  $\alpha$ -Schnitt zugehören, der zwischen die beiden oberwähnten, mit Sitte, beziehungsweise Sutter bestimmten Grenzkurven fällt, und der, wie es in Fig. 22 durch die gestrichelte Kurve angedeutet ist, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten nur aus einer primärer Abscheidung des äquimolekularen Chinhydrons entsprechenden, durch ein Maximum bei dessen Zusammensetzung gehenden Schmelzlinie besteht. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß ähnlich wie bei den Systemen von Chinon mit den beiden Naphtolen, im Gleichgewichtszustande auch hier nur die Verbindung



existiert und der Ast der Sitte'schen Grenzkurve der primären Abscheidung des äquimolekularen Chinhydrons noch Ungleichgewichtszuständen entspricht, indem bei den Schmelzen dieses Bereiches andere Zeit- und Temperaturverhältnisse geherrscht haben können als bei den Schmelzen des übrigen Konzentrationsgebietes.

## 12. Die binären Systeme von Chinon mit Triphenylmethan, Naphtalin, Acenaphten, Phenanthren, Fluoren, Diphenylamin und Carbazol.

Die im Titel genannten binären Systeme gestatten die Aufnahme der *T*,  $\alpha$ -Diagramme ohne Nitrobenzolzusatz, selbst nach der Methode der Serienversuche.

Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XIX bis XXV wiedergegeben und in den Figuren 23 bis 29 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, bestehen die Zustandsdiagramme dieser sieben Systeme ausschließlich aus den Schmelzlinien der reinen Komponenten, die sich in je einem eutektischen Punkte schneiden. Zur Bildung von Verbindungen kommt es nicht.

Die eutektischen Haltezeiten lassen sich bis nahe an die reinen Komponenten verfolgen. Die Lage der Eutektika ist die folgende:

Im System Chinon—Triphenylmethan bei 69° und 22% Chinon.

»	»	»	—Naphthalin	»	58	»	34	»
»	»	»	—Acenaphten	»	67	»	37	»
»	»	»	—Phenanthren	»	61	»	30	»
»	»	»	—Fluoren	»	72	»	41	»
»	»	»	—Diphenylamin	»	32	»	24	»
»	»	»	—Carbazol	»	99	»	76	»

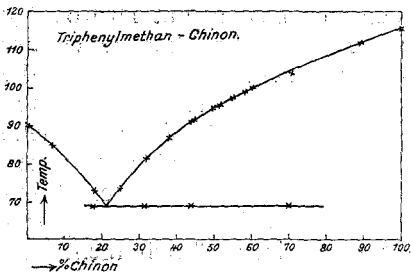


Fig. 23.

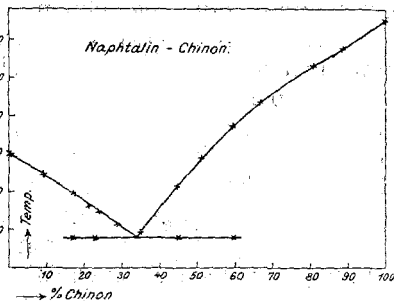


Fig. 24.

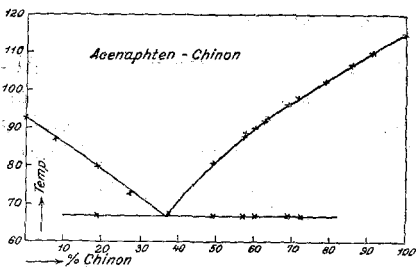


Fig. 25.

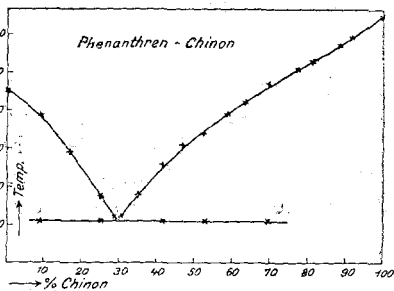


Fig. 26.

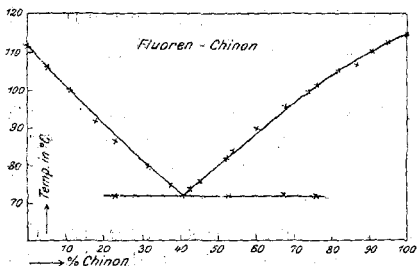


Fig. 27.

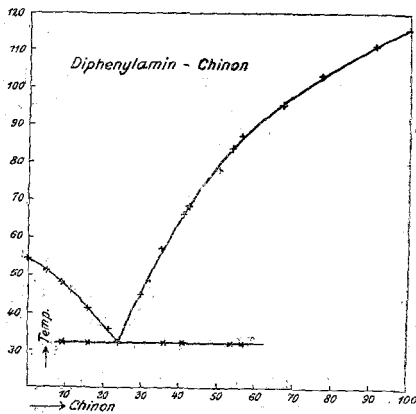


Fig. 28.



Tabelle XIX.  
System Chinon—Triphenylmethan.

a) Menge: Triphenylmethan 2·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon .....	0·00	6·98	18·36	25·09	32·20	37·68
Temp. der primären Krystallisation ..	90	85	73 <sup>1</sup>	73	81 <sup>1</sup>	86·5
Gewichtsprozent Chinon .....	44·75	51·69	58·76			
Temp. der primären Krystallisation ..	91 <sup>1</sup>	95 <sup>1</sup>	99			

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69°

b) Menge: Chinon 2·00 g. Zusatz von Triphenylmethan.

Gewichtsprozent Chinon .....	100·00	89·29	81·97	70·43	60·25	
Temp. der primären Krystallisation ..	115	111	109	103·5 <sup>1</sup>	100 <sup>1</sup>	
Gewichtsprozent Chinon .....	55·10	49·82	45·10			
Temp. der primären Krystallisation ..	97·5	95 <sup>1</sup>	91·5			

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69°

Tabelle XX.  
System Chinon—Naphtalin.

a) Menge: Chinon 1·00 g. Zusatz von Naphtalin.

Gewichtsprozent Chinon .....	100·00	88·5	80·7	67·12	59·53	50·77
Temp. der primären Krystallisation ..	115	107	103	93 <sup>1</sup>	87	79 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Chinon .....	44·85	35·09	28·25	22·75	16·75	
Temp. der primären Krystallisation ..	71 <sup>1</sup>	59	61 <sup>1</sup>	65 <sup>1</sup>	69 <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°

b) Menge: Naphtalin 2·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon .....	0·00	9·05	20·40	34·21	44·62	
Temp. der primären Krystallisation ..	80	74·5	66 <sup>1</sup>	59 <sup>1</sup>	71 <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°

Tabelle XXI.  
System Chinon—Acenaphten.

a) Menge: Acenaphten 1·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon .....	0·00	7·41	19·35	27·55	37·50	
Temp. der primären Krystallisation ..	93	87	80 <sup>1</sup>	74	68	
Gewichtsprozent Chinon .....	49·24	57·26	60·60	63·51	68·84	
Temp. der primären Krystallisation ..	81 <sup>2</sup>	88	90 <sup>2</sup>	92	96 <sup>2</sup>	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66°

<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 67°

b) Menge: Chinon 2·00 g. Zusatz von Acenaphten.

Gewichtsprozent Chinon .....	100·0	90·9	88·4	79·0	71·4	62·5	57·4
Temp. der primären Krystallisation ..	115	109·5	106·5 <sup>1</sup>	102	98 <sup>2</sup>	92 <sup>2</sup>	89 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°

<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 67°

Tabelle XXII.

## System Chinon — Phenanthren.

a) Menge: Chinon 1·00 g. Zusatz von Phenanthren.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	100·0	91·8	88·6	80·7	77·0	69·5	63·3
Temp. der primären Krystallisation .	115	109	107	103	101	97 <sup>1</sup>	92
Gewichtsprozent Chinon . . . . .	58·5	52·4	46·8	41·3	35·2	30·7	25·4
Temp. der primären Krystallisation .	88·5	84 <sup>1</sup>	81·0	76 <sup>1</sup>	68	62 <sup>1</sup>	67 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°

b) Menge: Phenanthren 1·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	100·0	90·91	82·7	71·0
Temp. der primären Krystallisation . . . .	95·0	89 <sup>1</sup>	79	62 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°

Tabelle XXIII.

## System Chinon — Fluoren.

a) Menge: Fluoren 2·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	0·00	4·76	11·10	18·37	23·08
Temp. der primären Krystallisation . .	111	106	100	92	87 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent Chinon . . . . .	31·03	37·50	42·52	45·21	52·38
Temp. der primären Krystallisation . .	80	75	74	76	82 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72°

b) Menge: Chinon 3·00 g. Zusatz von Fluoren.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	100·00	95·24	90·91	86·71	81·55
Temp. der primären Krystallisation . .	115	112·5	110	107	105
Gewichtsprozent Chinon . . . . .	76·34	73·53	68·19	60·00	53·57
Temp. der primären Krystallisation . .	101·5 <sup>1</sup>	100	96 <sup>1</sup>	90	84

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 72·5°

Tabelle XXIV.

## System Chinon — Diphenylamin.

a) Menge: Diphenylamin 2·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	0·00	5·20	9·09	15·96	21·56
Temp. der primären Krystallisation . .	54	51	48 <sup>1</sup>	41 <sup>1</sup>	36
Gewichtsprozent Chinon . . . . .	24·30	29·82	35·48	42·52	58·84
Temp. der primären Krystallisation . .	32 <sup>1</sup>	45	57 <sup>1</sup>	68	84 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°

b) Menge: Chinon 1·00 g. Zusatz von Diphenylamin.

Gewichtsprozent Chinon . . . . .	100·0	90·9	76·9	66·6	56·5	49·0	40·8
Temp. der primären Krystallisation .	115	111	103	95	87 <sup>1</sup>	78	66 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°

Tabelle XXV.

System Chinon—Carbazol.

a) Menge: Chinon 1·00 g. Zusatz von Carbazol.

Gewichtsprozent Chinon .....	100·00	93·46	79·37	70·93	64·94
Temp. der primären Krystallisation.	115	112 <sup>1</sup>	103 <sup>1</sup>	115	131 <sup>1</sup>

Gewichtsprozent Chinon .....	58·83	50·00	43·11
Temp. der primären Krystallisation.	146	166 <sup>1</sup>	180

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99°

b) Menge: Carbazol 1·00 g. Zusatz von Chinon.

Gewichtsprozent Chinon .....	0·00	9·09	18·03	24·81	32·43
Temp. der primären Krystallisation ..	237	231	221	212 <sup>1</sup>	200

Gewichtsprozent Chinon .....	37·89	41·86	45·40	50·74
Temp. der primären Krystallisation ..	190 <sup>1</sup>	182·5	176 <sup>1</sup>	165 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99°

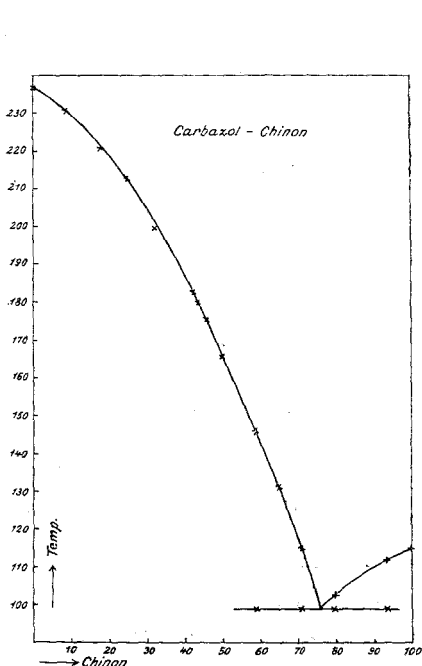


Fig. 29.

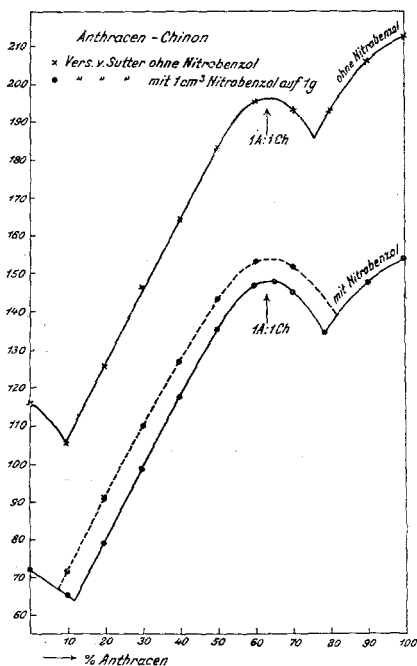


Fig. 30.

Allfällige Verbindungen beider Komponenten der besprochenen Systeme, die sich durch Farbvertiefung kenntlich machen, bilden sich in der Schmelze also nur unter so weitgehender Dissoziation, daß der Konzentrationsbetrag der Verbindung bei gleichzeitiger erheblicher Löslichkeit derselben im Schmelzfluß nicht ausreicht zu ihrer Abscheidung im festen Zustande. Es wird also bei diesen Systemen nicht gelingen, bei präparativen Arbeiten, also beim Arbeiten im polynären System, die binären Verbindungen dieser Stoffe zu isolieren. Anders verhält es sich mit dem binären System Anthracen—Chinon.

### 13. Das System Anthracen — Chinon.

Die Versuche mit Dobotzky, das binäre Zustandsdiagramm dieser beiden Stoffe durch Serienversuche festzustellen, führten zu unklaren Ergebnissen. Hingegen gelang es Sutter, nach der Methode der Einzelversuche das binäre Zustandsdiagramm dieser beiden Stoffe glatt aufzunehmen.

Dasselbe besteht, wie aus den in der folgenden Tabelle XXVI wiedergegebenen und in Fig. 30 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten, aus einem durch ein Maximum bei  $196^{\circ}$  und der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Anthracengehalt von  $62.3\%$  berechnet, laufenden Ast des Zustandsdiagrammes, längs dem sich demnach primär die äquimolekulare Verbindung abscheidet.

Tabelle XXVI.

#### System Chinon — Anthracen.

1. Mit Zusatz von  $1\text{ cm}^3$  Nitrobenzol auf  $1\text{ g}$  Mischung.

Gewichtsprozent Anthracen.....	0	10	20	30	40	50.
Temp. der primären Krystallisation						
a) sofort nach dem Aufschmelzen	72	65	79	99	118	135
b) nach einiger Zeit.....	—	70.5	90.5	110	127	143
Gewichtsprozent Anthracen.....	60	65	70	78	90	100
Temp. der primären Krystallisation						
a).....	147	148	145	135	148	154
b).....	153	—	152	—	—	—

2. Ohne Zusatz von Nitrobenzol.

Gewichtsprozent Anthracen.....	0	10	20	30	40	50
Temp. der primären Krystallisation ..	115	105.5	125	146.5	165	183.5
Gewichtsprozent Anthracen.....	60	65	70	78	90	100
Temp. der primären Krystallisation ..	195	—	193	193	206	213

Bei der relativ hohen, hier in Betracht kommenden Schmelztemperatur dürften sich hier im binären System die wahren Gleichgewichte eingestellt haben, wofür auch der Umstand spricht, daß eine Abhängigkeit der Temperatur der primären Krystallisation von der Vorgeschichte der Schmelzen nicht beobachtet worden war.

In geringem Maße beobachtet man eine solche im quasibinären System mit 1  $cm^3$  Nitrobenzol auf 1 g binärer Mischung von Anthracen und Chinon.

Hier, wo einerseits infolge Verdünnung, andererseits der tieferen Temperaturlage der Schmelzpunkte die Bildungsgeschwindigkeit des Chinhydrons eine geringere sein muß, ließen sich zwei  $T, x$ -Diagramme realisieren: das in Fig. 30 durch eine ausgezogene Kurve gekennzeichnete, wie es sofort nach vorsichtigem Aufschmelzen erhalten wurde, und das durch die gestrichelte Kurve gekennzeichnete, wie es nach einiger Zeit der Erhitzung der Schmelze einige Grade ober der Schmelztemperatur erhalten wurde. Beide quasibinären Kurven zeigen grundsätzlich den gleichen Verlauf wie das binäre Zustandsdiagramm, sie weisen außer den Schmelzlinien der Komponenten eine dritte Schmelzlinie auf, die bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung durch ein Maximum geht.

Das äquimolare Chinhydron des Anthracens erwies sich in Alkohol sehr schwer, in Benzol als leicht löslich.