

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXV. Mitteilung

## Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen

Von

Robert Kremann, Heinz Hohl und Robert Müller II

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 13 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Aus den Untersuchungen von R. Kremann und O. Wilk (Monatshefte für Chemie, *40*, 237, 1919) geht hervor, daß das Triphenylcarbinol mit Phenol, sowie mit  $\alpha$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthol ein einfaches Eutektikum gibt, mit den Dioxybenzolen aber Verbindungen der Zusammensetzung von 2 Mol Dioxybenzol  $\cdot$  1 Mol Triphenylcarbinol.

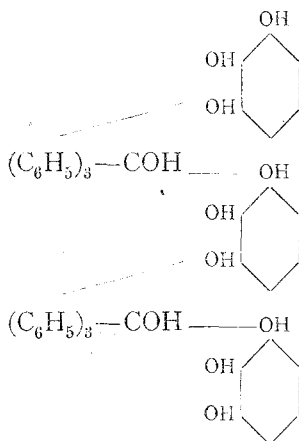
Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Verbindungsfähigkeit des analogen Trimethylcarbinols (vgl. Monatshefte für Chemie, *40*, 205, 1919) müssen wir annehmen, daß am Triphenylcarbinol es zumindest zur Betätigung zweier Valenzzentren kommt, eines an der OH-Gruppe und eines an den benzoiden Resten, von denen jedes sich mit je einer OH-Gruppe je eines Moleküls Dioxybenzol zu verketteten vermag.

Es schien uns hier der Vollständigkeit halber von Interesse, das System Pyrogallol—Triphenylcarbinol zu untersuchen. Es ist aus zahlreichen analogen Fällen bekannt, daß sich im Pyrogallol nur selten alle drei Valenzzentren der OH-Gruppe betätigen, sondern infolge sterischer Valenzbehinderung nur ein Teil derselben.

Wie aus dem in Fig. 1 gegebenen Zustandsdiagramm zu ersehen ist, entspricht die Zusammensetzung der hier vorliegenden Verbindung der Formel

2 Triphenylcarbinol • 3 Pyrogallol;

d. h. wenn wir im Triphenylcarbinol zwei Valenzzentren annehmen dürfen, sind die Bindungsverhältnisse etwa in der folgenden Weise zu verbildlichen:



Im weiteren schien es uns von Interesse, zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Einführung einer Nitrogruppe an Stelle einer zweiten OH-Gruppe die Neigung des Phenols zur Bildung von Verbindungen mit Triphenylcarbinol beeinflussen würde. Es ergibt sich, wie die Figuren 2 und 3 es zeigen, die Einführung einer  $\text{NO}_2$ -Gruppe weder in *o*- noch in *p*-Stellung das Phenol befähigt, mit Triphenylcarbinol zu Verbindungen zusammenzutreten. Dies ist nur der Fall bei Einführung der Nitrogruppe in *m*-Stellung, indem, wie Fig. 4 es zeigt, *m*-Nitrophenol mit Triphenylcarbinol eine im Schmelzfluß weitgehend dissoziierte Verbindung, vermutlich der Zusammensetzung 2 Nitrophenol • 1 Triphenylcarbinol, gibt.

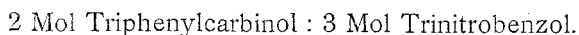
Die Nitrogruppe selbst scheint Triphenylcarbinol gegenüber ein weitaus schwächerer Träger der Verbindungsfähigkeit zu sein als die OH-Gruppe, indem, wie die Figuren 6, 7, 8, 9 und 10 es zeigen, weder *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol noch 1, 2, 4-Dinitrotoluol und selbst nicht das Trinitrotoluol mit Triphenylcarbinol Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika geben.

Ersatz der beiden OH-Gruppen der Dioxybenzole durch zwei Nitrogruppen hebt also die Verbindungsfähigkeit Triphenylcarbinol gegenüber restlos auf.

Es ist also die totale Affinität in den Systemen Dinitrobenzol—Triphenylcarbinol zu klein, um den Schwellenwert zu erreichen, der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande nötig ist.

Derselbe wird jedoch erreicht durch Einführung einer dritten Nitrogruppe, indem das Triphenylcarbinol, wie Fig. 11 es zeigt, mit Trinitrobenzol eine homogen schmelzende Verbindung gibt.

Ihre Zusammensetzung ist ganz auffallender Weise analog der der oberwähnten Verbindung von Pyrogallol mit Triphenylcarbinol. Sie entspricht der Formel



Wir dürfen hier also eine Symbasie der drei Nitrogruppen mit den drei OH-Gruppen vermuten und für die Konstitution der Verbindung uns einer analogen Verbildlichung bedienen.

Diese Verbindung bildet sich aber kaum unter Wirkung einer kräftigen Affinität der Komponenten, wofür unter anderem schon ihre von der Äquimolarität abweichende Zusammensetzung spricht. Damit steht jedenfalls im Zusammenhang, daß die Einführung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe in das Trinitrobenzol genügt, den Schwellenwert der totalen Affinität soweit herabzusetzen, daß es im System  $\alpha$ -Trinitrotoluol—Triphenylcarbinol nicht mehr zur Bildung einer Verbindung, sondern nur zur Ausbildung eines einfachen Eutektikums kommt.

Bei Steigerung der Zahl der in Benzol, beziehungsweise Phenol eingeführten Nitrogruppen tritt also eine steigende Affinität Triphenylcarbinol gegenüber in Erscheinung.

Im Trinitrophenol (Pikrinsäure) wird dieselbe naturgemäß noch größer sein als im Trinitrobenzol. Damit steht in Übereinstimmung, daß im System Pikrinsäure—Triphenylcarbinol eine homogen schmelzende äquimolekulare Verbindung relativ geringer Dissoziation (geringer Abflachung des Maximums) im Schmelzfluß vorliegt, wie das in Fig. 5 dargestellte Zustandsdiagramm es zeigt.

Denn bei stark ausgeprägter Affinität, d. i. bei erheblicher Intensität je eines Valenzkraftfeldes der Komponenten, wird sich eben nur dieses infolge seiner erheblichen Intensität betätigen und die von Haus aus schwächeren Valenzkraftfelder werden vom intensivsten Kraftfeld geradezu geschwächt und unwirksam bleiben. Im besonderen Falle wird sich also im System Triphenylcarbinol—Pikrinsäure nur je ein Valenzkraftfeld der Komponenten betätigen, es also damit zur Bildung einer äquimolekularen Verbindung kommen.

Was das Verhalten der Amine Triphenylcarbinol gegenüber anlangt, geben von einwertigen Aminen nur solche, die den Naphtalinring als Stammkörper enthalten, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin, mit Triphenylcarbinol Verbindungen, während ein gleiches bei *p*-Toluidin nicht der Fall ist.

In Analogie mit den Phenolen, wo nur die zweiwertigen, nicht aber die einwertigen mit Triphenylcarbinol Verbindungen liefern, wäre es nicht unmöglich gewesen, daß zwar nicht die einwertigen Amine des Benzols und seiner Derivate, wohl aber die zweiwertigen,

die Phenylendiamine mit Triphenylcarbinol zu Verbindungen zusammentreten.

Die Aufnahme der einschlägigen Zustandsdiagramme ergab aber, wie die Figuren 12 und 13 es zeigen, daß weder das *m*- noch das *p*-Phenylendiamin, ebensowenig wie das einwertige *p*-Toluidin, mit Triphenylcarbinol Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika liefern. Es liegt also bezüglich der Neigung zur Bildung von Verbindungen des Triphenylcarbinols keine Analogie zwischen den Phenolen einerseits, den Aminen andererseits vor.

## Experimenteller Teil.

### I. Das System Pyrogallol—Triphenylcarbinol.

Wie aus den in Tabelle I mitgeteilten und in Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsergebnissen zu ersehen ist, liegt in diesem System, außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten ein durch ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 58% Triphenylcarbinol und 97° laufender, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie vor.

Da sich für eine Verbindung von

2 Mol Triphenylcarbinol · 3 Mol Pyrogallol

ein Gehalt von 57·9% Triphenylcarbinol berechnet, dürfen wir diese Zusammensetzung als die der Verbindung annehmen. Ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol liegt bei 65° und 70% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Pyrogallol bei 76° und 49% Triphenylcarbinol.

Die beiden Eutektika ergaben sich außer durch die Schnittpunkte der bezüglichen Schmelzlinien aus sekundären, gut ausgeprägten Haltpunkten bei den diesbezüglichen Temperaturen.

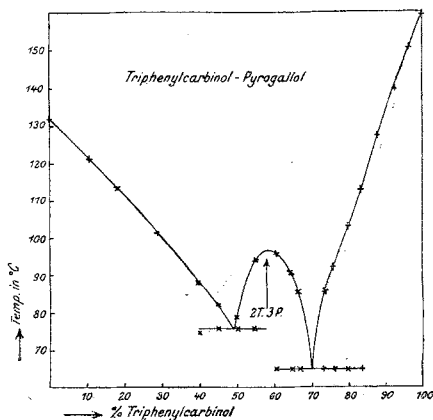


Fig. 1.

Tabelle I.  
System Triphenylcarbinol—Pyrogallol.

*a)* Menge: Pyrogallol 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	132·0°
0·24	2·24	10·7	121·0
0·44	2·44	18·0	113·0
0·84	2·84	29·6	101·5
1·32	3·32	39·8	88·5 <sup>1</sup>
1·63	3·63	44·9	82·5 <sup>2</sup>
2·16	4·16	50·2	79·0 <sup>2</sup>
2·43	4·43	54·9	94·0 <sup>2</sup>
3·06	5·06	60·5	96·0 <sup>3</sup>
3·58	5·58	64·3	90·0 <sup>3</sup>
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°			
2    »	»	»	76·0°
3    »	»	»	65·0°

*b)* Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	159·0°
0·10	3·10	96·8	151·0
0·23	3·23	92·8	140·0
0·41	3·41	88·0	128·0
0·60	3·60	83·3	113·0 <sup>1</sup>
0·74	3·74	80·5	103·0 <sup>1</sup>
0·94	3·94	76·1	92·0 <sup>1</sup>
1·09	4·09	73·4	86·0 <sup>1</sup>
1·49	4·49	66·8	86·5
1·65	4·65	64·5	91·0
1·97	4·97	60·4	96·0
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°			

## II. Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Nitrophenolen.

Aus den in den Tabellen II und III niedergelegten und in den Figuren 2 und 3 graphisch dargestellten Versuchen geht hervor, daß in den Systemen Triphenylcarbinol—*o*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol keine Verbindungen im festen Zustande vorliegen, sondern einfache Eutektika der folgenden Lage: Im System

Triphenylcarbinol—*o*-Nitrophenol bei 41° und 90% *o*-Nitrophenol.  
 » —*p*- » » 97 » 63 *p*- »

Im System *m*-Nitrophenol—Triphenylcarbinol liegt, wie die in Tabelle IV wiedergegebenen und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse es zeigen, zwischen den beiden Schmelzlinien der beiden Komponenten ein von zwei verschiedenen sekundären Haltpunkten konstanter Temperatur bei 84, beziehungsweise 85° und 30, beziehungsweise 40% Triphenylcarbinol eingegrenzter, leicht gegen die Seite der triphenylcarbinolreicheren Schmelzen ansteigende Ast des Schmelzdiagrammes vor, der der primären Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Es handelt sich also um eine inhomogen, unter erheblicher Dissoziation schmelzende Verbindung, die sich durch einen Umwandlungspunkt bei 40% Triphenylcarbinol und 85° auszeichnet, während die thermischen Effekte in den triphenylcarbinolärmeren Schmelzen bei 84°, dem bei dieser Temperatur und 30% Triphenylcarbinol liegenden Eutektikum der Verbindung mit *m*-Nitrophenol entsprechen.

Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anlangt, so dürfen wir, da eine *m*-nitrophenolreichere Verbindung als die der Verbindung

2 Mole *m*-Nitrophenol•1 Mol Triphenylcarbinol

entspricht, unwahrscheinlich ist, diese Verbindung als den im Intervall 30 bis 40% Triphenylcarbinol sich primär abscheidenden Bodenkörper ansprechen.

In einer solchen Verbindung berechnet sich ein Triphenylcarbinolgehalt von 48.5%, während sich beispielsweise für die äquimolekulare Verbindung ein solcher von 65% berechnet.

Letzte Verbindung liegt zu weit vom Umwandlungspunkt ab, als daß bei extrapolatorischer Verlängerung der Schmelzlinie der Verbindung dieselbe bei einem solchen Triphenylcarbinolgehalt gegen ein Maximum konvergiert. Dies ist vielmehr der Fall für einen Gehalt, wie es der oben angenommenen Verbindung von 2 Mole *m*-Nitrophenol•1 Mol Triphenylcarbinol entspricht.

Im System mit Pikrinsäure durchläuft, wie aus den in Tabelle V wiedergegebenen und in Fig. 5 dargestellten Versuchsergebnissen

ersichtlich, der außer den Schmelzlinien der Komponenten vorliegende, einer Verbindung beider entsprechende Ast des Zustandsdiagrammes durch ein scharf ausgeprägtes Maximum bei  $138.5^{\circ}$  und  $53\%$  Triphenylcarbinol, das der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entspricht.

Für eine solche berechnet sich ein Gehalt von  $53.2\%$  Triphenylcarbinol. Ihr Eutektikum mit Pikrinsäure liegt bei  $110^{\circ}$  und  $23\%$  Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei  $67\%$  Triphenylcarbinol und  $122^{\circ}$ .

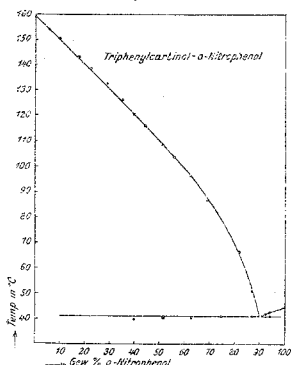


Fig. 2.

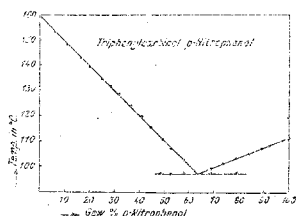


Fig. 3.

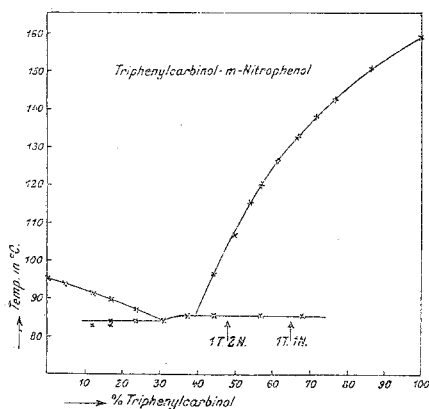


Fig. 4.

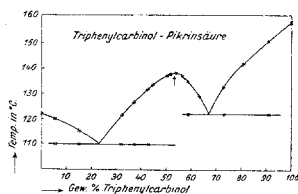


Fig. 5.

Tabelle II.

System Triphenylcarbinol—*o*-Nitrophenol.a) Menge: Triphenylcarbinol 2·408 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·408	100·0	159·5°
0·153	2·561	94·0	154·0
0·263	2·671	90·2	150·6
0·515	2·923	82·4	143·0
0·695	3·103	77·6	138·5
0·975	3·383	71·2	132·5
1·280	3·688	65·3	126·0
1·605	4·013	60·0	120·5 <sup>1</sup>
1·943	4·351	55·3	116·0
2·579	4·987	48·3	109·1 <sup>2</sup>
3·168	5·576	43·2	104·0
4·045	6·453	37·3	96·5 <sup>2</sup>
5·533	7·941	30·3	87·0
7·015	9·423	25·6	79·5 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 40·0°  
<sup>2</sup>       "               "               "               "       40·5°

b) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	44·7°
0·170	3·170	5·4	42·7 <sup>1</sup>
0·247	3·247	7·6	42·0 <sup>1</sup>
0·446	3·446	12·9	31·0 <sup>1</sup>
0·650	3·650	17·8	66·5
1·034	4·034	25·6	80·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°



Tabelle III.

System Triphenylcarbinol—*p*-Nitrophenol.a) Menge: Triphenylcarbinol 2·500 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	159·5°
0·163	2·663	6·1	153·2
0·314	2·814	11·2	147·8
0·497	2·997	16·6	143·0
0·617	3·117	19·8	139·5
0·812	3·312	24·5	134·5
0·995	3·495	28·5	131·5
1·165	3·665	31·8	129·0
1·455	3·955	36·8	124·0
1·741	4·241	41·1	120·0
1·993	4·493	44·4	115·5
2·377	4·877	48·7	110·8 <sup>1</sup>
2·776	5·276	52·6	107·0 <sup>2</sup>
3·464	5·964	58·1	102·0 <sup>1</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 97·5°  
2 „ „ „ „ 96·8°

b) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	111·5°
0·084	3·084	97·2	110·0
0·258	3·258	92·1	108·0
0·378	3·378	88·8	107·0
0·562	3·562	84·2	105·0
0·780	3·780	79·4	103·3 <sup>1</sup>
1·078	4·078	73·6	101·5 <sup>1</sup>
1·374	4·374	68·6	99·0 <sup>1</sup>
1·838	4·838	62·0	98·5 <sup>1</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 97·5°

Tabelle IV.

System Triphenylcarbinol — *m*-Nitrophenol.

a) Menge: Nitrophenol 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	95·5°
0·10	2·10	4·8	94·0
0·28	2·28	12·3	91·0 <sup>1</sup>
0·41	2·41	17·0	89·0 <sup>2</sup>
0·63	2·63	24·0	87·0 <sup>2</sup>
0·93	2·93	31·7	84·0
1·22	3·22	37·9	85·0
1·61	3·61	44·6	96·0 <sup>3</sup>
2·03	4·03	50·4	106·0
2·66	4·66	57·1	120·0 <sup>3</sup>
4·05	6·05	67·0	132·5
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83·0°			
2	»	»	84·0°
3	»	»	85·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0°
0·31	2·31	86·6	150·0
0·59	2·59	77·2	142·5
0·80	2·80	71·4	138·0
0·96	2·96	67·6	133·0 <sup>1</sup>
1·24	3·24	61·7	126·0 <sup>1</sup>
1·69	3·69	54·2	115·0 <sup>1</sup>
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85·0°			

Tabelle V.

## System Triphenylcarbinol—Pikrinsäure.

a) Menge: Pikrinsäure 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	122·0°
0·11	2·11	5·2	120·0 <sup>1</sup>
0·37	2·37	15·2	115·0 <sup>1</sup>
0·95	2·95	32·3	121·5 <sup>1</sup>
1·19	3·19	37·3	126·5 <sup>1</sup>
1·50	3·50	42·8	131·5 <sup>1</sup>
1·63	3·63	44·8	134·0
2·03	4·03	50·3	137·0
2·38	4·38	54·3	138·5
2·85	4·85	58·8	135·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0
0·20	2·20	90·9	150·5 <sup>1</sup>
0·47	2·47	80·7	152·0
0·75	2·75	72·4	133·0 <sup>1</sup>
1·19	3·19	63·1	129·0
1·59	3·59	55·7	137·0 <sup>1</sup>
1·69	3·69	51·2	138·0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 122·0°

<sup>2</sup> » » » » 111·0°

### III. Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Nitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols.

Wie man aus den in den Figuren 6, 7, 8, 9 und 10 dargestellten und in den Tabellen VI bis X wiedergegebenen Versuchsdaten sieht, gibt Triphenylcarbinol mit den drei isomeren Dinitrobenzolen, 1, 2, 4-Dinitrotoluol sowie mit  $\alpha$ -Trinitrotoluol je ein einfaches Eutektikum der folgenden Lage: Im System

Triphenylcarbinol—*o*-Dinitrobenzol bei  $102^\circ$  und 67% *o*-Dinitrobenzol.

Triphenylcarbinol—*m*-Dinitrobenzol bei  $82^\circ$  und 82% *m*-Dinitrobenzol.

Triphenylcarbinol—*p*-Dinitrobenzol bei  $132^\circ$  und 64% *p*-Dinitrobenzol.

Triphenylcarbinol—1, 2, 4-Dinitrotoluol bei  $65^\circ$  und 88% 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Triphenylcarbinol— $\alpha$ -Trinitrotoluol bei  $76^\circ$  und 92%  $\alpha$ -Trinitrotoluol.

Im System Trinitrobenzol—Triphenylcarbinol hingegen liegt auf Grund der in Tabelle XI wiedergegebenen Versuche außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten, wie im besonderen Fig. 11 es zeigt, ein einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Derselbe durchläuft bei einer Verbindung

#### 2 Mole Triphenylcarbinol·3 Mole Trinitrobenzol

für die sich ein Gehalt von 44·9% Triphenylcarbinol berechnet, entsprechenden Zusammensetzung und  $134\cdot5^\circ$  ein Maximum.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Triphenylcarbinol liegt bei  $133^\circ$  und 48% Triphenylcarbinol, das Eutektikum mit Trinitrobenzol bei  $112^\circ$  und 15% Triphenylcarbinol.

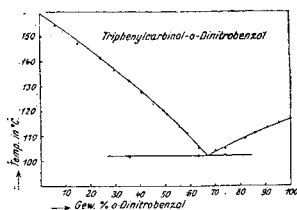


Fig. 6.

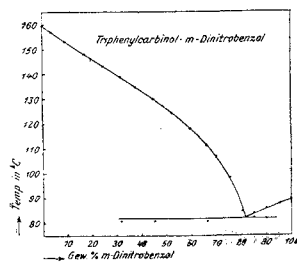


Fig. 7.

Tabelle VI.

System Triphenylcarbinol—*o*-Dinitrobenzol.a) Menge: *o*-Dinitrobenzol 2·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	116·5°
0·094	2·094	95·5	115·0
0·197	2·197	91·0	113·5
0·332	2·332	85·8	111·0
0·440	2·440	82·0	109·0
0·707	2·707	73·9	105·0 <sup>1</sup>
0·841	2·841	70·4	104·0
1·161	3·161	63·3	105·0 <sup>1</sup>
1·376	3·376	59·2	111·0 <sup>1</sup>
1·619	3·619	55·3	113·5
1·948	3·948	50·7	118·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 102·0°b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g. Zusatz von *o*-Dinitrobenzol.

Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	159·5°
0·130	2·130	6·1	154·0
0·365	2·365	15·4	147·0
0·657	2·657	24·7	141·0
0·825	2·825	29·2	136·0
1·107	3·107	35·6	132·0 <sup>1</sup>
1·362	3·362	40·5	127·0
1·910	3·910	48·9	120·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·0°

Tabelle VII.

System Triphenylcarbinol—*m*-Dinitrobenzol.a) Menge: *m*-Dinitrobenzol 2·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	89·0°
0·091	2·091	95·7	87·8
0·219	2·219	90·1	86·0 <sup>1</sup>
0·357	2·357	84·9	84·0 <sup>1</sup>
0·486	2·486	80·5	85·0
0·647	2·647	75·6	98·5
0·850	2·850	70·2	107·0
1·024	3·024	66·2	111·5 <sup>2</sup>
1·384	3·384	59·1	118·0
1·830	3·830	52·2	124·0
2·469	4·469	44·8	129·8 <sup>2</sup>
3·410	5·410	37·0	135·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 82·0°  
 2       »               »               »               » 81·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 1·624 g. Zusatz von *m*-Dinitrobenzol.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·624	0·0	159·5°
0·060	1·684	3·6	157·0 <sup>1</sup>
0·164	1·788	9·2	153·0
0·337	1·961	17·2	148·5 <sup>2</sup>
0·532	2·156	24·7	143·1
0·755	2·379	31·7	139·0 <sup>2</sup>
0·974	2·598	37·5	135·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79·9°  
 2       »               »               »               » 80·9°

Tabelle VIII.  
System Triphenylcarbinol—*p*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	159·5°
0·14	3·14	95·6	156·0
0·41	3·41	88·0	150·5
0·68	3·68	81·5	146·0 <sup>1</sup>
1·02	4·02	74·6	140·0
1·28	4·28	70·1	136·0 <sup>1</sup>
1·58	4·58	65·5	133·0
1·89	4·89	61·4	135·0 <sup>1</sup>
2·09	5·09	58·9	137·0 <sup>1</sup>
2·28	5·28	56·8	139·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 132·0°

b) Menge: Dinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	171·0°
0·20	3·20	6·3	170·0
0·48	3·48	13·8	168·0
0·67	3·67	18·3	166·0
0·98	3·98	24·6	163·0 <sup>1</sup>
1·28	4·28	29·9	160·0
1·56	4·56	34·2	157·5 <sup>1</sup>
1·73	4·73	36·6	155·0
2·05	5·05	40·6	153·0
2·37	5·37	44·2	150·0 <sup>1</sup>
2·61	5·61	46·5	148·0 <sup>1</sup>
3·26	6·26	52·1	143·0 <sup>1</sup>
3·81	6·81	55·9	140·0 <sup>1</sup>
4·60	7·60	60·5	135·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 132·0°

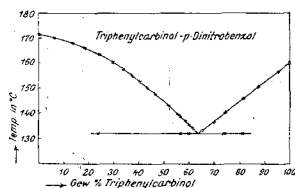


Fig. 8.

Tabelle IX.

## System Triphenylcarbinol—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrotoluol 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	68·5°
0·106	3·106	96·6	67·8
0·253	3·253	92·2	66·0
0·472	3·472	86·4	70·0 <sup>1</sup>
0·631	3·631	82·6	79·0 <sup>1</sup>
0·867	3·857	77·6	89·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	159·5°
0·187	3·187	5·9	155·0
0·370	3·370	11·0	152·0
0·698	3·698	18·9	146·0

c) Menge: Triphenylcarbinol 2·500 g. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·626	3·126	20·0	145·0
0·921	3·421	26·9	140·0
1·159	3·659	31·7	135·0
1·486	3·986	37·3	131·0
1·853	4·353	42·6	126·0 <sup>1</sup>
2·242	4·742	47·3	122·0
2·493	4·993	49·9	119·5
3·334	5·834	57·2	113·5 <sup>1</sup>
4·199	6·699	62·7	107·0
5·519	8·019	68·8	100·0
6·968	9·468	73·6	95·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°



Tabelle X.

## System Triphenylcarbinol—1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol.

a) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g. Zusatz von Trinitrotoluol.  
(Versuche von H. Hohl +.)

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	159·5°
0·096	2·096	4·6	156·5
0·221	2·221	9·9	153·0
0·350	2·350	14·9	150·5
0·626	2·626	23·8	145·5
0·861	2·861	30·1	143·0
1·150	3·150	36·5	139·0 <sup>1</sup>
1·467	3·467	42·3	136·5
1·721	3·721	46·2	134·5 <sup>1</sup>
2·029	4·029	50·4	132·0
2·325	4·325	53·8	130·0 <sup>2</sup>
2·677	4·677	57·2	129·5
3·214	5·214	61·6	126·0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°  
<sup>2</sup> „ „ „ „ 75·5°

b) Menge: Trinitrotoluol 2·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.  
(Versuche von H. Hohl +.)

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	81·0°
0·078	2·078	96·2	79·0 <sup>1</sup>
0·149	2·149	91·2	84·0 <sup>1</sup>
0·348	2·348	85·2	102·5
0·480	2·480	80·7	110·0
0·638	2·638	75·8	116·0 <sup>1</sup>
0·933	2·933	68·2	123·0
1·355	3·355	59·6	127·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

## Zu Tabelle X.

c) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.  
(Versuche von R. Müller II o.)

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0°
0·15	2·15	93·0	154·5
0·38	2·38	84·0	150·0
0·72	2·72	73·5	143·0
1·01	3·01	66·5	139·0
1·18	3·18	62·9	137·0
1·33	3·33	60·1	135·5
1·68	3·68	54·4	133·0
2·12	4·12	48·6	130·0
2·80	4·80	41·7	126·5 <sup>1</sup>
3·38	5·38	37·2	124·0
5·90	7·90	25·3	114·0
7·12	9·12	21·9	111·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

d) Menge: Trinitrotoluol 3·000 g.  
(Versuche von R. Müller II o.)

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	81·0°
0·19	3·19	5·9	78·0
0·40	3·40	11·8	89·0 <sup>1</sup>
0·50	3·50	14·3	97·0 <sup>1</sup>
0·71	3·71	19·1	107·0
1·20	4·20	28·6	118·0 <sup>1</sup>
1·74	4·74	36·7	123·5
2·15	5·15	41·8	126·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

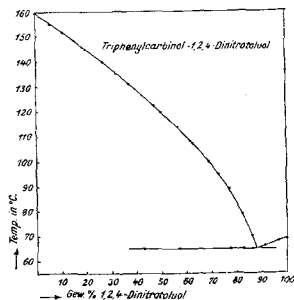


Fig. 9.

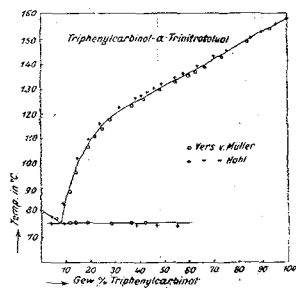


Fig. 10.

Tabelle XI.  
System Triphenylcarbinol—Trinitrobenzol.

a) Menge: Trinitrobenzol 1·720 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	1·72	0·0	121·5°
0·10	1·82	5·5	119·0 <sup>1</sup>
0·26	1·98	13·1	114·0 <sup>1</sup>
0·46	2·18	21·1	118·0
0·68	2·40	28·3	124·0 <sup>1</sup>
1·01	2·73	37·0	131·0 <sup>1</sup>
1·32	3·04	43·4	134·0
1·57	3·29	47·7	133·0 <sup>2</sup>
1·99	3·71	53·7	136·0 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 112·0°

<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation

<sup>3</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 133·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0°
0·13	2·13	93·9	155·0
0·33	2·33	85·9	151·0 <sup>1</sup>
0·52	2·52	79·4	148·0
0·83	2·83	70·7	145·0
1·09	3·09	64·7	142·0
1·30	3·30	60·6	140·0 <sup>1</sup>
1·72	3·72	53·8	136·0 <sup>1</sup>
1·97	3·97	50·4	134·0
2·22	4·22	47·5	133·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 133·0°

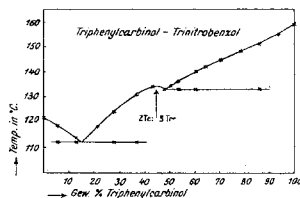


Fig. 11.

#### IV. Die Systeme von Triphenylcarbinol mit den Phenylendiaminen.

Wie aus den in den Tabellen XII und XIII wiedergegebenen und in den Figuren 12 und 13 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, liegen in den Systemen von Triphenylcarbinol mit *p*- und *m*-Phenylendiamin nur die Schmelzlinien der Komponenten vor, die sich in den diesbezüglichen Eutektika bei  $118^{\circ}$ , beziehungsweise  $59.5^{\circ}$  und  $67$ , beziehungsweise  $10\%$  Triphenylcarbinol schneiden.

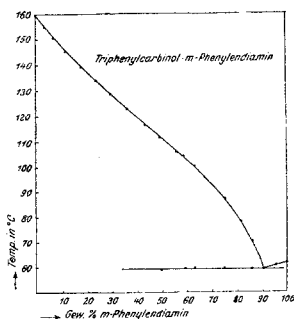


Fig. 12.

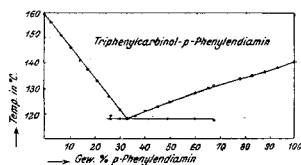


Fig. 13.

Tabelle XII.

#### System Triphenylcarbinol—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Triphenylcarbinol 3.000 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.000	0.0	159.5°
0.101	3.101	3.3	155.0
0.222	3.222	6.9	151.0
0.415	3.415	12.1	146.0
0.663	3.663	18.1	139.0
0.942	3.942	23.9	134.0
1.304	4.304	30.3	128.5
1.726	4.726	36.5	122.5
2.326	5.326	43.7	116.5
2.892	5.892	49.1	111.5 <sup>1</sup>
3.845	6.845	56.2	105.5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $58.9^{\circ}$

## Zu Tabelle XII.

b) Menge: Phenylendiamin 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	62·0°
0·131	3·131	95·8	61·0
0·315	3·315	90·5	59·6 <sup>1</sup>
0·496	3·496	85·8	70·0 <sup>2</sup>
0·679	3·679	81·5	78·0
0·986	3·986	75·3	87·0 <sup>2</sup>
1·445	4·445	67·5	95·5
1·746	4·746	63·2	100·0 <sup>2</sup>
2·074	5·074	59·1	104·0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.  
<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 59·8°.

## Tabelle XIII.

System Triphenylcarbinol—*p*-Phenylendiamin.a) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	159·5°
0·083	3·083	3·7	156·0
0·221	3·221	6·9	151·0
0·320	3·320	9·7	146·0
0·486	3·486	13·9	141·0
0·624	3·624	17·2	137·5 <sup>1</sup>
0·783	3·783	20·7	133·0 <sup>2</sup>
1·055	4·055	26·0	127·0 <sup>1</sup>
1·273	4·273	29·8	121·0 <sup>1</sup>
1·511	4·511	33·5	118·0 <sup>2</sup>
1·683	4·683	35·9	119·0
2·023	5·023	40·3	121·0
2·443	5·443	44·9	122·5
2·877	5·877	49·0	124·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 118·0°.  
<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

## Zu Tabelle XIII.

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·383 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·383	100·0	140·0°
0·187	2·570	92·7	137·5
0·330	2·713	87·8	136·0
0·492	2·875	82·9	134·5
0·682	3·065	77·8	133·0
1·141	3·524	67·6	130·5 <sup>1</sup>
1·248	3·631	65·6	129·5
1·573	3·956	60·2	128·0 <sup>2</sup>
<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117·0°			
<sup>2</sup> » » » » 118·0°			