

# Mikro-Thermoanalyse isomorpher Dreistoffsysteme

Von

M. Brandstätter und H. Wachter

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 15 Abbildungen

(Eingelangt am 16. Mai 1956)

Es wurden drei Typen von ternären Systemen isomorpher organischer Stoffe mikrothermoanalytisch untersucht.

*A. System Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methylpropylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon.*

Die drei binären Systeme sind lückenlos mischbar nach Typus I Roozeboom. Alle Schnitte durch das Konzentrationsdreieck führen zu quasibinären Systemen, die nach Typus I Roozeboom isomorph sind.

*B. System Azobenzol : Tolan : Stilben.*

Die drei binären Systeme sind lückenlos mischbar.

Azobenzol : Tolan : Mischkristalle, Typus III Roozeboom.

Azobenzol : Stilben : Mischkristalle, Typus I Roozeboom.

Tolan : Stilben : Mischkristalle, Typus I Roozeboom.

Im ternären System tritt ebenfalls lückenlose Mischbarkeit auf. Die an sich schon flach verlaufende Kurve nach Typus III Roozeboom zwischen Azobenzol und Tolan geht bei etwa 40% Zusatz von Stilben im quasibinären System in Typus I über. Schnitte durch das Konzentrationsdreieck, die parallel zu den Systemen Azobenzol : Stilben und Tolan : Stilben geführt werden, zeigen das Verhalten quasibinärer Systeme nach Typus I Roozeboom.

*C. System Bromcampher : Campher : Borneol.*

Die Angaben in der Literatur, wonach die drei Stoffe miteinander lückenlos mischbar sind, konnten nicht bestätigt werden. Vielmehr liegt in den beiden binären Systemen Bromcampher : Campher und Bromcampher : Borneol isodimorphe Mischkristallbildung vor, die auch im ternären System zur Ausbildung einer Mischungslücke führt.

Die binären Systeme:

Bromcampher : Campher : Eutektikum 18% Campher, 64°.

Bromcampher : Borneol : Eutektikum 14% Borneol, 64°.

Campher : Borneol : Mischkristalle, Typus I Roozeboom.

Während in der Literatur eine große Anzahl von Zweistoffsystemen isomorpher organischer Verbindungen existiert, war es bei der Abfassung des Kapitels „Schmelzgleichgewichte in organischen Systemen“ für das Tabellenwerk von *Landolt-Börnstein*<sup>1</sup> im Jahre 1955 nicht möglich, ein Dreistoffsystem organischer Stoffe aufzufinden, dessen Isomorphiebeziehungen richtig erfaßt waren<sup>2</sup>. Die im Schrifttum aufscheinenden Dreistoffsysteme waren nach der früher üblichen Arbeitsweise ohne Berücksichtigung der kristallmorphologischen Verhältnisse allein durch Bestimmung von Schmelz- bzw. Erstarrungspunkten ermittelt worden. Eine Überprüfung der entsprechenden binären Systeme nach der von *A. Kofler*<sup>3</sup> begründeten Mikrothermoanalyse ergab, daß jeweils zwei der drei Zweistoffsysteme, die einem Dreistoffsystem zugrunde liegen, eine früher nicht erkannte Isodimorphie aufwiesen. Um die dadurch entstandene Lücke in der Literatur über organische Dreistoffsysteme zu schließen, haben wir begonnen, verschiedene Typen von ternären Systemen zu bearbeiten. Von den hier vorliegenden drei Systemen sind zwei mit lückenloser Mischkristallbildung und ein System mit Mischungslücke. Bei letzterem handelt es sich um die Neuaufnahme eines bereits bekannten, aber als lückenlos mischbar beschriebenen Systems.

Unsere Untersuchungen führten uns zu einigen zweckmäßig erscheinenden Änderungen sowohl bezüglich der bisher üblichen graphischen Darstellung ternärer Systeme, als auch bezüglich der Herstellung der Mischungen, über die einleitend berichtet werden soll.

Um ein möglichst vollständiges und übersichtliches Bild des Dreistoffsystems zu erhalten, arbeiteten wir mit *Schnittserien* durch das Konzentrationsdreieck. Eine Schnittserie besteht aus einer Reihe von Schnitten, die jeweils parallel zu einer Seite des Konzentrationsdreiecks geführt werden. Jeder Einzelschnitt stellt ein quasibinäres System dar.

Zur graphischen Darstellung der Schnittserien verwenden wir rechtwinklige Koordinaten (Abb. 1). Für die dritte Komponente muß ein Hilfsmaßstab angelegt werden, der den ursprünglichen Maßstab halbiert. Wird dieser Hilfsmaßstab gleich 100 gesetzt, so kann der Gehalt der dritten Komponente für jeden Schnitt der Serie direkt in Gewichtsprozent abgelesen werden. *P* sei eine ternäre Mischung, deren Zusammensetzung aus der Abbildung ermittelt werden soll. Um den Gehalt der Mischung *P*

<sup>1</sup> *Landolt-Börnstein*, 6. Aufl., Bd. II/3. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.

<sup>2</sup> *A. Kofler*, private Mitteilung.

<sup>3</sup> *A. Kofler*, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 201 (1940).

an  $C$  zu finden, folgt man dem Schnitt bis zu seinem Beginn und legt die Parallele zur Ordinate. Am Hilfsmaßstab wird direkt der Prozentgehalt an  $C$  abgelesen ( $c$ ). Um den Prozentgehalt  $a$  und  $b$  der beiden Komponenten  $A$  und  $B$  zu ermitteln, wird durch  $P$  die Ordinate gelegt und am Hauptmaßstab abgelesen.

$$a = a' - c/2,$$

$$b = b' - c/2.$$

Die Darstellung von Schnittserien ermöglicht die Kontrolle jedes einzelnen Schnittes und jedes Punktes in dem System.

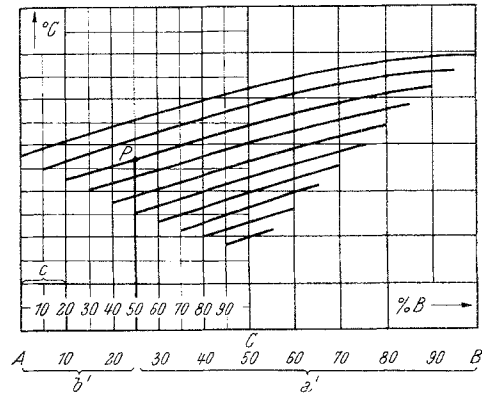


Abb. 1. Schnittserie

**Arbeitsmethode:** Nach der üblichen Arbeitsweise werden Mischungen von Dreistoffsystemen durch präzise Einwaage der Komponenten und darauffolgendes Verreiben in der Reibschale hergestellt. Da für eine Mischung 3 Wägungen notwendig sind und zur Aufnahme eines Dreistoffsystems etwa 50 Mischungen benötigt werden, müssen 150 Wägungen ausgeführt werden. Eine so große Anzahl von Wägungen erfordert einen erheblichen Aufwand an Zeit und Mühe. Eine wesentlich raschere Methode zur Herstellung der notwendigen Gemische für ein Dreistoffsystem ist die volumetrische Gewichtsbestimmung, die es zudem erlaubt, mit sehr geringen Substanzmengen zu arbeiten. Dabei wird die Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und in eine Mikrobürette überführt. Als geeignet ist ein Lösungsmittel dann zu betrachten, wenn es mit der gelösten Substanz nicht reagiert und sich leicht wieder von ihr abtrennen läßt. Das setzt einen relativ hohen Dampfdruck voraus, der sich andererseits für die Konstanthaltung der Konzentration hinderlich auswirkt. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, wird die Lösung in ein geschlossenes System Vorratsflasche-Bürette gebracht. Die Verschlüsse müssen dabei mit einem fettfreien Schmiermittel geschmiert werden. *Harrington* und *Starr*<sup>4</sup> geben ein ätherunlösliches Schmiermittel an, das sehr gut für diesen Zweck zu verwenden ist. Um die Flüchtigkeit des Lösungsmittels weiter herabzusetzen, wird die Vorratsflasche durch ein Wasserbad dauernd gekühlt.

Bei einem Dreistoffsystem werden drei gleichartige Büretten verwendet und so kann mit drei genauen Normalwägungen auf rasche Weise

<sup>4</sup> *B. L. Harrington* und *M. P. Starr*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 62 (1942).

jede gewünschte Anzahl von Mischungen hergestellt werden. Die Vorratsflasche kann von der Bürette jederzeit entfernt und zu etwaigen späteren Bestimmungen gut verschlossen im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Zur Überprüfung der volumetrischen Gewichtsbestimmung wurde eine Lösung von 1 g Azobenzol in 100 ml Äther in das System Vorratsflasche—Bürette eingebracht und die Konzentration der Lösung in gewissen Zeitabständen mit einem *Klett-Summerson-Photoelectric Colorimeter* geprüft. Während bei ungekühlter Vorratsflasche nach 10 Stdn. eine Konzentrationszunahme des Azobenzols um 1% festgestellt werden konnte, blieb die Konzentration in der gekühlten Flasche praktisch unverändert (letzte Ablesung nach 35 Stdn.). Für weniger stark flüchtige Lösungsmittel ist eine Kühlung nicht erforderlich.

Zur Herstellung der Gemische werden je 2 g der Substanz eingewogen und in 100 ml Lösungsmittel gelöst. Wir verwendeten als Lösungsmittel hauptsächlich Äther und Chloroform. Sofort nach Lösung der Substanz wird die Vorratsflasche an die Bürette angeschlossen und mit der Kühlung begonnen. Die Lösung wird dann je nach Gebrauch in die Bürette hinaufgepumpt und von dieser wird die gewünschte Menge in bereitstehende kleine Reibschalen abgelassen. Es erwies sich als zweckmäßig, eine größere Anzahl von Gemischen gleichzeitig herzustellen und alle Schalen zuerst mit derselben Lösung zu beschicken. Dadurch kann bis zum Einlassen der zweiten bzw. dritten Lösung schon ein Teil des Lösungsmittels verdunsten und man erhält kleinere Flüssigkeitsmengen. Nun läßt man das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur vollkommen verdunsten und hat dann in der Reibschale die drei Komponenten in der gewünschten Menge. Die Substanzen kristallisieren hauptsächlich an der Wand der Reibschale aus. Man löst sie mit etwa 1 ml Lösungsmittel von der Wand ab und verreibt sie nun sofort solange, bis das Gemisch vollkommen homogen und das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist.

Die Bestimmung der Punkte der Liquidus- und Soliduskurven erfolgte nach den Methoden von *L. und A. Kofler*<sup>5</sup>. Die Bestimmung der Schmelzpunkte flüchtiger Substanzen wurde im Kapillarröhrchen nach Art der von *Kofler* und *Brandstätter* ausgearbeiteten Molekulargewichtsbestimmung<sup>6</sup> durchgeführt.

A. Ternäres System Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon : Methyl-n-propylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon

Für dieses System wurde ein Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (*C*), das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol einen Schmp. von 94° zeigte, ein aus Äthylalkohol umkristallisier-

<sup>5</sup> *L. und A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden. Innsbruck: Universitätsverlag Wagner. 1954.

<sup>6</sup> *L. Kofler* und *M. Brandstätter*, Mikrochem. **33**, 20 (1947); **34**, 364 (1949).

Tabelle I

	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$	
$b_0 \rightarrow 0\% B$	94°	98°	101°	104°	106°	109°	110,5°	112°	113°	115°	117°
$b_1 \rightarrow 10\% B$	99°	102°	105,3°	108,7°	112°	114,4°	116,2°	118,7°	120,2°	122°	
$b_2 \rightarrow 20\% B$	104°	108,8°	112,6°	115,5°	118,8°	121,5°	124,2°	125,3°	126°		
$b_3 \rightarrow 30\% B$	110°	113,8°	117,3°	121,3°	124,2°	126,3°	128,2°	129°			
$b_4 \rightarrow 40\% B$	116°	120,2°	123,6°	126,3°	129°	131,2°	132°				
$b_5 \rightarrow 50\% B$	122°	125,8°	128,2°	131,6°	133,2°	134°					
$b_6 \rightarrow 60\% B$	127°	131,5°	133°	135°	136°						
$b_7 \rightarrow 70\% B$	131°	134,8°	137,2°	138°							
$b_8 \rightarrow 80\% B$	136°	139,3°	140°								
$b_9 \rightarrow 90\% B$	140°	142°									
100% B	144°										

tes Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (A) mit einem Schmp. von 117° und ein aus Äthylalkohol gereinigtes Methyl-n-propylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon (B) mit einem Schmp. von 144° verwendet. Die Hydrzone wurden nach der Vorschrift von C. F. H. Allen<sup>7</sup> her-

<sup>7</sup> C. F. H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2957 (1930).

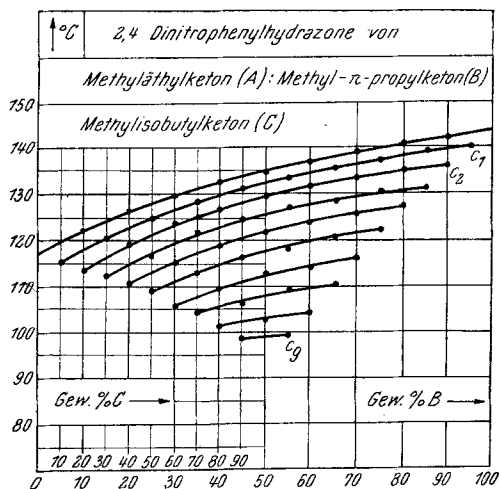


Abb. 2. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem A : B

gestellt. Die zu diesem Dreistoffsystem gehörenden Zweistoffsysteme C—A, C—B und A—B wurden bereits mikro-thermoanalytisch untersucht<sup>8</sup>. Bei allen drei Systemen wurde lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom gefunden. Die Kristallisationsverhältnisse am Dreistoffsystem wurden untersucht, indem eine Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeitet wurde. Die Meßergebnisse für die Liquiduspunkte sind in Ta-

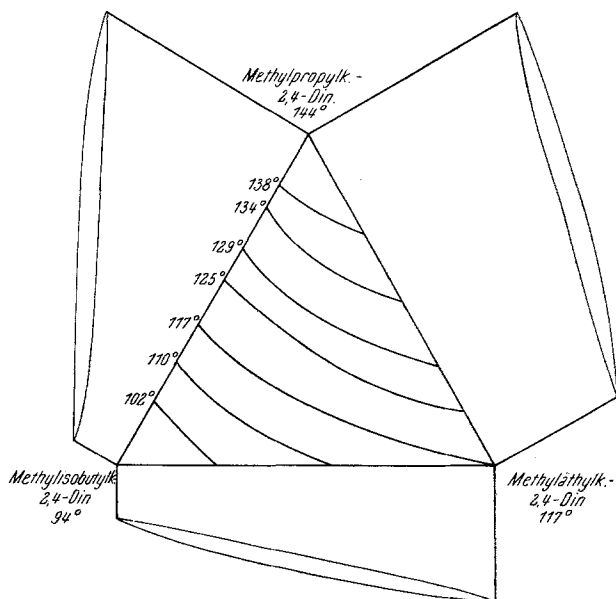


Abb. 3. Konzentrationsdreieck der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Methylisobutylketon, Methyläthylketon und Methyl-n-propylketon

belle 1 übersichtlich dargestellt. Die Schnittserie in Abb. 2 beginnt mit dem Schnitt  $c_9$  und endet mit dem Schnitt  $c_0$ , der das Zweistoffsystem

<sup>8</sup> M. Brandstätter, Mikrochem. 32, 33 (1944).

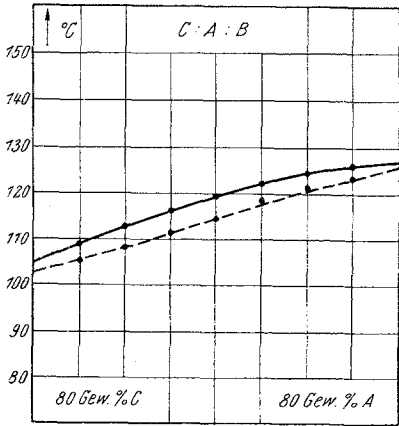


Abb. 4

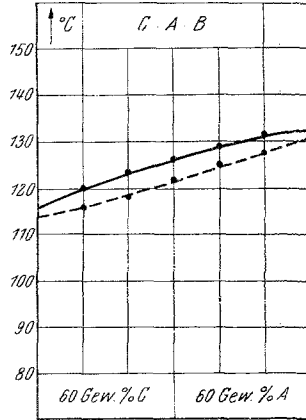


Abb. 5

Abb. 4, 5 und 6. Quasibinäre Systeme von Methylisobutylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon und Methyläthylketon-2,4-dinitrophenylhydrazon

A—B darstellt. Die in diesem Fall, vom Schnitt  $c_0$  aus betrachtet, um 10% je Schnitt steigende dritte Komponente ist C. Alle Schnitte der Serie  $c_1$  bis  $c_9$  verhalten sich wie ihr Grundschnitt  $c_0$ , sie zeigen lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom. Bei zunehmendem Gehalt an C sinken die Temperaturen der Liquidus- und Soliduspunkte in den quasibinären Systemen  $c_1$  bis  $c_9$ .

Abb. 3 zeigt das Konzentrationsdreieck mit eingezeichneten Isothermen. Zur Festlegung der Solidusfläche des Dreistoffsystems C—A—B wurden die Soliduspunkte der quasibinären Systeme  $b_2$ ,  $b_4$  und  $b_6$  bestimmt.

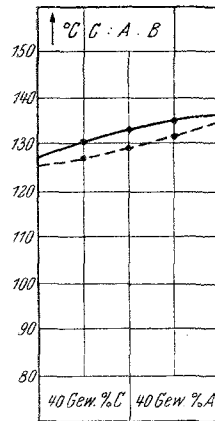


Abb. 6

Gew.-% A	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$b_2$ 20% B	102°	105°	108°	111°	114°	118°	121°	123°	125°
$b_4$ 40% B	114°	116°	118°	122°	125°	127°	130°		
$b_6$ 60% B	125°	127°	129°	132°	134°				

Die Abb. 4, 5 und 6 bringen die graphische Darstellung der Schnitte  $b_2$ ,  $b_4$ ,  $b_6$  mit Soliduskurven.

### B. Ternäres System Azobenzol:Tolan: Stilben

Für dieses System wurde Azobenzol puriss. Merck mit einem Schmp. von 68°, ein von der Fa. Schuchardt hergestelltes Stilben krist. reinst

Tabelle 2

	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\alpha_7$	$\alpha_8$	$\alpha_9$	
	0% Tolan	10% T	20% T	30% T	40% T	50% T	60% T	70% T	80% T	90% T	100% T
$b_0 \rightarrow 0\%$ Stilben	68°	66°	64°	61°	58°	55,5°	55°	55,5°	57°	59°	60°
$b_1 \rightarrow 10\%$ St	76,5°	73,4°	72,1°	70,5°	69°	69°	69°	69°	69,9°	70,5°	
$b_2 \rightarrow 20\%$ St	84°	82,1°	81,3°	80°	80°	80°	80°	80°	80°		
$b_3 \rightarrow 30\%$ St	91°	89,8°	88°	88°	88°	88°	88°	88°			
$b_4 \rightarrow 40\%$ St	97°	95,8°	95°	95°	95°	95°	95°				
$b_5 \rightarrow 50\%$ St	102°	102,1°	101,7°	102°	101,5°	101°					
$b_6 \rightarrow 60\%$ St	107°	107,7°	107,7°	107,7°	107°						
$b_7 \rightarrow 70\%$ St	112°	112,7°	112,7°	112°							
$b_8 \rightarrow 80\%$ St	116°	116,7°	116°								
$b_9 \rightarrow 90\%$ St	120°	120,5°									
100% St	124°										

mit einem Schmp. von 124° und ein von den Rütgerswerken hergestelltes Tolan mit einem Schmp. von 60° verwendet.

Aus den hauptsächlich auf *Boeris*<sup>9</sup> zurückgehenden und bei *Groth*<sup>10</sup> zusammengefaßten kristallographischen Untersuchungen geht hervor,

<sup>9</sup> *G. Boeris*, Atti Soc. Ital. Sci. Nat. Milano **39**, 120 (1900).

<sup>10</sup> *P. Groth*, Chemische Krystallographie, Bd. V, S. 60, 193, 192. Leipzig: W. Engelmann. 1910.





daß Azobenzol, Tolan und Stilben monoklin prismatisch kristallisieren. Bei Azobenzol und Tolan konnten in der Literatur keine Angaben über etwaigen Polymorphismus gefunden werden. Lediglich Stilben wird als dimorph bezeichnet<sup>11</sup>, kristallographisch erfaßt wurde diese zweite instabile Form jedoch noch nicht. Sie blieb für die hier vorliegenden Untersuchungen ohne Bedeutung.

Die zu diesem Dreistoffsystem gehörenden Zweistoffsysteme Azobenzol:Stilben, Azobenzol:Tolan und Tolan:Stilben wurden bereits

untersucht<sup>11, 12</sup>. Die beiden ersten Systeme wurden als lückenlos mischbar nach Typus I Roozeboom angegeben. Azobenzol und Tolan bilden eine lückenlose Mischkristallreihe (Typus III Roozeboom) mit flachem Kurvenverlauf. Das Minimum wurde bei 55° und 35% Azobenzol angenommen.

Die Kristallisationsverhältnisse am System Azobenzol:Tolan:Stilben wurden auf ähnliche Weise wie am vorhergehenden Dreistoffsystem untersucht. Es wurde eine Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeitet, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt sind.

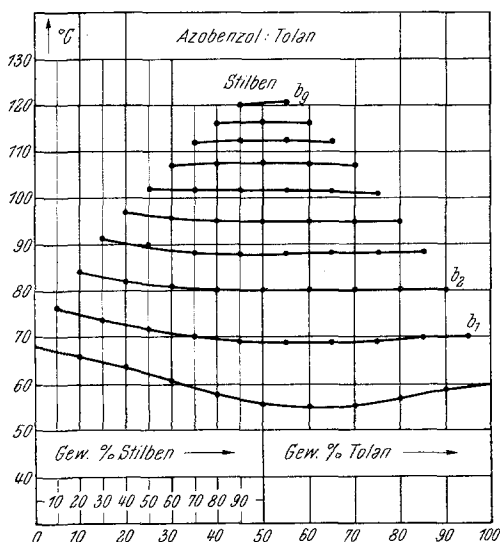


Abb. 7. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem Azobenzol:Tolan

Die Schnittserie in Abb. 7 beginnt mit dem Schnitt  $b_0$  und endet mit dem Schnitt  $b_3$ . Der Schnitt  $b_0$  stellt das Zweistoffsystem Azobenzol:Tolan dar. Alle Schnitte der Serie  $b_1$  bis  $b_3$  liegen parallel zu dem Zweistoffsystem Azobenzol:Tolan. Die quasibinären Systeme  $b_1$  bis  $b_3$  verhalten sich wie ihr Grundschnitt  $b_0$ , das heißt, sie zeigen lückenlose Mischbarkeit nach Typus III Roozeboom. Infolge der zunehmenden Verflachung der Minima bei steigender Konzentration von Stilben konnte die Lage der Minima der Schnitte  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  nicht mehr genau fixiert werden. Lediglich in Kontaktpräparaten mit Mischungen war

<sup>11</sup> A. Kofler und M. Brandstätter, Z. physik. Chem., Abt. A 190, 341 (1942).

<sup>12</sup> M. Brandstätter, Mikrochem. 33, 137 (1947).

es möglich, die Zugehörigkeit zu Typus III Roozeboom zu erkennen. Die quasibinären Schnitte  $b_4$  bis  $b_9$  bilden lückenlose Mischkristallreihen nach Typus I. Die übrigen Schnittserien zeigen lückenlose Mischkristallbildung nach Typus I Roozeboom.

In Abb. 8 ist der Verlauf der Isothermen im Konzentrationsdreieck aufgezeigt. Zur Festlegung der Solidusfläche im System Azobenzol : To-

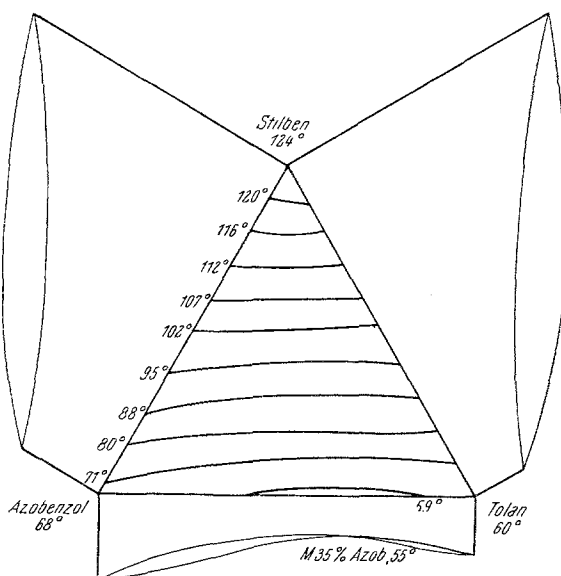


Abb. 8. Konzentrationsdreieck Azobenzol : Tolan : Stilben

lan : Stilben wurden die Soliduspunkte der quasibinären Systeme  $b_1$  bis  $b_9$  bestimmt (Tabelle 3).

### C. Ternäres System Bromcampher : Campher : Borneol

Dieses System wurde von *K. Hrynakowski* und Mitarbeitern<sup>13</sup> unter der Voraussetzung lückenloser Mischkristallbildung der drei Partner bearbeitet. Da dies jedoch nicht zutrifft, nahmen wir eine Neubearbeitung vor.

Das Stoffpaar Campher : Borneol war bereits mikro-thermoanalytisch untersucht (Typus I Roozeboom)<sup>14</sup>, so daß an Zweistoffsystemen noch die Paare Campher : Bromcampher und Bromcampher : Borneol aufzunehmen waren.

<sup>13</sup> *K. Hrynakowski, H. Staszewski und M. Szmyt, Z. physik. Chem., Abt. A 177, 95 (1936).*

<sup>14</sup> *M. Brandstätter und H. Frischmann, Scient. Pharmaceut. 21, 264 (1953).*

a) *Binäres System Campher : Bromcampher*

Es wurde racem. Campher vom Schmp. 178°, der über sein Semi-carbazon gereinigt worden war, sowie ein von der Fa. Merck bezogener  $\alpha$ -Br-d-Campher, DAB-Ware, mit einem Schmp. von 76° verwendet.

Nach Untersuchungen von *Wallerant*<sup>15</sup> kristallisiert Campher aus seiner Schmelze in vier Modifikationen, einer kubischen und drei rhomboidrischen Formen, deren Existenz an bestimmte Temperaturbereiche gebunden ist.

Bei den Untersuchungen am Heizmikroskop wurden nur die ersten drei von *Wallerant* angegebenen Modifikationen beobachtet<sup>14</sup>. Form II, die als raumtemperaturstabile Form anzusprechen ist und die auch in dem aus Lösungsmitteln oder durch Sublimation gewonnenen Campher vorliegt, steht zur Hochtemperaturform (I) im Verhältnis der Enantiotropie. Ihre Umwandlung in diese ist zwischen gekreuzten Polarisations-elementen am Verlust der Doppelbrechung zu erkennen, der Umwandlungspunkt liegt bei 102,5°. Form II tritt immer dann auf, wenn die Schmelze rasch abgekühlt wird. Bei vorsichtigem langsamem Abkühlen kann auch mitunter die dritte Form des Camphers mit einem tieferliegenden Up. (97 bis 98°) erhalten werden. Sie verhält sich ebenfalls gegen die kubische Hochtemperaturform enantiotrop. Gegenüber Form II verhält sich diese selten auftretende Modifikation III monotrop instabil.

$\alpha$ -Br-d-Campher kristallisiert monoklin sphenoidisch<sup>16</sup>. *Hrynakowski*, der das System Bromcampher : Campher im Jahre 1936 bearbeitete<sup>13</sup>, machte keine Angaben über einen eventuellen Polymorphismus des Bromcamphers. *Padoa*<sup>17</sup> gibt eine instabile Modifikation mit einem Schmp. von etwa 45° an.

Bei den Untersuchungen des Reinpräparates am Heizmikroskop trat die instabile Form nicht auf. An den Zweistoffsystemen Bromcampher : Campher und Bromcampher : Borneol ließen sich jedoch die Schmelzkurven von Campher ausgehend weit in den instabilen Bereich des Bromcamphers verfolgen (Abb. 9, 10). Die Verlängerung der Kurvenäste ergibt für die instabile Form einen Schmp. von  $\sim 45^\circ$ , so daß die Angaben von *Padoa* auch durch die Untersuchungen am Heizmikroskop gesichert erscheinen. Untersuchungen am Kontaktpräparat zeigen eindeutig, daß zwischen Campher und Bromcampher eine Mischungslücke besteht. In der Mischzone tritt ein Streifen von optisch isotropen Kristallen auf, während Bromcampher und Campher anisotrop kristallisieren. Der reine Campher wandelt sich bei einer Temperatur von 102,5° um, die Mischkristalle mit Bromcampher machen dagegen diese spontane

<sup>15</sup> *F. Wallerant*, C. r. acad. sci., Paris 158, 597 (1914).

<sup>16</sup> *P. Groth*, Chemische Krystallographie, Bd. III, S. 688. Leipzig: Verlag W. Engelmann. 1910.

<sup>17</sup> *M. Padoa*, Atti Acad. Lincei V, 13, I, 723 (1904).

Umwandlung nicht mit. Erst nach längerem Liegen bei Zimmertemperatur tritt auch in der Mischzone teilweise Umwandlung ein. Beim Erwärmen zeigt sich im Kontaktpräparat bei  $64^\circ$  das Auftreten eines eutektischen Streifens zwischen den doppelbrechenden Mischkristallen des stabilen Bromcamphers und den einfach brechenden der Hochtemperaturform des Camphers, die mit der instabilen Form des Bromcamphers isomorph ist.

Die Meßergebnisse für das System *Bromcampher: Campher*, die in höheren Temperaturbereichen durch Bestimmungen im zugeschmolzenen Röhrchen gewonnen wurden, sind nachstehend angeführt.

Gew.-% Campher	0	1	5	10	14	15	17	18	20
Soliduspunkt . . .	—	$73,7^\circ$	$64^\circ$	$63,8^\circ$	—	—	—	$64^\circ$	$64^\circ$
Liquiduspunkt . . .	$76^\circ$	$75,5^\circ$	$73,7^\circ$	$71,2^\circ$	$68^\circ$	$67^\circ$	$65,7^\circ$	$64^\circ$	$66^\circ$
Modifikation II. . .	—	—	—	—	$56,7^\circ$	$58,6^\circ$	$60,9^\circ$	—	—
Gew.-% Campher	30	40	50	60	70	80	90	100	
Soliduspunkt . . .	$64^\circ$	$77,5^\circ$	$86,5^\circ$	$101^\circ$	$117^\circ$	$135^\circ$	$154^\circ$	—	
Liquiduspunkt . . .	$81,7^\circ$	$99,8^\circ$	$117^\circ$	$129,8^\circ$	$143,7^\circ$	$155,5^\circ$	$168,4^\circ$	$178^\circ$	

Es liegt Isodimorphie (Typus V Roozeboom) vor, mit einem eutektischen Punkt bei  $64^\circ$  und 18% Campher (Abb. 9). Die Punkte des stabilen Kurvenanteiles auf der Bromcampherseite wurden an rasch erstarrten Kristallfilmpräparaten der Gemische bestimmt. Zur Bestimmung der Punkte des instabilen Kurvenanteiles wurden die Kristallfilmpräparate der betreffenden Gemische zuerst durchgeschmolzen und dann auf dem Heizmikroskop langsam abgekühlt. Dabei kristallisierte die instabile Modifikation in Form von nicht doppelbrechenden kleinen Sternchen, der Kristallform des kubischen Camphers aus. Es durfte jedoch die Schmelze nicht zu tief unterkühlt werden, da sonst die instabile Form durch Kristallisationskeime der stabilen Modifikation des Bromcamphers umgewandelt wurde.

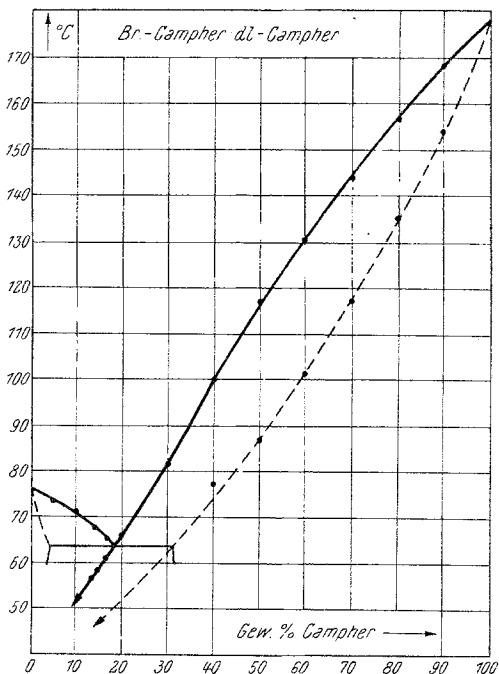


Abb. 9. Binäres System Bromcampher: Campher

## b) Binäres System Bromcampher : Borneol

Für diese Untersuchungen wurde der bereits beschriebene  $\alpha$ -Brom-d-campher sowie ein durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther gereinigtes d-Borneol der Fa. Schuchardt vom Schmp. 205° verwendet.

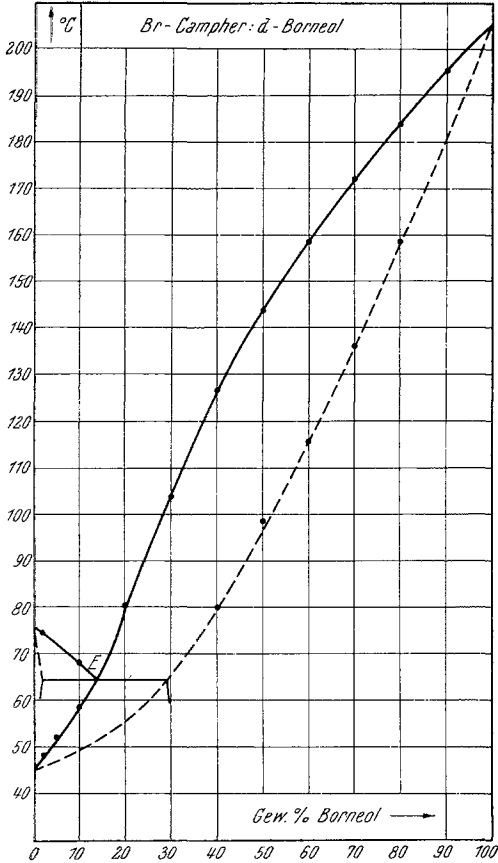


Abb. 10.  
Binäres System Bromcampher : Borneol

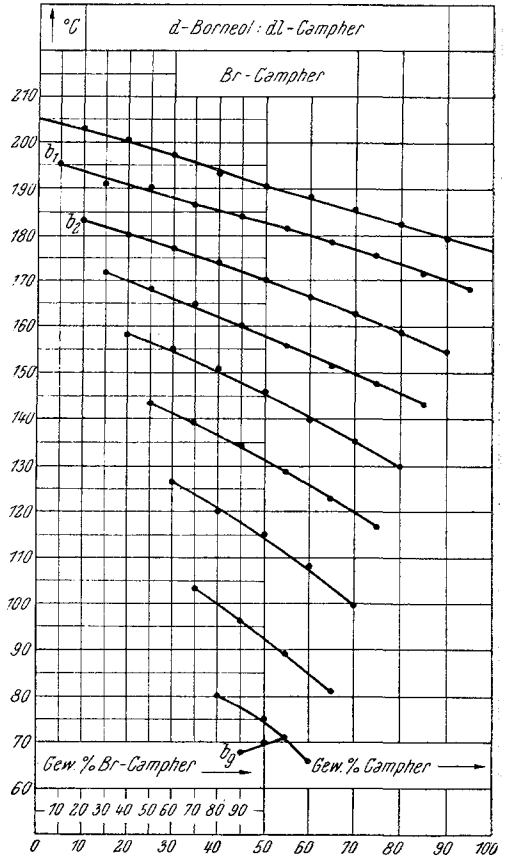


Abb. 11. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem  
Borneol : Campher

Borneol kristallisiert nach den bei *Groth* zusammengefaßten Angaben monoklin prismatisch<sup>18</sup>. Dipolmessungen von Borneolkristallen<sup>19</sup> zeigten ebenfalls wie bei Campher eine Umwandlung des Kristallgitters. *White*<sup>20</sup>

<sup>18</sup> *P. Groth*, Chemische Krystallographie, Bd. II, S. 673. Leipzig: Verlag W. Engelmann. 1910.

<sup>19</sup> *W. A. Yager* und *S. O. Morgan*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2071 (1935).

<sup>20</sup> *A. H. White* und *W. S. Bishop*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 8 (1940).

fand auf Grund von Messungen der Dielektrizitätskonstanten den Umwandlungspunkt von l-Borneol bei 71 bis 75°. Untersuchungen am Heizmikroskop<sup>14</sup> ergaben den Umwandlungspunkt von d-Borneol bei 72 bis 75°.

Gew.-% Borneol .	0	2	5	10	13	14	16	20
Soliduspunkt ....	—	64°	64°	64°	64°	64°	64°	64°
Liquiduspunkt ...	76°	74,5°	72°	68,2°	65,7°	64°	69,7°	80,4°
Modifikation II ..	—	48°	52°	58,5°	63,7°	64°	—	—
Gew.-% Borneol .	30	40	50	60	70	80	90	100
Soliduspunkt ....	64°	80°	97°	115°	136°	158°	—	—
Liquiduspunkt ...	103,8°	126,7°	143,7°	158,3°	172°	183,4°	195°	205°

Die Punkte der stabilen und instabilen Kurvenanteile wurden auf dieselbe Weise wie beim System mit Campher bestimmt. Der Kurvenast von der kubischen Hochtemperaturform des Borneols ausgehend, ließ sich wiederum weit in das instabile Gebiet des Bromcamphers verfolgen. Ebenso wie bei dem System Bromcampher : Campher ergibt sich auch für Bromcampher : Borneol beschränkte Mischbarkeit auf Grund von Isodimorphie (Typus V Roozeboom). Der eutektische Punkt liegt bei 14% Borneol und 64° (Abb. 10). Sowohl in dem System mit Campher als auch in dem mit Borneol nehmen nur die Hochtemperaturformen dieser Stoffe an der Bildung der Schmelzkurven teil. Die Umwandlungspunkte sinken mit steigender Konzentration an Bromcampher ab, ihre Bestimmung auf optischem Wege wurde bei höheren Konzentrationen unmöglich, da insbesondere Borneol von vornherein schon äußerst schwach doppelbrechend ist.

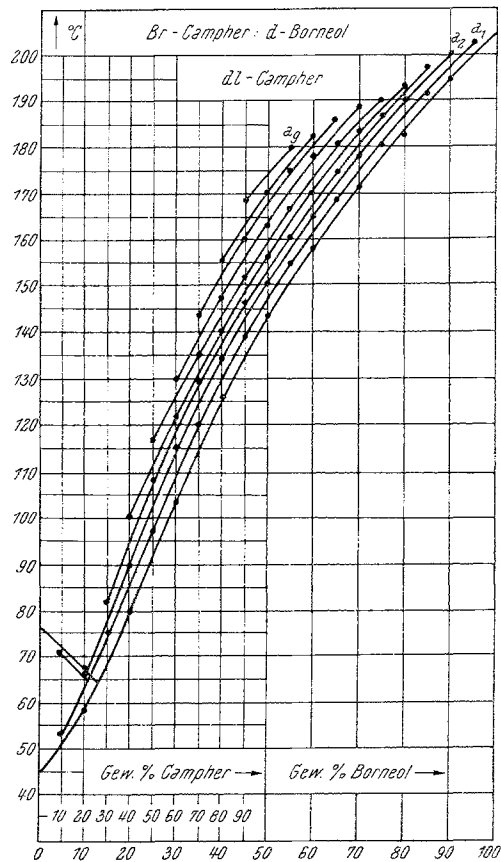


Abb. 12. Schnittserie parallel zum Zweistoffsystem Bromcampher : Borneol

Tabelle 4

	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$a_7$	$a_8$	$a_9$	
	0% Camp.	10% C	20% C	30% C	40% C	50% C	60% C	70% C	80% C	90% C	100% C
$b_0 \rightarrow$	0% Br-C.	203,5°	200,8°	197,3°	193,2°	190,5°	188,4°	185,9°	182,7°	179,5°	178°
$b_1 \rightarrow$	10% Br-C.	191,7°	190,4°	186,8°	184,2°	181,6°	179°	175,9°	171,3°	168,4°	
$b_2 \rightarrow$	20% Br-C.	183,4°	177,9°	174,7°	170°	167°	162,5°	158,6°	155,5°		
$b_3 \rightarrow$	30% Br-C.	172°	168,3°	165°	160,5°	156,2°	151,4°	148°	143,7°		
$b_4 \rightarrow$	40% Br-C.	158,3°	155,5°	151,2°	146,5°	140°	135,5°	129,8°			
$b_5 \rightarrow$	50% Br-C.	143,7°	139,5°	134,2°	129,5°	122,5°	117°				
$b_6 \rightarrow$	60% Br-C.	126,7°	120,8°	115,7°	108,8°	99,8°					
$b_7 \rightarrow$	70% Br-C.	103,8°	97°	89,8°	81,7°						
$b_8 \rightarrow$	80% Br-C.	80,4°	76,1°	66°							
$b_9 \rightarrow$	90% Br-C.	68,2°	71,2°								
	100% Br-C.	76°									

Die Kristallisationsverhältnisse des *Dreistoffsystems* Bromcampher : Campher : Borneol wurden auf ähnliche Weise wie bei den vorher beschriebenen Dreistoffsystemen untersucht, es wurden die Diagramme einer Anzahl von Schnitten durch das Konzentrationsdreieck des Systems bearbeitet, deren Ergebnisse in Tabelle 4 zusammengestellt sind. Die quasibinären Systeme der Schnittserie  $b_1$  bis  $b_9$  (Abb. 11) verhalten sich



bis  $b_8$  wie das Zweistoffsystem Borneol : Campher, das als Grundschnitt  $b_0$  fungiert. Sie zeigen alle wie dieses lückenlose Mischbarkeit nach Typus I Roozeboom. Das quasibinäre System  $b_9$  bildet ebenfalls einen Typus I Roozeboom, doch liegt es jenseits der Eutektikumlinie, so daß die Kristalle dem Kristallgittertyp des Bromcamphers entsprechen. Von der Schnitt-

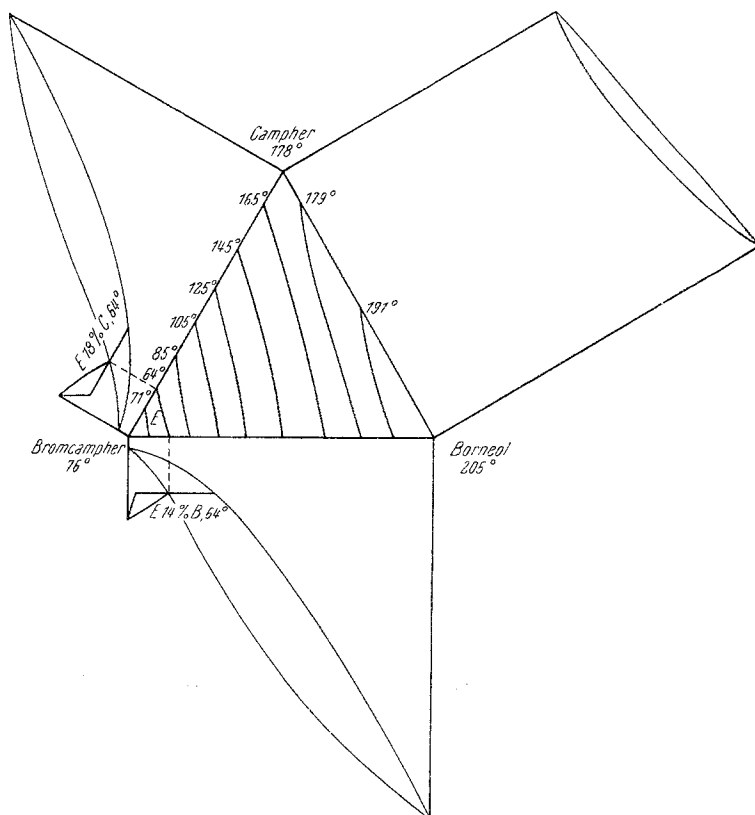


Abb. 13. Konzentrationsdreieck Bromcampher : Campher : Borneol

serie  $a_1$  bis  $a_9$  (Abb. 12), der das Zweistoffsystem Bromcampher : Campher zugrunde liegt ( $a_0$ ), zeigt Schnitt  $a_1$  wie dieses noch beschränkte Mischbarkeit nach Typus V, während die Schnitte  $a_2$  bis  $a_9$  lückenlose Mischkristallreihen aufweisen. Die Schnitte der Serie  $c_1$  bis  $c_9$  zeigen analoges Verhalten.

Das Konzentrationsdreieck mit den Isothermen ist in Abb. 13 dargestellt.

Zur Festlegung der Solidusfläche für das Dreistoffsystem Bromcampher : Borneol : Campher wurden die Soliduspunkte für die quasi-

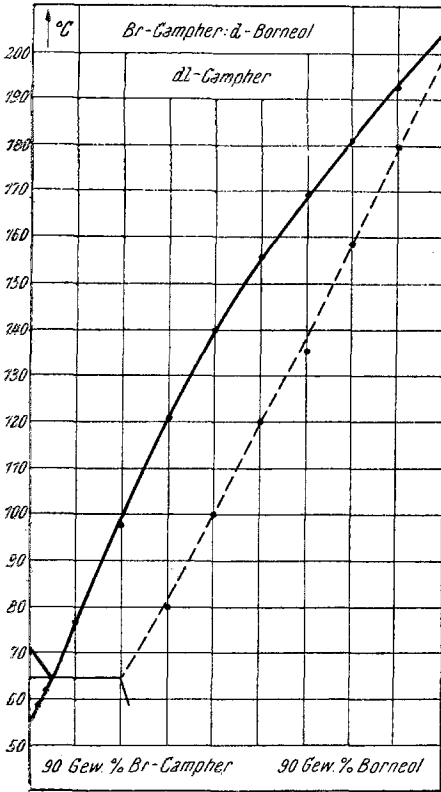


Abb. 14.

Quasibinäres System  $a_1$  Bromcampher : Borneol

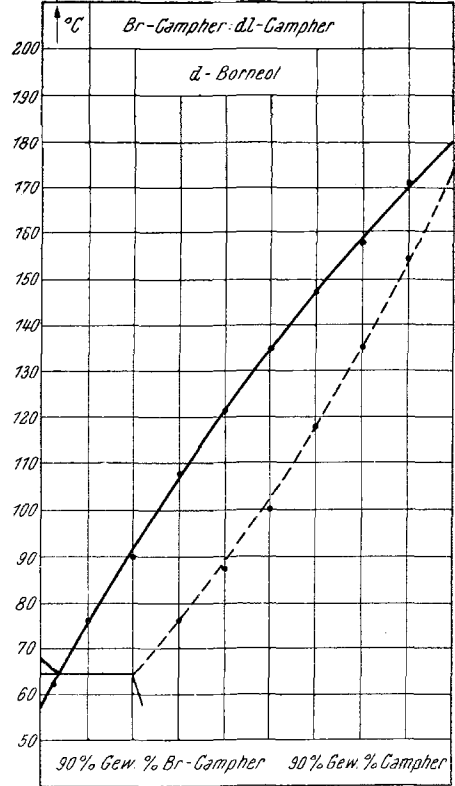


Abb. 15.

Quasibinäres System  $c_1$  Bromcampher : Campher

binären Systeme  $a_1$  und  $c_1$  bestimmt. Der Gehalt an Campher bzw. Borneol beträgt 10%.

Gew.-% Borneol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Gew.-% Br-Campher	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Soliduspunkt	64°	64°	64°	80°	100°	120°	135°	158°	180°	198,5°
Gew.-% Campher	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Gew.-% Br-Campher	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Soliduspunkt	64°	64°	64°	76°	88°	100°	119°	135°	155°	175,5°

Das Eutektikum im quasibinären System Bromcampher : Borneol liegt bei 5,5% Borneol und 64° (Abb. 14). Das Eutektikum im quasibinären System Bromcampher : Campher liegt bei 4% Campher und 64° (Abb. 15).