

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXII. Mitteilung

Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Phenolen, beziehungsweise Aminen

Von

Robert Kremann und Otto Wlk

Aus dem phys.-chem. Laboratorium des Chemischen Institutes
der Universität in Graz

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

In der vorigen XXI. Mitteilung haben wir auf Grund der daselbst mitgeteilten Zustandsdiagramme gesehen, daß Trimethylcarbinol mit Phenolen im allgemeinen zu je ein oder zwei Verbindungen zusammentreten kann, mit Aminen im allgemeinen keine Verbindungen gibt, abgesehen von den beiden Naphtylaminen, bei denen wir aber den durch die Aminogruppe positivierten Naphtalinkern als Träger der Verbindungsfähigkeit ansehen zu können glaubten, nicht aber die Aminogruppe selbst. Wenn wir nun in diesen Systemen die Methylgruppen des Trimethylcarbinols durch Phenylgruppen ersetzen, so kann man von vornherein erwarten, daß durch die hierdurch bewirkte Elektronegativierung des Carbinols die Neigung zur Bildung von Verbindungen in diesen Systemen Phenolen gegenüber vermindert, Aminen gegenüber erhöht werden dürfte. Wir haben daher die Systeme von Triphenylcarbinol mit Phenolen einerseits, Aminen andererseits untersucht. Wie aus

den in den Fig. 1 bis 5 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen zu sehen ist, trifft der erste Teil dieser Vermutung zu.

Triphenylcarbinol gibt weder mit Phenol noch mit α - oder β -Naphthol, also mit keinem der je eine OH-Gruppe enthaltenden Stoffe irgendeine Verbindung, sondern einfache Eutektika.

Verbindungen mit Triphenylcarbinol geben erst zweiwertige Phenole, wie das Brenzkatechin und Hydrochinon, in denen gegenüber dem System Phenol—Triphenylcarbinol durch Einführung einer zweiten, negativierend wirkenden OH-Gruppe

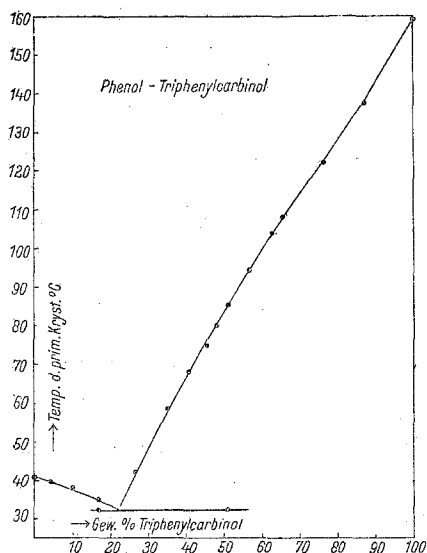


Fig. 1.

in das Phenol eine, wenn gewiß auch geringe, doch ausreichende Steigerung des Unterschiedes der Heteropolarität der Komponenten erzielt wird. In diesen beiden Systemen liegt aber auch nur je eine Verbindung der beiden Komponenten vor, in beiden Fällen der gleichen Zusammensetzung von 2 Molen Dioxybenzol auf 1 Mol Triphenylcarbinol, Verbindungen, die also analog sind der Verbindung von 2 Molen Phenol, beziehungsweise 2 Molen Brenzkatechin mit 1 Mol Trimethylcarbinol.

Das Analogon zu den in allen Systemen von Phenolen mit Trimethylcarbinol dominierend auftretenden trimethyl-

carbinolreicheren Verbindungen von 2 Mol Trimethylcarbinol und 1 Mol Phenol fehlt hier durchaus.

Auch andere triphenylcarbinolreichere Verbindungen, als den oben erwähnten Verbindungen entspricht, fehlen in den

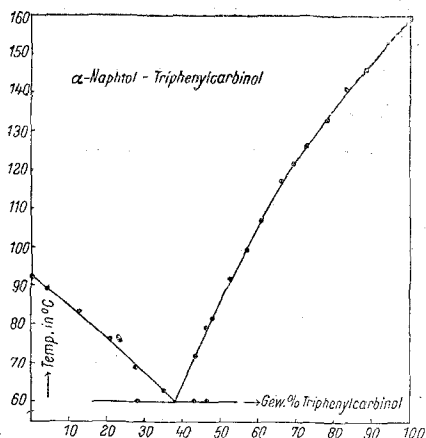


Fig. 2.

Systemen der beiden Dioxybenzole mit Triphenylcarbinol. Wir suchten auch diesen Umstand in Zusammenhang zu bringen

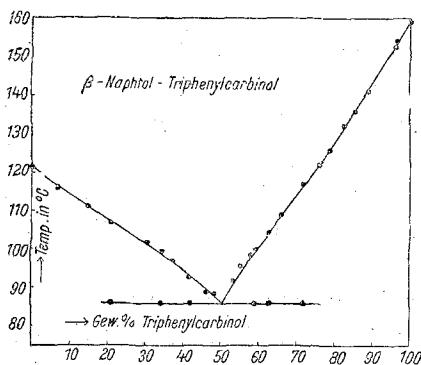


Fig. 3.

mit der oben vermuteten Verminderung der Intensität der beiden Valenzkraftfelder des Trimethylcarbinols bei Ersatz der drei Methyl- durch drei Phenylgruppen.

In den triphenylreicheren Schmelzen kommt es nicht (oder nur in untergeordnetem Maße) zu einer Anlagerung

zweier Moleküle Triphenylcarbinol, tritt aber eine solche ein, ist die verbleibende Restvalenz dieses bimolaren Körpers nicht groß genug, mit den Dioxybenzolen zu triphenylreicheren Verbindungen noch zusammenzutreten, wie es z. B. nach den Ausführungen in den voranstehenden Mitteilungen der Fall ist in den trimethylcarbinolreicheren Schmelzen mit sämtlichen untersuchten ein-, zwei- und dreiwertigen Phenolen, aus denen sich Verbindungen von 2 Mol Trimethylcarbinol mit je 1 Mol der genannten Körper im festen Zustande abscheiden.

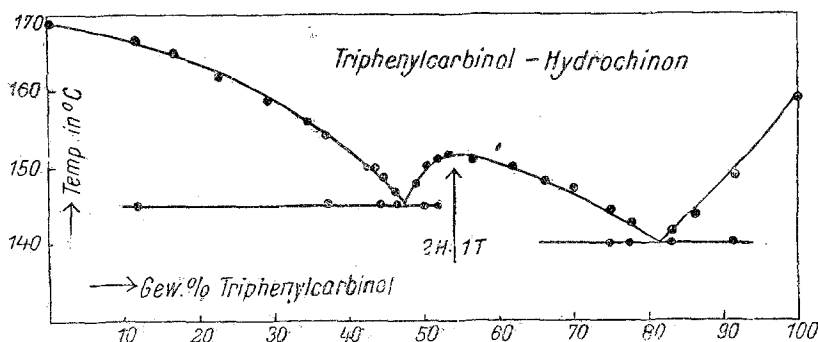


Fig. 4.

Auch im System Resorcin (siehe Fig. 5) liegt sicherlich eine Verbindung beider Komponenten vor, doch konnte das Zustandsdiagramm deshalb nicht exakt ausgearbeitet werden, weil es hier zu einer weitergehenden, in den Molekularverband der Komponenten weiter eingreifenden Reaktion zu kommen scheint, worauf näher im experimentellen Teil eingegangen werden soll.

Der zweite Teil unserer Vermutung, daß mit dem gegenüber Trimethylcarbinol gesteigerten elektronegativen Charakter des Triphenylcarbinols, dessen Verbindungsfähigkeit Aminen gegenüber sichtlich erkennbar gesteigert würde, trifft nicht zu. Die Systeme von Triphenylcarbinol und Aminen verhalten sich ganz gleichartig wie die Systeme von Trimethylcarbinol und Aminen. Wie Fig. 7 es zeigt, gibt *p*-Toluidin mit Triphenylcarbinol (wie mit Trimethylcarbinol) keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum.

Wie aus den Fig. 8 und 9 hervorgeht, geben β -Naphtylamin und α -Naphtylamin mit Triphenylcarbinol, ebenso wie mit Trimethylcarbinol Verbindungen. Ein Unterschied den letzteren gegenüber liegt bloß vor in der Zahl, Zusammensetzung, beziehungsweise dem Dissoziationsgrad der Verbindungen des Triphenylcarbinols mit den beiden Naphtylaminen.

In dem System β -Naphtylamin—Triphenylcarbinol liegt nur eine Verbindung vor, und zwar der Zusammensetzung

2 Mol β -Naphtylamin.1 Mol Triphenylcarbinol,

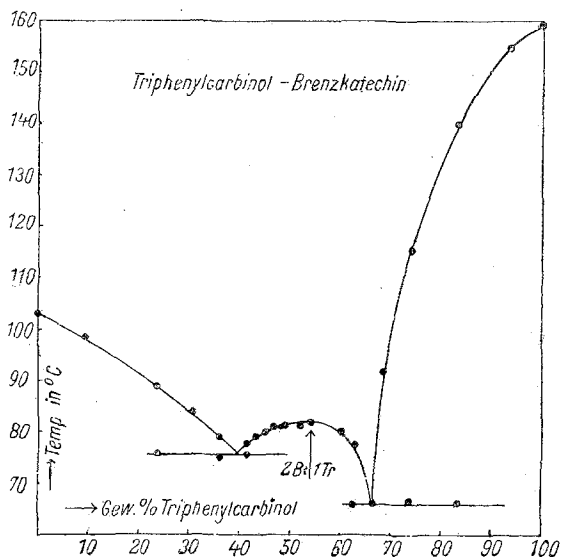


Fig. 5.

die also analog ist der Verbindung 2 Mol β -Naphtylamin—1 Mol Trimethylcarbinol. Eine der trimethylcarbinolreicheren Verbindung 1 Mol β -Naphtylamin—2 Mol Trimethylcarbinol analoge Verbindung fehlt hier.

Im System α -Naphtylamin—Triphenylcarbinol liegt gleichfalls nur eine Verbindung vor, die in ihrer Zusammensetzung sich von allen drei im System Trimethylcarbinol— α -Naphtylamin vorliegenden Verbindungen unterscheidet, naphtylaminreicher ist als die naphtylaminreichste dieser und der Zusammensetzung 6 α -Naphtylamin.1 Triphenylcarbinol entspricht.

Die Zusammensetzung dieser gleichfalls durch hohen Dissoziationsgrad im Schmelzfluß ausgezeichneten Verbindung erinnert gleichfalls wie die Verbindung 6 Trimethylcarbinol. 1 α -Naphthylamin an die der vermuteten »Solvate« in konzentrierten Lösungen. Während also die Verbindung mit dem starken Überschuß der einen Komponente im System Triphenylcarbinol — α -Naphthylamin aminreicher ist, ist sie im System Trimethyl-

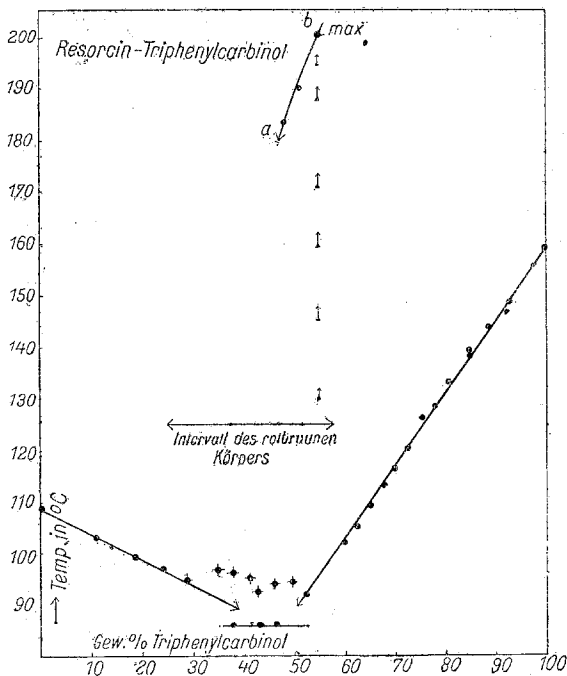


Fig. 6.

carbinol — α -Naphthylamin carbinolreicher. Man beobachtet überhaupt, wie aus den vorhergehenden Darlegungen ersichtlich ist, daß beim Vergleich der Systeme von Trimethylcarbinol einerseits, Triphenylcarbinol andererseits sowohl bei Kombination mit Phenolen als mit Aminen, wenn es zur Bildung von Verbindungen kommt, bei den Systemen mit Trimethylcarbinol Neigung zur Bildung von trimethylcarbinolreicheren Verbindungen (mehr Trimethylcarbinol als dem Verhältnis 1:1 entspricht) zu beobachten ist, während bei den Systemen von Triphenyl-

carbinol es in keinem Falle zu analogen triphenylcarbinolreichen Verbindungen kommt. In allen untersuchten Fällen enthalten die Verbindungen weniger Triphenylcarbinol als dem äquimolekularen Verhältnis entspricht.

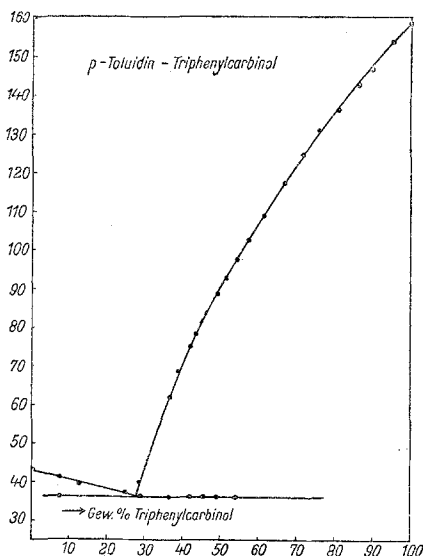


Fig. 7.

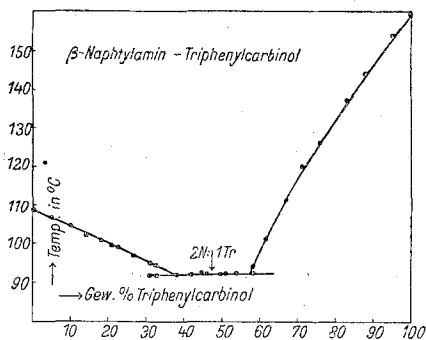


Fig. 8.

Wir möchten auch diese Erscheinung in Zusammenhang bringen mit der oben erwähnten Annahme der Schwächung bei beiden Valenzkraftfelder des Trimethylcarbinols bei Ersatz von drei Methylgruppen durch die drei Phenylgruppen beim Übergang vom Trimethyl- zum Triphenylcarbinol.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Triphenylcarbinol mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit den Systemen Triphenylcarbinol einerseits, Phenol, α -Naphtol und β -Naphtol andererseits

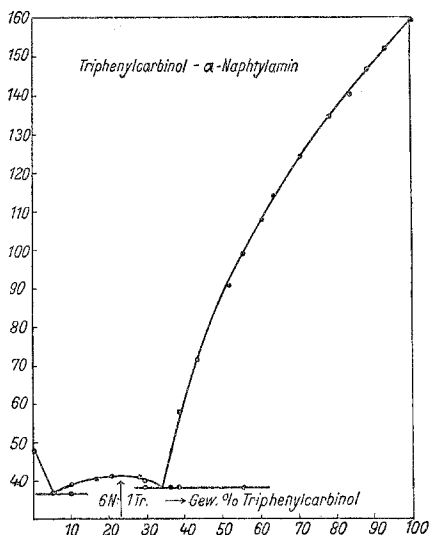


Fig. 9.

sind in den Tabellen I bis III wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellt. Wie man sieht, treten in diesen drei Systemen keinerlei Verbindungen der jeweiligen beiden Komponenten als Bodenkörper auf, sondern nur einfache Eutektika.

Ihre Lage entspricht beim System

Phenol — Triphenylcarbinol:

32.0° und 22 Gewichtsprozent Triphenylcarbinol;

α -Naphtol — Triphenylcarbinol:

60.2° und 38 Gewichtsprozent Triphenylcarbinol;

β -Naphtol — Triphenylcarbinol:

86.0° und 50 Gewichtsprozent Triphenylcarbinol.

Die Versuchsergebnisse mit den beiden Systemen von Triphenylcarbinol mit Hydrochinon, beziehungsweise Brenzkatechin sind in den Tabellen IV, beziehungsweise V wiedergegeben. Wie man aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in den Fig. 4 und 5 sieht, verhalten sich diese beiden Systeme ganz analog. In beiden Fällen tritt ein neuer, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie auf, der in beiden Fällen durch ein Maximum bei rund 54 Gewichtsprozent Triphenylcarbinol geht. Da ein Gehalt von 54·2% einer Verbindung von 2 Molen Hydrochinon, beziehungsweise Brenzkatechin auf 1 Mol Triphenylcarbinol entspricht, müssen wir dermaßen zusammengesetzte Verbindungen als die neuen Bodenkörper ansprechen.

Der homogene maximale Schmelzpunkt der Verbindung 2 Hydrochinon . 1 Triphenylcarbinol liegt bei 151·6°, ihr Eutektikum mit Hydrochinon bei 145·2° und 47·5% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei 139·8° und 81·5% Triphenylcarbinol. Der homogene maximale Schmelzpunkt der Verbindung 2 Mol Brenzkatechin . 1 Mol Triphenylcarbinol liegt bei 82·0°, ihr Eutektikum mit Brenzkatechin bei 76° und 39·5% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei 66·0° und bei 66·5% Triphenylcarbinol.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Resorcin—Triphenylcarbinol sind in Tabelle VI mitgeteilt und in Fig. 6 soweit als möglich veranschaulicht.

Es lassen sich die Schmelzlinien der reinen Komponenten im Konzentrationsgebiet von 0 bis zirka 25%, beziehungsweise 100 bis zirka 55% Triphenylcarbinol verfolgen.

Sobald man in das zwischenliegende Intervall gelangt, scheidet sich ein rotbrauner, hochschmelzender Körper aus, der, wie zunächst festgestellt werden konnte, nur bei relativ hohen Temperaturen in der Schmelze sich vollkommen löst. Geht man von der resorcinreicheren Seite aus und vernachlässigt das Auftreten dieses zuerst in kleinen Mengen vorliegenden Körpers, so erhält man einerseits bis zirka 30% praktisch vollkommene Krystallisation bei etwa 95°. Ungefähr die gleichen Haltpunkte beobachtet man bei weiter steigendem

Zusatz von Triphenylcarbinol und jeweiliger Wiederholung der Bestimmungen. Hierbei nimmt die Menge des oben erwähnten rotbraunen Körpers immer mehr zu und man beobachtet außerdem zweite, tiefer gelegene Haltpunkte bei 86° .

Geht man von der triphenylcarbinolreichen Seite des Schmelzdiagramms aus, beobachtet man das Auftreten dieses rotbraunen Körpers, sobald man 60% Triphenylcarbinol überschreitet. Wir haben nun eine solche Schmelze auf so hohe Temperaturen erhitzt, bis Lösung des rotbraunen Körpers eintrat, und seine Abscheidungstemperatur bestimmt. Diese Temperatur blieb aber bei wiederholter Bestimmung mit ein und derselben Mischung nicht konstant, sondern stieg nach jeder Wiederholung stark an (siehe Punkte \uparrow in Fig. 6), um schließlich einen konstanten maximalen Grenzwert bei 201.0° zu erreichen.

Bei weiterer Zugabe von Resorcin wird dieser Gleichgewichtspunkt stetig erniedrigt und bleiben diese nun in Kurve *ab* vereinigten Punkte bei wiederholter Bestimmung jeweils praktisch konstant. Diese Beobachtungen möchten wir folgendermaßen deuten:

Auch im System Resorcin—Triphenylcarbinol bildet sich eine Verbindung beider Komponenten, die aber einer zeitlich verlaufenden Reaktion unter starker Veränderung (Abspaltung anderer Molekulararten) des Molekularbaues der Komponenten vonstatten geht. Die in Fig. 6 mit + bezeichneten Punkte würden der Krystallisation der einfachen Verbindung beider Komponenten entsprechen, wobei aber noch das erwähnte rotbraune Reaktionsprodukt in wechselnder Menge des Bodenkörpers vorliegt und mehr oder minder vollständige Erstarrung erst in dem erwähnten, bei 86° liegenden polynären Eutektikum erfolgt.

Die erwähnte Kurve *ab* entspricht der primären Krystallisation des erwähnten Reaktionsproduktes. Über die nähere Untersuchung dieses Reaktionsproduktes, die außerhalb des Rahmens vorliegender Arbeit fällt, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Was die Zusammensetzung der Verbindung beider Komponenten anbelangt, so kann eine Entscheidung darüber im

Hinblick auf die hier obwaltenden Verhältnisse kaum getroffen werden. Aus der Lage des Intervalls, in dem nicht mehr die Schmelzlinien der reinen Komponente realisierbar sind, darf geschlossen werden, daß die allfällige Verbindung beider Komponenten in ihrer Zusammensetzung sich kaum wesentlich von der Zusammensetzung der Verbindungen der beiden übrigen Dioxybenzole mit Triphenylcarbinol unterscheiden dürfte.

Tabelle I.
System Phenol—Triphenylcarbinol.

a) Menge Triphenylcarbinol: 2·500 g.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	159·3°
0·377	2·877	86·9	137·5
0·784	3·284	76·1	122·0
1·166	3·666	65·4	108·0
1·484	3·984	62·8	103·9
1·900	4·400	56·8	93·8
2·272	4·772	51·3	85·5 ¹
2·630	5·130	48·7	80·0
2·991	5·491	45·5	75·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·0°

b) Menge Phenol: 2·500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	41·0°
0·107	2·607	4·1	39·8
0·275	2·775	9·9	37·8
0·535	3·033	17·6	34·5 ¹
0·899	3·399	26·5	41·9
1·363	3·863	35·3	58·2
1·735	4·235	40·9	68·0
2·364	4·864	48·6	80·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32·0°

Tabelle II.

System α -Naphtol—Triphenylcarbinol.

a) Menge Triphenylcarbinol: 2·500 g.

Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	159·2°
0·320	2·820	88·7	146·0
0·502	3·002	83·3	141·0
0·710	3·210	77·9	132·3
0·943	3·443	72·6	126·5
1·097	3·597	69·5	122·1
1·312	3·812	65·6	117·1
1·640	4·140	60·4	107·2
1·900	4·400	56·8	99·5
2·307	4·807	52·0	91·7
2·713	5·213	48·0	81·3

b) Menge α -Naphtol: 2·500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	92·5°
0·149	3·649	4·5	89·2
0·362	2·862	12·7	83·0
0·650	3·150	20·6	76·0
0·975	3·475	28·1	96·0 ¹
1·371	3·871	35·4	63·1
1·867	4·367	43·8	72·1 ¹
2·138	4·638	46·0	79·0 ¹
2·761	5·261	52·5	91·9

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 60·2° bis 60·0°

Tabelle III.
System β -Naphtol—Triphenylcarbinol.

a) Menge Triphenylcarbinol: 2·000 g.

Zusatz von β -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	159·2°
0·081	2·081	96·2	152·9
0·246	2·246	89·1	141·1
0·346	2·346	85·3	135·9
0·411	2·411	83·0	132·1
0·531	2·531	79·0	126·2
0·621	2·621	76·3	122·3
0·781	2·781	71·9	117·0 ¹
1·021	3·021	66·2	109·2
1·181	3·181	62·9	104·3 ¹
1·361	3·361	59·5	100·0 ¹
1·592	3·592	55·7	95·0
2·306	4·306	46·5	89·2
2·661	4·661	42·1	93·1 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·0°

b) Menge β -Naphtol: 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	121·5°
0·147	2·147	6·8	115·7
0·355	2·355	15·1	111·0
0·535	2·535	21·1	107·0 ¹
0·885	2·885	30·7	101·5
1·053	3·053	34·5	99·4 ¹
1·233	3·233	37·3	97·0
1·453	3·453	42·1	93·0 ¹
1·703	3·703	46·0	89·5 ¹
1·903	3·903	48·8	88·1
2·310	4·310	53·6	92·2
2·830	4·830	58·4	98·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86·0°

Tabelle IV.
System Triphenylcarbinol—Hydrochinon.

a) Menge Hydrochinon: 2·500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	169·0°
0·320	2·820	11·6	166·5 ¹
0·450	2·950	15·6	165·0
0·760	3·260	23·3	162·2
1·035	3·535	29·3	159·1
1·316	3·816	34·5	156·2
1·517	4·017	36·9	154·2 ¹
1·928	4·428	43·6	150·0 ¹
2·148	4·648	46·2	147·2 ¹
2·396	4·896	48·9	148·0
2·676	5·176	51·7	150·9 ¹
2·906	5·406	53·8	151·6

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 145·0° bis 145·2°

b) Menge Triphenylcarbinol: 2·500 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	159·2°
0·232	2·732	91·5	149·1 ¹
0·402	2·902	86·2	143·9
0·512	3·012	83·1	141·5 ¹
0·695	3·195	77·7	142·6 ¹
0·842	3·342	74·8	144·5 ¹
1·072	3·572	70·0	147·0
1·294	3·794	65·9	148·2
1·529	4·029	62·0	149·9
1·871	4·371	57·2	150·9
2·154	4·654	53·7	151·4
2·464	4·964	50·4	150·2 ¹
3·092	5·592	44·8	149·1 ¹
3·427	5·927	43·5	150·1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 139·8°

Tabelle V.
System Brenzkatechin—Triphenylcarbinol.

a) Menge Brenzkatechin: 2·500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	103·0°
0·248	2·748	9·0	98·0
0·758	3·258	23·3	89·1 ¹
1·092	3·592	30·4	84·0
1·426	3·926	36·3	78·9 ¹
1·788	4·288	41·7	78·1 ¹
2·068	4·568	45·3	80·0 ¹
2·435	4·935	49·3	81·2 ¹
2·731	5·231	52·2	81·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

b) Menge Triphenylcarbinol: 2·500 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	159·2°
0·170	2·670	93·6	155·0
0·486	2·986	83·2	140·0 ¹
0·852	3·352	74·6	115·5 ¹
1·129	3·629	68·9	92·0
1·379	3·879	66·6	66·0 ¹
1·500	4·000	62·6	77·5 ¹
1·652	4·152	60·2	80·0
2·080	4·580	54·5	82·0
2·674	5·174	48·3	81·1
2·874	5·374	46·5	81·0 ²
3·076	5·576	44·8	80·0 ²
3·300	5·800	43·1	79·2 ²
3·610	6·110	40·9	78·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·0°

² » » » » 76·0°

Tabelle VI.
System Resorcin—Triphenylcarbinol.

a) Menge Resorcin: 2·500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	108·9°
0·289	2·789	10·4	103·0
0·574	3·074	13·7	99·2
0·830	3·330	24·4	97·0
1·005	3·505	28·7	95·5 ¹
1·374	3·874	35·5	97·0 ¹

¹ Bei 95·5° erstarrt die Schmelze praktisch vollständig. Gleichzeitig hat sich in der Schmelze ein rotbrauner Körper gebildet, der erst weit über den angegebenen Gleichgewichtstemperaturen in Lösung gebracht werden kann. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich daher auf die primäre Krystallisation von Resorcin, beziehungsweise einer Verbindung mit Triphenylcarbinol unbeschadet der Anwesenheit des erwähnten rotbraunen Körpers.

b) Menge Triphenylcarbinol: 2·003 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·003	100·0	159·3°
0·152	2·155	93·0	145·9
0·334	2·337	85·7	138·0
1·818	3·821	52·5	92·0
2·044	4·047	49·5	94·2 ¹
2·344	4·347	46·1	94·0 ¹
2·614	4·617	43·5	92·3 ¹
2·877	4·880	41·1	94·2 ¹
3·154	5·157	38·8	96·1 ¹
3·694	5·697	35·2	97·0 ¹

¹ Auch hier tritt der oben erwähnte rotbraune, hochschmelzende Körper auf, der bei diesen Gleichgewichtstemperaturen gleichzeitig als Bodenkörper vorlag. Außerdem wurden hier noch sekundäre Haltpunkte bei etwa 86·0° beobachtet.

Zu Tabelle VI.

c) Menge Triphenylcarbinol: 3.761 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	3.761	100.0	159.0°
0.071	3.832	98.1	155.5
0.290	4.051	92.8	148.0
0.498	4.259	88.3	143.5
0.681	4.442	84.7	139.0
0.921	4.682	80.3	133.0
1.036	4.797	78.4	128.0
1.223	4.934	75.5	126.0
1.435	5.196	72.4	120.0
1.598	5.359	70.2	116.0
1.762	5.523	68.1	113.0
1.997	5.753	65.3	109.0
2.275	6.036	62.3	105.0
2.523	6.284	59.8	102.0
3.102	6.863	54.8	130.0 ¹
3.545	7.306	51.5	189.9 ²
3.984	7.745	48.6	183.5 ²

¹ Hier tritt der oben erwähnte rotbraune, hochschmelzende Körper auf. Während sich die früheren Punkte auf Triphenylcarbinol als Bodenkörper beziehen, liegt hier der rote Körper als Bodenkörper vor. Bei wiederholter Bestimmung stieg die Temperatur der primären Krystallisation auf 145°, 159°, 171°, 188°, 195°, 199°, um schließlich bei 201° einen konstanten Wert anzunehmen.

² Diese Punkte stellen die bei wiederholter Bestimmung konstant bleibenden Werte der primären Krystallisation des rotbraunen Körpers bei weiterem Resorcinzusatz dar.

II. Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Aminen.

Die Versuchsergebnisse mit den hier untersuchten drei Systemen von Triphenylcarbinol einerseits, *p*-Toluidin, β -, beziehungsweise α -Naphthylamin andererseits sind in den Tabellen VII, VIII und IX wiedergegeben. Aus der graphischen Darstellung des Zustandsdiagramms des Systems *p*-Toluidin—Triphenylcarbinol sieht man, daß *p*-Toluidin und Triphenylcarbinol keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 36.2° und 28% Triphenylcarbinol liefern.

Im System β -Naphthylamin—Triphenylcarbinol liegt, wie Fig. 8 es zeigt, außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten ein nahezu horizontales Stück der Schmelzlinie vor, das demnach einer im Schmelzfluß weitgehend dissoziierten Verbindung beider Komponenten entspricht. Die Temperatur der primären und gleichzeitig vollständigen Krystallisation der Verbindung liegt bei rund 92.0° . Der praktisch gleichen Temperatur von 91.8° entsprechen auch die beiden Eutektika der Verbindung mit β -Naphthylamin bei 38% Triphenylcarbinol und mit Triphenylcarbinol bei 58% Triphenylcarbinol.

In die Mitte des horizontalen Stückes fällt die Zusammensetzung einer Verbindung von 2 β -Naphthylamin und 1 Mol Triphenylcarbinol mit 47.5% Triphenylcarbinol, so daß wir eine derart zusammengesetzte Verbindung als den neuen Bodenkörper in diesem System ansprechen dürfen.

Auch im System α -Naphthylamin—Triphenylcarbinol scheidet sich, wie Fig. 9 es zeigt, eine Verbindung beider Komponenten aus. Der ihr zugehörige Ast des Schmelzdiagramms liegt ganz auf der naphthylaminreichen Seite und läuft durch ein wohl stark abgeflachtes, doch deutlich erkennbares Maximum bei 41.5° und rund 23 Gewichtsprozent Triphenylcarbinol. Einem derartig zusammengesetzten Maximum entspricht die Zusammensetzung einer Verbindung von

6 Molekülen α -Naphthylamin und 1 Mol Triphenylcarbinol, die also in diesem System als neuer Bodenkörper auftritt.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit α -Naphthylamin liegt bei rund 5% Triphenylcarbinol und 37° , ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei 34% Triphenylcarbinol und 38.0° .

Tabelle VII.

System Triphenylcarbinol—*p*-Toluidin.a) Menge *p*-Toluidin: 2.500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.500	0.0	43.0°
0.201	2.701	7.5	41.4^1
0.381	2.882	13.2	39.9
0.687	3.187	24.7	37.2
0.996	3.496	28.5	40.0^1
1.436	3.936	36.5	62.0^1
1.813	4.313	42.0	75.0^1
2.118	4.618	45.9	84.1^1
2.318	4.881	48.8	89.0^1
2.823	5.323	54.0	98.1^1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36.2°

c) Menge Triphenylcarbinol: 2.000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0.000	2.000	100.0	159.2°
0.109	2.109	94.8	154.0
0.229	2.229	89.8	147.2
0.326	2.326	86.0	143.3
0.473	2.473	80.9	136.3
0.700	2.700	76.1	131.1
0.782	2.782	71.8	125.0
1.004	3.004	66.6	117.4
1.254	3.254	61.5	109.1^1
1.484	3.484	57.3	103.0
1.674	3.674	54.4	98.0
1.874	3.874	51.6	93.2
2.094	4.094	48.8	90.1
2.424	4.424	45.2	82.2^1
2.618	4.618	43.4	78.0
3.138	5.138	38.9	69.0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36.2°

Tabelle VIII.
System β -Naphthylamin — Triphenylcarbinol.

a) Menge β -Naphthylamin: 2·482 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·482	0·0	109·0°
0·110	2·592	4·7	107·0
0·287	2·769	10·0	105·0
0·427	2·909	14·7	101·9
0·511	2·993	17·1	101·0
0·636	3·118	20·4	99·6
0·895	3·377	26·5	97·0
1·169	3·651	32·2	94·3 ¹
1·508	3·990	37·8	91·8 ²
1·801	4·283	42·1	91·7 ²
2·336	4·818	48·5	91·7 ²
2·578	5·060	51·5	91·8 ²
2·889	5·371	53·8	91·8
3·532	6·014	58·8	— 1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·8°.

² Die Schmelze erstarrt bei konstanter Temperatur, wie sie oben angegeben.

b) Menge Triphenylcarbinol: 2·500 g.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	159·2°
0·118	2·618	95·5	154·0
0·321	2·821	88·6	144·2
0·491	2·991	83·6	137·0
0·749	3·249	75·9	126·0
0·991	3·491	71·6	119·9
1·226	3·724	67·1	111·0
1·524	4·024	62·1	100·9
1·803	4·303	58·1	92·9
2·168	4·668	53·6	92·0 ¹
2·315	4·815	51·0	92·0 ¹
2·579	5·079	49·2	92·0 ¹
2·954	5·454	45·8	92·0 ¹

¹ Die Schmelze erstarrt bei der konstanten Temperatur vollkommen.

Zu Tabelle VIII.

c) Menge β -Naphtylamin: 2·500 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	109·0°
0·317	2·817	11·3	104·5
0·721	3·221	22·4	99·1
1·136	3·636	31·2	95·1
2·206	4·706	46·9	92·1

Tabelle IX.

System α -Naphtylamin—Triphenylcarbinol.

a) Menge Triphenylcarbinol: 1·694 g.

Zusatz von α -Naphtylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·694	100·0	159·2°
0·100	1·794	93·0	152·0
0·233	1·917	88·4	146·5
0·338	2·032	83·4	140·0
0·463	2·157	78·5	134·1
0·709	2·403	70·5	124·0
0·935	2·629	63·5	113·0
1·109	2·803	60·4	107·5
1·369	3·063	55·4	99·2 ¹
1·685	3·379	51·0	90·5
2·702	4·396	38·5	58·1 ¹
4·042	5·736	29·5	40·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°

Zu Tabelle IX.

b) Menge α -Naphthylamin: 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	48·1°
0·109	2·109	5·2	37·0 ¹
0·251	2·251	11·2	39·2 ²
0·391	2·391	16·4	40·5
0·510	2·510	20·3	41·2
0·740	2·740	27·0	40·7
1·130	3·130	36·1	48·0 ³
1·490	3·490	43·1	71·5 ³
2·140	4·140	51·7	90·5

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°
³ » » » » 38·0°