

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

(XXXIX. Mitteilung)

Einige binäre Systeme von Triphenylmethan, Triphenylcarbinol, beziehungsweise Trimethylcarbinol mit anderen Komponenten

Von

Robert Kremann, Otto Mauermann, Robert Müller II
und Wilhelm Rösler

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1922)

1. Die Systeme von Triphenylmethan mit *m*- und *o*-Phenylendiamin.

Während nach dem Zustandsdiagramm von Hartley und Thomas¹ Triphenylmethan mit Anilin eine äquimolekulare Verbindung gibt, ein Resultat, das R. Kremann und O. Zawodsky² in der XXXI. Mitteilung dieser Folge bestätigen konnten, tritt nach dem Verlauf der Zustandsdiagramme nach letztgenannten Verfassern Triphenylmethan mit einer Reihe anderer Amine, wie *p*-Toluidin, α - und β -Naphthylamin und *p*-Phenylendiamin, nicht zu Verbindungen zusammen, indem hier nur einfache Eutektika vorliegen.

In dem gleichfalls untersuchten System von Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin lag eine Mischungslücke im flüssigen Zustande vor. Das Diagramm ließ als solches keinen Schluß auf die Existenz einer Verbindung zu. Wir haben einmal dieses Diagramm neu aufgenommen und hiebei grundsätzlich die gleichen Versuchsergebnisse erhalten wie bei den früheren Versuchen von O. Zawodsky, wie aus den in der folgenden Tabelle I wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, andrerseits durch Zeitabkühlungskurven festzustellen versucht, ob sich

¹ Journ. chem. Soc., 89, 1026 (1906).

² Monatsh. f. Chem., 42, 117 (1921).

im Gebiet der Mischungslücke reines Triphenylmethan abscheidet oder nicht etwa eine Verbindung.

Während im ersten Falle die Haltzeiten bei der nonvarianten Temperatur der Krystallisation aus den Systemen mit zwei flüssigen Schichten ein Maximum zeigen müßten bei der Zusammensetzung der triphenylmethanreichen Phase, und die eutektischen Haltzeiten bis gegen reines Triphenylmethan auftreten müßten, müßte das Maximum der ersterwähnten Haltzeiten im zweiten Fall bei der Zusammensetzung der Verbindung liegen und die eutektischen Haltzeiten bei derselben bereits gegen Null konvergieren.

Da, wie aus folgender tabellarischer Übersicht der Resultate der Zeitabkühlungskurven hervorgeht — die entsprechenden Haltzeiten sind in Fig. 1 in übersichtlicher Weise zur graphischen Darstellung gebracht. —

Tabelle I. (Versuch mit Mauermann.)

System: Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Triphenylmethan 2·00 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	0·0	2·8	4·6	5·3	7·7	9·5
Temp. der primären Krystallisation	90·8	88·5 ¹	85·0 ¹	83 ¹	80·0	80·0
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	12·6	15·0	21·4	30·3		
Temp. der primären Krystallisation	80·0	80·0	80·0	80·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80°

b) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·00 g. Zusatz von Triphenylmethan.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	100·0	95·2	91·8	85·5	77·2	70·9
Temp. der primären Krystallisation	62	59 ¹	63·5 ¹	71 ¹	78 ¹	80 ¹
Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	64·84	58·67	53·47	47·48	41·30	33·77
Temp. der primären Krystallisation	80 ¹	80 ¹	80 ¹	80 ¹	80 ¹	80 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57°

Tabelle II. (Versuch mit Mauermann.)

Die sekundären Haltzeiten im System Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin.

Zusammensetzung der Mischung, Gewichtsprozent			
<i>m</i> -Phenylendiamin	10%	30%	60%
Haltzeit bei 80°	3'20"	5'40"	2'20"
Haltzeit bei 57°	0	0	8'20"

bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 30·6 *m*-Phenylendiamin berechnet, die Haltzeiten der Krystallisation aus den beiden flüssigen Phasen ein Maximum zeigen, die eutektischen Haltpunkte verschwinden, dürfen wir vermuten, daß *m*-Phenylendiamin und Triphenylmethan gleichwohl eine Verbindung bilden, die aus dem System der beiden flüssigen Schichten zur primären Abscheidung gelangt.

Hingegen kommt es im System *o*-Phenylendiamin—Triphenylmethan, das, wie aus der tabellarischen Wiedergabe der Versuchsergebnisse in Tabelle III und aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 ersichtlich ist, gleichfalls im Intervall von 29 bis 50% *o*-Phenylendiamin zwei flüssige Schichten bildet, sicher nicht zur Abscheidung einer äquimolekularen Verbindung, denn hier liegt, wie aus der folgenden tabellarischen Übersicht (Tabelle IV) und der graphischen Darstellung in Fig. 2 hervorgeht, das Maximum der Haltzeiten bei 89° bei der Zusammensetzung der triphenylmethanreichen Phase mit etwa 50% Trimethylmethan, und die eutektischen Haltzeiten konvergieren scheinbar gegen Null erst bei reinem Triphenylmethan.

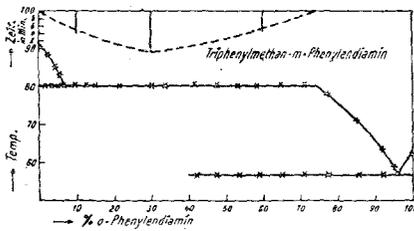


Fig. 1.

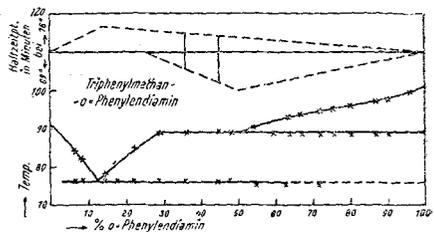


Fig. 2.

Es liegt das Eutektikum in dem System:
 Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin nach diesen Versuchen bei
 58° und 4% Triphenylmethan,
 nach Versuchen mit O. Zawodsky bei
 60° und 3.5% Triphenylmethan,
 im System Triphenylmethan—*o*-Phenylendiamin bei
 76.5° und 12.5% Triphenylmethan.

Tabelle III.

System: Triphenylmethan—*o*-Phenylendiamin. (Versuche mit Mauermann.)

a) Menge: Triphenylmethan 2.00 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Triphenylmethan	100	93.76	91.33	87.45	85.80
Temp. der primären Krystallisation	91.01	84 ¹	82 ¹	77 ¹	78 ¹
Gewichtsprozent Triphenylmethan	82.19	77.52	70.42	64.20	55.19
Temp. der primären Krystallisation	81 ¹	85 ¹	89 ¹	89 ¹	89 ¹
Gewichtsprozent Triphenylmethan	45.25	36.18	28.33		
Temp. der primären Krystallisation	90.0 ²	93.0 ²	95.5 ²		

1 Sekundäre Krystallisation bei 76.5°

2 » » » 88.0° und 75.0°

b) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·00 g. Zusatz von Triphenylmethan.

Gewichtsprozent Triphenylmethan	0·0	4·30	10·31	13·90	20·42
Temp. der primären Krystallisation	101·0	99·5 ¹	97·5 ¹	97 ¹	96 ¹
Gewichtsprozent Triphenylmethan	25·09	33·51	41·01	46·81	52·45
Temp. der primären Krystallisation	95·5 ¹	94 ¹	92·0 ¹	90·5	89·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 88·5 bis 88°

² » » » » » 76°

Tabelle IV. (Versuche mit Mauermann.)

Die sekundären Haltzeiten im System Triphenylmethan—*o*-Phenylendiamin.

Zusammensetzung der Mischung, Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin	35·8	45·1
Haltzeit bei 89°	4'00	6'30"
Haltzeit bei 76°	5'00	4'30"

Das Gebiet der Mischungslücke im flüssigen Zustande reicht im System Triphenylmethan—*m*-Phenylendiamin nach diesen Versuchen von 25 bis 93% Triphenylmethan bei einer Temperatur der primären Krystallisation von 80°, nach Zawodsky von 20 bis 91% Triphenylmethan bei einer Temperatur der primären Krystallisation von 81°, im System Triphenylmethan—*o*-Phenylendiamin von 29 bis 50% Triphenylmethan bei einer Temperatur von 89° primärer Krystallisation.

2. Das System von Triphenylmethan mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und Triphenylcarbinol.

Triphenylmethan gibt nach Versuchen mit Odelga¹ weder mit Phenol und anderen phenolartigen Stoffen noch mit den drei isomeren Nitrophenolen und selbst nicht mit der hochaffinen Pikrinsäure Verbindungen im festen Zustande.

Zur Vervollständigung dieser Versuchsreihe haben wir es unternommen, das System von 1, 2, 4-Dinitrophenol—Triphenylmethan zu untersuchen.

Wie zu erwarten, liegt auch in diesem System, wie aus den in folgender Tabelle V wiedergegebenen und in Fig. 3 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, keine Verbindung vor, sondern ein einfaches Eutektikum bei 86% Triphenylmethan und 81°.

Tabelle V. (Versuche mit Mauermann.)

System: Triphenylmethan—1, 2, 4-Dinitrophenol.

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

Gewichtsprozent Triphenylmethan	0·0	3·47	10·11	14·39	19·10	23·50
Temp. der primären Krystallisation	111·5	110·5	108	108	105	103

¹ Monatsh. f. Chem., 42, 117 (1921).

Gewichtsprozent Triphenylmethan	28.44	36.18	42.54	51.20	60.47
Temp. der primären Krystallisation	101	99 ¹	96.5 ¹	93 ¹	90 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80.5°

b) Menge: Triphenylmethan 2.00 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Triphenylmethan..	100	94.12	88.30	85.77	82.27	74.35	66.00
Temp. der primären Krystallisation	90.8	86.5	83.5	81.5	83 ¹	85.5 ¹	88.5 ¹

¹ Eutektische sekundäre Krystallisation bei 81°

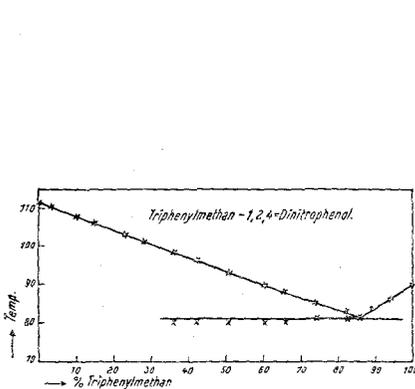


Fig. 3.

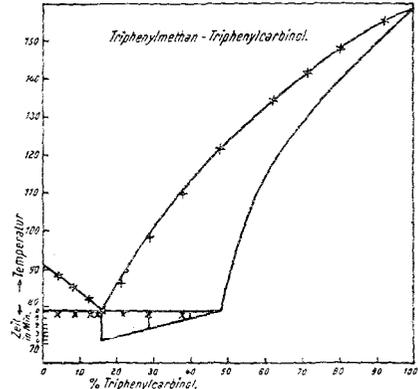


Fig. 4.

Tabelle VI.

System Triphenylmethan—Triphenylcarbinol. (Versuche mit Mauermann.)

a) Menge: Triphenylmethan 2.00 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	0.00	4.30	8.29	12.40	14.20
Temp. der primären Krystallisation	91	88.5 ¹	85 ¹	82 ¹	80.5 ¹
Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	16.48	20.92	28.78	37.82	48.09
Temp. der primären Krystallisation	79	86 ¹	98.5 ¹	110.5 ¹	122 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78.5°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2.00 g. Zusatz von Triphenylmethan.

Gewichtsprozent Triphenylcarbinol ..	100	92.85	80.61	71.33	62.30
Temp. der primären Krystallisation ..	159	155	148	142	135

Tabelle VII. (Versuche mit Mauermann.)

Resultate der Zeitabkühlungskurven im System Triphenylcarbinol—Triphenylmethan.

Zusammensetzung der Mischung, Gewichtsprozent Triphenylcarbinol ..	16.0	28.8	40.0	59.6	80.0
Beginnpunkt der Krystallisation	79	98.5	114.0	132.0	148.0
Endpunkt der Krystallisation	79	78.5	78.5	115	140
Haltzeit der sekundären Krystallisation	4 ¹	2 ¹ / ₂	1 ¹	Krystallisationsintervalle	

Im Gegensatz zum System Pikrinsäure—Triphenylmethan tritt hier keine Mischungslücke im flüssigen Zustande auf, ebenso wie dies der Fall ist bei den Systemen von Triphenylmethan mit den Mononitrophenolen.

Auch im System Triphenylcarbinol—Triphenylmethan liegt ein einfaches Eutektikum bei 78° und 17% Triphenylcarbinol vor, wie aus den voranstehend tabellarisch (Tabelle VI und VII) wiedergegebenen und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist. Doch scheint, wie aus dem Verlauf der Zeitabkühlungskurven hervorgeht, Triphenylcarbinol bis zu 50% Triphenylmethan im festen Zustand zu lösen.

3. Die Systeme der drei isomeren Nitrophenole und 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Trimethylcarbinol, beziehungsweise von 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Triphenylcarbinol.

Aus dem von Paterno und Ampola,¹ beziehungsweise Paterno und Montemartini² aufgenommenen Zustandsdiagramm geht hervor, daß Trimethylcarbinol und Phenol zwei homogen schmelzende Verbindungen der Zusammensetzung:

2 Trimethylcarbinol—1 Phenol

1 Trimethylcarbinol—2 Phenol

bilden.

Es schien uns von Interesse, durch Aufnahme der binären Zustandsdiagramme von Trimethylcarbinol und der drei isomeren Nitrophenole festzustellen, ob und welchen Einfluß die Einführung einer Nitrogruppe in *o*-, *m*- und *p*-Stellung in das Phenol auf die Zahl und die Zusammensetzung der im festen Zustande sich abscheidenden Verbindungen im genannten binären System ausübt.

Wie aus den in den folgenden Tabellen VIII bis X niedergelegten Versuchen und in den Figuren 5 bis 7 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen ersichtlich, liegt in den genannten Systemen ausnahmslos außer den Schmelzlinien beider Komponenten nur ein der primären Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten der Zusammensetzung:

2 Trimethylcarbinol—1 Phenol

entprechender dritter Ast des Zustandsdiagrammes vor, der jeweils durch ein Maximum geht, das bei der Zusammensetzung einer solchen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 51·6% Trimethylcarbinol berechnet, liegt.

¹ Gazz. chim. ital., 27, 481 (1897).

² » » » 24, II, 208 (1894).

Durch Einführung einer Nitrogruppe in das Phenol kommt es also nicht mehr zur Abscheidung der trimethylcarbinolärmeren, sondern nur mehr der trimethylcarbinolreicheren Verbindung im festen Zustande, unabhängig von der Stellung, in der die Nitrogruppe eingeführt wurde.

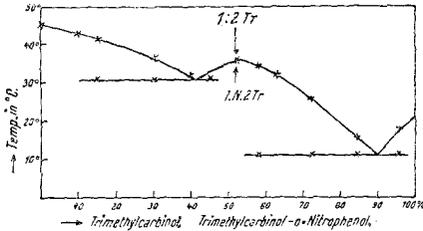


Fig. 5.

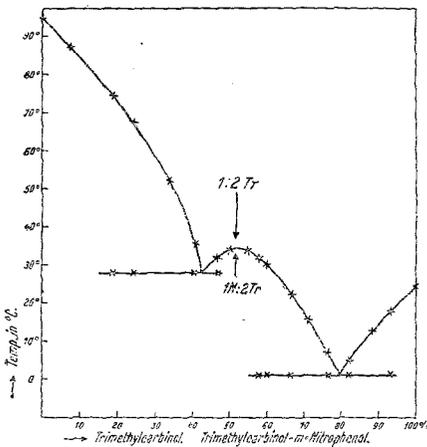


Fig. 6.

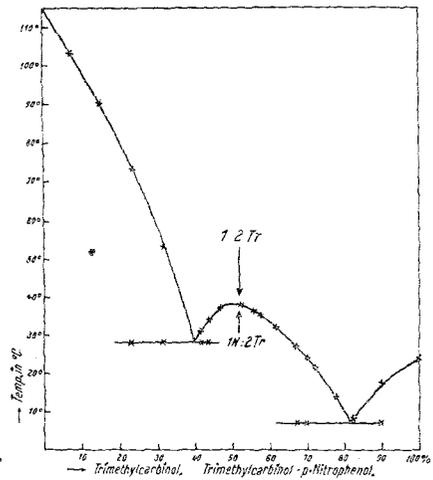


Fig. 7.

Es wirkt also die Einführung der Nitrogruppe in das Phenol, ebenso wie die Anlagerung eines zweiten Benzolringes (Übergang zum Naphthalinring), beziehungsweise dreier OH-Gruppen in *o*-Stellung, indem auch in den Systemen:

Trimethylcarbinol — α -Naphthol
 Trimethylcarbinol — β -Naphthol
 Trimethylcarbinol — Pyrogallol

ausschließlich die Verbindungen des Typus 2 Trimethylcarbinol—1 phenolartiger Körper vorliegen.

Tabelle VIII.

System: Trimethylcarbinol—*o*-Nitrophenol. (Versuche mit Müller.)

a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·00 g. Zusatz von Trimethylcarbinol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	0·0	10·00	15·10	29·75	40·00
Temp. der primären Krystallisation.....	45	43	41 ¹	37 ¹	32 ¹
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	44·86	49·26	51·61	56·64	
Temp. der primären Krystallisation.....	33 ¹	35	36	35	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 31°

b) Menge: Trimethylcarbinol 1·93 g. Zusatz von Nitrophenol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	100·00	95·55	84·28	71·75	63·28
Temp. der primären Krystallisation.....	21	18 ¹	16 ¹	26 ¹	32 ¹
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	57·76	51·66	45·10		
Temp. der primären Krystallisation.....	34·5 ¹	36	33 ²		

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 11°

2 » » » » 31°

Tabelle IX.

System: Trimethylcarbinol—*m*-Nitrophenol. (Versuche mit Müller.)

a) Menge: *m*-Nitrophenol 1·50 g. Zusatz von Trimethylcarbinol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	0·0	7·97	19·35	24·25	33·96
Temp. der primären Krystallisation.....	95	87	74 ¹	67·5 ¹	52
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	40·47	50·16	57·82		
Temp. der primären Krystallisation.....	35 ¹	34	32 ²		

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 28°

2 » » » » 1°

b) Menge: Trimethylcarbinol 1·03 g. Zusatz von Nitrophenol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	100	93·34	88·80	82·40	76·82
Temp. der primären Krystallisation.....	24	18 ¹	13	5 ¹	7 ¹
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	71·46	66·84	60·00	55·09	46·74
Temp. der primären Krystallisation.....	15·5	22 ¹	30 ¹	34	32 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 1°

2 » » » » 28°

Tabelle X.

System: Trimethylcarbinol—*p*-Nitrophenol. (Versuche mit Müller.)

a) Menge: *p*-Nitrophenol 2·00 g. Zusatz von Trimethylcarbinol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	0·0	6·96	15·64	23·10	31·70
Temp. der primären Krystallisation.....	114	103	90	73 ¹	53 ¹
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	41·34	43·18	46·36	52·2	61·65
Temp. der primären Krystallisation.....	30·5 ¹	34 ¹	36	37 ²	32

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 28°

2 » » » » 7°

b) Menge: Trimethylcarbinol 2·70 g. Zusatz von Nitrophenol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	100	90·30	82·07	77·81	72·00
Temp. der primären Krystallisation.....	24	17 ¹	8 ¹	14	22
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	67·84	64·36	61·40	57·68	55·16
Temp. der primären Krystallisation.....	27 ¹	30	32·5 ¹	35	36

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 7°

Es dürfte eben in diesen, wie den von uns untersuchten Fällen ausschließlich das mit intensiveren Kraftlinien ausgestattete Restfeld der OH-Gruppe mit dem stärksten Restfeld der zweiten Komponente zur Absättigung kommen, während die der Intensität nach schwächeren methyloiden Restvalenzen zur Bindung zweier Molekeln Trimethylcarbinol verwendet werden dürften, wodurch die Bildung der Verbindung obgenannten Typus erklärbar wäre.

Interessant erscheint im besonderen die Tatsache, daß hier auch das *o*-Nitrophenol, sich dem *m*- und *p*-Nitrophenol gegenüber gleichartig verhält.

Denn bei allen bisher untersuchten Fällen, in denen von den drei isomeren Nitrophenolen das *m*- und *p*-Isomere mit einer zweiten Komponente Verbindungen im festen Zustande lieferte, war dies bezüglich des *o*-Isomeren, wie in den früheren Mitteilungen öfters vermutet infolge sterischer Valenzbehinderung, nicht der Fall. Das *o*-Nitrophenol lieferte in allen diesen Fällen im Gegensatz zu den beiden anderen Isomeren ein einfaches Eutektikum.

Trimethylcarbinol gegenüber liegt der erste Fall vor, bei dem die Wirkung der sterischen Valenzbehinderung beim *o*-Nitrophenol den Schwellenwert des totalen Affinitätsunterschiedes nicht soweit herabsetzt, daß die Bildung der Verbindung in solcher Konzentration verhindert wird, als zu ihrer Abscheidung im festen Zustande nötig ist.

Trimethylcarbinol hat gegenüber Triphenylcarbinol, jedenfalls infolge des größeren Unterschiedes der Heteropolarität und seinen sterisch einfacheren Baues, eine größere Neigung mit Phenolen und dessen Derivaten zu Verbindungen zusammenzutreten.

Während Trimethylcarbinol mit Phenol die beiden Verbindungen

2 Trimethylcarbinol—1 Phenol, beziehungsweise

2 Trimethylcarbinol—2 Phenol

bildet, gibt beispielsweise Triphenylcarbinol mit Phenol nur ein einfaches Eutektikum.

Tabelle XI.

System: 1, 2, 4-Dinitrophenol—Triphenylcarbinol. (Versuche mit Mauermann.)

b) Menge: Dinitrophenol 2·00 g. Zusatz von Triphenylcarbinol¹

Gewichtsprozent Triphenylcarbinol ..	0·0	4·30	9·25	14·61	19·03	23·02
Temp. der primären Krystallisation ..	111·0	109	106·5	103·4	100·5	103·5
Gewichtsprozent Triphenylcarbinol ..		30·22	37·42	46·89	53·66	
Temp. der primären Krystallisation ..		109	114·5	121·0	126·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100·5° außer 111·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2·00 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Triphenylcarbinol..	100·0	95·15	82·86	67·11	57·45	45·66
Temp. der primären Krystallisation .	159·0	155·5	147	136·5	129	121 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100·5°

Tabelle XII.

System: 1, 2, 4-Dinitrophenol—Trimethylcarbinol. (Versuche mit Mauermann.)

a) Menge: Dinitrophenol 1·00 g. Zusatz von Trimethylcarbinol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	0·00	8·68	11·19	13·8	17·25
Temp. der primären Krystallisation.....	111·0	99·0	94·5 ¹	89·0 ¹	85·0
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	21·93	27·48	36·82	50·79	59·73
Temp. der primären Krystallisation.....	87·0	89·0	88·0	82 ²	77 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85°

² » » » » » 20°

b) Menge: Trimethylcarbinol 0·750 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol.....	100	96·77	92·92
Temp. der primären Krystallisation.....	24	20 ¹	34 ²

¹ Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20°

c) Menge: Trimethylcarbinol 1·025 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol....	90·36	82·27	68·62
Temp. der primären Krystallisation ...	39·5 ¹	55 ¹	69 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20°

Bei Einführung einer Nitrogruppe in das Phenol, also in den Systemen der drei Nitrophenole mit Trimethylcarbinol, liegt, wie wir eben sahen, nur je eine Verbindung der beiden Komponenten vor, und zwar der Zusammensetzung:

2 Trimethylcarbinol—1 Nitrophenol,

während in den analogen Systemen mit Triphenylcarbinol es nur mit *m*-Nitrophenol zur Bildung einer Verbindung:

1 Triphenylcarbinol—1 *m*-Nitrophenol

kommt, in den Systemen mit *o*- und *p*-Nitrophenol jedoch bloß einfache Eutektika auftreten.

Es schien uns daher von Interesse, den Einfluß der Einführung einer weiteren Nitrogruppe in das Phenol auf die Bildung und Zusammensetzung von Verbindungen mit den beiden Trialkylcarbinolen, also deren Systeme mit 1, 2, 4-Dinitrophenol zu studieren.

Wie man aus den in den beiden Tabellen XI und XII wiedergegebenen und in den Figuren 8 und 9 graphisch dargestellten

Versuchsergebnissen sieht, liegt im System Dinitrophenol-Trimethylcarbinol außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei 89° und der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung beider Stoffe, für die sich ein Gehalt von 28.7% Trimethylcarbinol berechnet, gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor.

Trimethylcarbinol und Dinitrophenol geben demnach eine äquimolekulare Verbindung, deren Eutektikum mit Dinitrophenol bei 85° und 17% Trimethylcarbinol, deren Eutektikum mit Trimethylcarbinol bei 20° und 97% Trimethylcarbinol liegt.

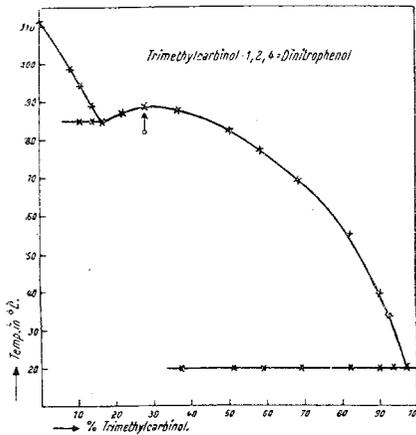


Fig. 8.

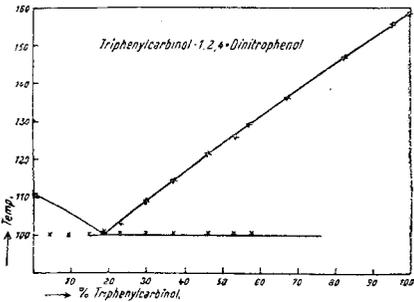


Fig. 9.

Im System Triphenylcarbinol—1, 2, 4-Dinitrophenol hingegen liegt ein einfaches Eutektikum beider Komponenten bei 19% Triphenylcarbinol und 100° vor.

4. Die Systeme von Naphthalin und Trimethyl-, beziehungsweise Triphenylcarbinol.

Aus den Versuchen des einen von uns mit O. Wlk, über welche in der XXI.¹ und XXII.² Mitteilung berichtet wurde, hatte sich ergeben, daß Triphenylcarbinol und Trimethylcarbinol mit einwertigen, beziehungsweise zweiwertigen Aminen keine Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika liefern, hingegen mit α -, beziehungsweise β -Naphthalin Verbindungen. Es ist daher nicht eine allgemeine

¹ Monatsh. f. Chem., 40, 200 (1919).

² Monatsh. f. Chem., 40, 237 (1919).

Eigenschaft der beiden untersuchten Carbinole mit Aminen zu Verbindungen zusammenzutreten, sondern eine individuelle Eigentümlichkeit der Naphthylamine. Es war naheliegend anzunehmen, daß bei der Bildung dieser Verbindungen nicht die Aminogruppe, sondern die benzoiden Restvalenzen des Naphthalinkerns Träger der Verbindungsfähigkeit sind, und zwar entweder an sich selbst oder nach Elektropositivierung durch Einführung von Aminogruppen.

Im ersteren Falle müßte auch Naphthalin mit den beiden Carbinolen zu Verbindungen zusammentreten. Wir haben zur Entscheidung dieser Frage die Zustandsdiagramme der beiden Carbinole mit Naphthylamin aufgenommen:

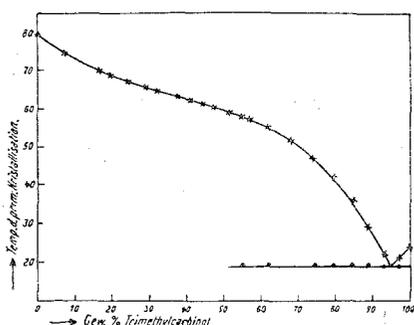


Fig. 10.

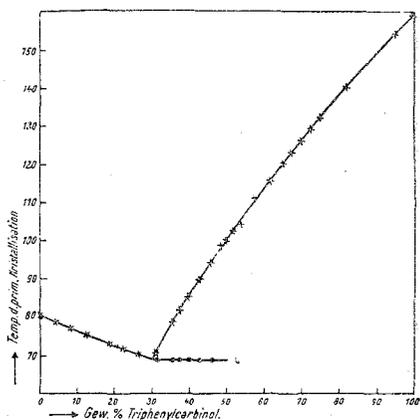


Fig. 11.

Wie aus den in den Tabellen XIII und XIV wiedergegebenen und in den Figuren 10 und 11 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, trifft jedoch der zweite der oberwähnten Fälle ein, indem die beiden Carbinole mit Naphthalin keine Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika bei 19° und 95 Gewichtsprozent Trimethylcarbinol, beziehungsweise bei 69° und 30 Gewichtsprozent Triphenylcarbinol liefern.

Tabelle XIII.

System: Naphthalin—Trimethylcarbinol.

a) Menge: Trimethylcarbinol 5·114 g. Zusatz von Naphthalin.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol	100·0	96·9	93·1	89·3	84·9
Temp. der primären Krystallisation	24·2	21·0 ¹	22·0 ¹	29·1 ¹	35·8 ¹
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol	79·7	74·6	68·4	62·0	57·2
Temp. der primären Krystallisation	41·9 ¹	47·2 ¹	51·9 ¹	55·0 ¹	56·9
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol	54·8	51·4	47·2	44·1	41·2
Temp. der primären Krystallisation	57·6 ¹	59·2 ¹	60·3	61·3	62·4

¹ Temperatur der sekundären eutektischen Krystallisation bei 18·9 bis 19·1°

b) Menge: Naphthalin 4·1890 g. Zusatz von Trimethylcarbinol.

Gewichtsprozent Trimethylcarbinol	0·0	6·7	16·3	19·5	24·2
Temp. der primären Krystallisation	80·3	74·5	70·2	68·8	66·9
Gewichtsprozent Trimethylcarbinol	28·8	31·8	37·3	40·5	44·60
Temp. der primären Krystallisation	65·5	64·6	63·2	62·6	61·3

Tabelle XIV.

System: Naphthalin—Triphenylcarbinol.

a) Menge: Triphenylcarbinol 4·000 g. Zusatz von Naphthalin.

Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	100·0	94·7	82·1	75·6	72·5
Temp. der primären Krystallisation	159·2	154·0	140·0	132·0	129·0
Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	69·8	67·2	64·5	61·5	57·4
Temp. der primären Krystallisation	126·0	123·0	120·5	116·0	111·0
Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	53·8	51·8	49·7	48·6	
Temp. der primären Krystallisation	104·1	103·2	100·2	99·0	

b) Menge: Naphthalin 4·921 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	0·0	4·4	8·2	12·2	18·3
Temp. der primären Krystallisation	80·3	78·5	77·2	75·2	72·9
Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	22·3	26·3	30·8	35·4	37·4
Temp. der primären Krystallisation	71·8	70·4 ¹	70·8 ¹	79·1 ¹	82·0 ¹
Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	39·9	42·7	46·2	49·3	53·0
Temp. der primären Krystallisation	85·0 ¹	89·6 ¹	94·0 ¹	98·5 ¹	104·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69·2°.