

Das ternäre System Phenol—Acetamid—Äthylalkohol und das binäre System Phenol—Benzamid

Mit einem Beitrag zur Theorie des „Umkrystallisierens“

Von

Robert Kremann und Max Wenzing

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juni 1917)

Der direkte Ersatz der Hydroxylgruppe im Phenol durch die Amidogruppe unter Wasseraustritt ist auf verschiedenen Wegen versucht worden.¹ In Verfolgung dieser Idee² hat der eine von uns die gegenseitige Einwirkung von Phenol und Säureamiden (Acetamid, Benzamid) untersucht in der Erwägung, daß es gelingen würde, unter Bildung der freien Säuren aus Phenol Anilin zu erhalten. Wie gleich vorweggenommen werden soll, hat sich eine derartige Synthese als undurchführbar erwiesen, indem bei höherer Temperatur unter

¹ So haben Merz und Weith (Ber., 19, 2901 [1888]) aus Ammoniak und Phenol bei Anwesenheit von Chlorzink Anilin und als sekundäres Nebenprodukt Diphenylamin erhalten und nach einem Patent der badischen Anilin- und Sodafabrik (C. Bl., 1901, II, 1137) erhält man aus Oxykörpern mit Bisulfit bei Einwirkung von Schwefligsäureester und nachheriger Behandlung mit Ammoniak Amidokörper.

² So hat beispielsweise Seifert (Ber., 18, 1355 [1885]) aus Natriumäthylat mit Acetanilid Äthylanilin und aus Natriumäthylat mit Acetamid Äthylamin in geringer Ausbeute erhalten.

Abscheidung von Ammoniak Phenylester der Essig-, beziehungsweise Benzoesäure gebildet werden nach dem Schema:



Hingegen hatten es gewisse Beobachtungen wahrscheinlich gemacht, daß bei gewöhnlicher Temperatur Phenol mit Säureamiden Verbindungen liefert, »Additions«- oder »Molekularverbindungen«, wie sie die älteren Chemiker nennen, die

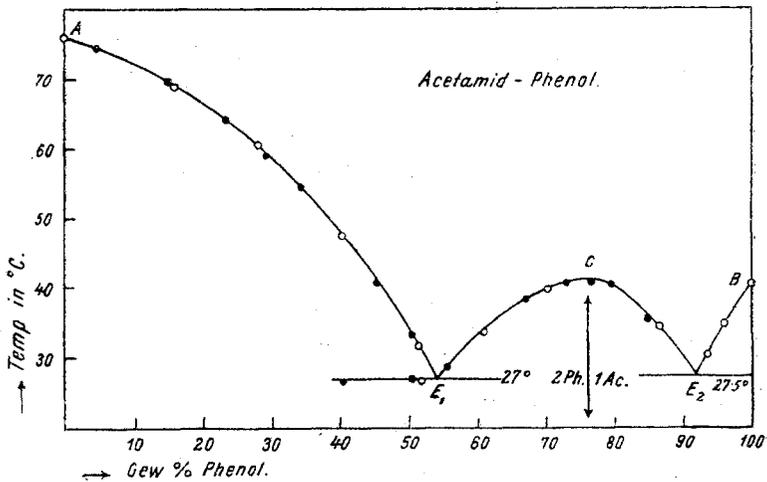


Fig. 1.

sich jedoch durch das übliche »Umkrystallisieren«, beispielsweise mit Äthylalkohol, nicht »isolieren« ließen, weshalb auf rein präparativem Wege ein Aufschluß über die Zusammensetzung dieser Verbindungen nicht gewonnen werden konnte.

Glatt läßt sich diese Frage natürlich durch Aufnahme des betreffenden Zustandsdiagramms entscheiden. Aus dem in Fig. 1 wiedergegebenen Zustandsdiagramm des binären Systems Acetamid—Phenol sieht man sofort, daß Phenol und Acetamid eine Verbindung von 2 Mol Phenol und 1 Mol Acetamid vom homogenen maximalen Schmelzpunkt C von 40.8°

¹ Zum gleichen Resultat war übrigens auch Guareschi, Ann., 171, 140, gekommen.

liefert, indem bei einer dieser Verbindung entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze, d. i. bei rund 76 Gewichtsprozenten Phenol, der der Verbindung beider Stoffe entsprechende Ast der Schmelzlinie E_1CE_2 durch ein Maximum bei C läuft. Wie fast immer in ähnlichen Fällen, ist auch diese Verbindung im Schmelzfluß erheblich dissoziiert, wie aus der Abflachung des Maximums zu sehen ist. Da nach den bisherigen Erfahrungen einerseits Amide (wie Anilin) in der Regel mit einem Molekül eines einwertigen Phenols, andererseits Stoffe mit der Gruppe $-\text{CO}-$, wie z. B. Aceton, ihrerseits gleichfalls mit einem Molekül Phenol zu Verbindungen zusammentreten, also den Amiden vom Typus des Anilins einerseits, den Stoffen mit der Gruppe $-\text{CO}-$ andererseits je ein gelockertes Valenzelektron, d. h. je ein freitätiges Valenzkraftfeld zukommen dürfte, können wir aus der Tatsache, daß das Acetamid 2 Moleküle Phenol aufzunehmen vermag, schließen, daß im Acetamid zwei Valenzkraftfelder, eines an der NH_2 -Gruppe, das andere an der $-\text{CO}-$ -Gruppe, unabhängig voneinander wirksam sind.

Vergleichsweise haben wir auch das binäre System Benzamid—Phenol untersucht. Aus dem in Fig. 2 wiedergegebenen Zustandsdiagramm sehen wir, daß gleichfalls eine Verbindung der beiden Teilstoffe vorliegt, indem auch hier ein neuer, einer Verbindung beider Stoffe entsprechender Ast der Schmelzlinie CE auftritt.¹ Im Gegensatz zur Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid hat die Verbindung Benzamid—Phenol keinen homogenen Schmelzpunkt, sondern zeichnet sich durch einen Umwandlungspunkt bei 64 Gewichtsprozenten Phenol und 23.5° aus, d. h. eine der Verbindung entsprechende Schmelze scheidet beim Schmelzen infolge hohen Dissoziationsgrades und der relativ geringen Löslichkeit der einen Komponente (Benzamid) primär Benzamid ab. Erst bei einem Überschuß

¹ Träte kein neuer Bodenkörper auf, so müßten sich die Schmelzlinien von Benzamid und Phenol AC und DB im eutektischen Punkte bei E schneiden, d. i. bei zirka 8° , also erst bei dieser Temperatur die gesamte Schmelze (im Gleichgewicht) vollkommen erstarren. Vollständige Krystallisation tritt aber schon unter 15° , d. i. der eutektischen Temperatur zwischen Phenol und der Verbindung, ein.

von Phenol, der nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation herabsetzt — gleichsinnig wirkt die Herabsetzung der Temperatur der primären Krystallisation durch Phenolzusatz —, d. i. von einem Gehalt von 64 Gewichtsprozenten

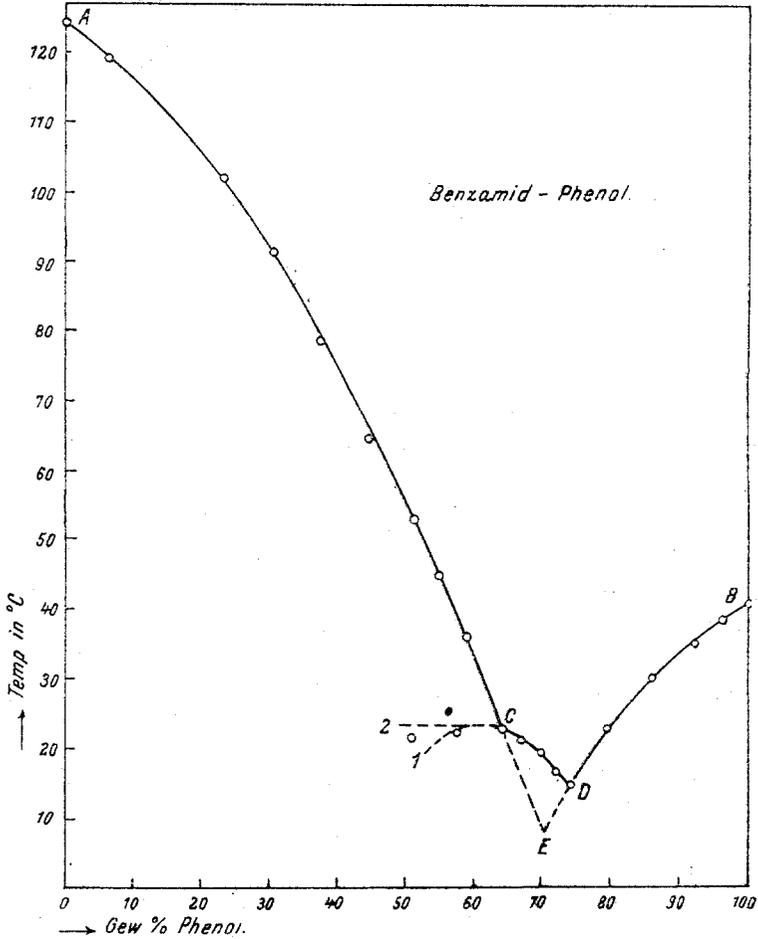


Fig. 2.

Phenol und Temperaturen von 23.5° angefangen, scheidet sich bis zum Eutektikum mit Phenol bei 74 Gewichtsprozenten Phenol und 15° primär die Verbindung ab.

Wie man sieht, ist das Existenzgebiet der Verbindung Benzamid—Phenol ein weitaus geringeres, ihr Dissoziations-

grad im Schmelzfluß ein erheblich größerer, als es *cet. par.* bei der Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid der Fall ist. Wir dürfen also schließen, daß Benzamid eine geringere Affinität als Acetamid zu Phenol besitzt. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, indem bei Ersatz der CH_3 -Gruppe im Acetamid durch die elektronegativere C_6H_5 -Gruppe der Unterschied der Heteropolarität zwischen Säureamid und Phenol vermindert wird.

Was die Zusammensetzung der Verbindung von Benzamid mit Phenol anlangt, so läßt sich natürlich infolge des Fehlens des homogenen maximalen Schmelzpunktes ein Schluß auf die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit der gleichen Schärfe ziehen wie beim früher erwähnten System Acetamid—Phenol. Auf Grund der Tatsache jedoch, daß dem Umwandlungspunkt bei 64 Gewichtsprozenten Phenol am nächsten von den Verbindungen einfacheren Molekularverhältnisses eine solche mit 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Benzamid, die einem Gehalt von 60·8 Gewichtsprozenten Phenol entspricht, liegt und gleichzeitig in Analogie mit der Verbindung 2 Phenol—Acetamid dürfen wir auch die Verbindung von Benzamid und Phenol aus 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Benzamid zusammengesetzt annehmen. Der strenge Beweis aus den Haltzeiten bei der Umwandlungstemperatur, die bei einer der Verbindung entsprechenden Schmelze ein Maximum zeigen müßten, konnte infolge der abnormen Unterkühlungserscheinungen bei der Krystallisation der Verbindung und der Trägheit der Umwandlung des primär einmal abgeschiedenen Benzamids nicht durchgeführt werden.

Und nun noch einige Worte über das Umkrystallisieren derartiger Verbindungen.

Die Tatsache, daß z. B. der Versuch, die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid mit einer willkürlichen Menge Alkohol umzukrystallisieren, scheiterte, ist im Hinblick auf den relativ niedrigen Schmelzpunkt der Verbindung nicht verwunderlich. Durch Zugabe von Alkohol wird der Erstarrungspunkt der Verbindung mit steigendem Alkoholgehalt in steigendem Maße herabgesetzt und da die reine Verbindung erst bei 40·8° primär erstarrt, wird schon bei verhältnismäßig geringen Alkoholgehalten die primäre Erstarrungstemperatur unter 15

bis 10° sinken, Temperaturen, auf die in der Regel beim Umkrystallisieren abgekühlt wird. Hat man also nur unbedeutend mehr Alkohol zum Umkrystallisieren verwendet, als den obigen Temperaturen von 15 bis 10° der primären Krystallisation entspricht, so tritt beim Abkühlen auf diese Temperaturen keine Krystallisation mehr ein.

Wenn man also tiefer schmelzende und im Lösungsmittel leichter lösliche Stoffe umkrystallisieren will, ist es zweckmäßig, das Zustandsdiagramm fest-flüssig des ternären Systems der beiden Teilkomponenten der Verbindung und des Lösungsmittels zu untersuchen, in unserem Falle also das ternäre System: Phenol—Acetamid—Äthylalkohol. Aus der ebenen Projektion des Temperaturkonzentrations-Raummodells, wie sie Fig. 3 wiedergibt, läßt sich aus den eingezeichneten Isothermen ohne weiteres für jede Temperatur das Konzentrationsgebiet ablesen, bei dem gerade primäre Krystallisation eintritt, sowie die Art des betreffenden primär krystallisierenden Bodenkörpers. In Fig. 3 sind die Isothermen für Temperaturen von 5 zu 5° bis zu $+5^\circ$ C. eingetragen. Die Untersuchung bis zu tieferen Temperaturen unter $+5^\circ$ schien uns für unsere Zwecke unnötig. Das gesamte ternäre Konzentrationsgebiet, ausgehend von der dem binären System Acetamid—Phenol entsprechenden Dreiecksseite AP , scheidet sich in drei Existenzfelder — außer dem nicht realisierten Existenzfeld des festen Äthylalkohols — dem äußeren linken, in dem primär Acetamid, dem äußeren rechten, in dem primär Phenol, und dem mittleren Konzentrationsgebiet, in dem primär die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid sich abscheidet. Diese drei Felder sind im ternären Konzentrationsgebiet getrennt durch die binäre eutektische Kurve E_1E_1' zwischen Acetamid und der Verbindung, beziehungsweise E_2E_2' , die binäre eutektische Kurve zwischen der Verbindung und Phenol.

Diese Kurven würden ihren natürlichen Endpunkt in den zwei ternären eutektischen Punkten haben, in denen als dritter Bodenkörper je fester Äthylalkohol auftritt.¹

¹ Alle diese Überlegungen gelten natürlich unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, daß im behandelten ternären System keine weiteren binären oder ternären Verbindungen auftreten.

Beachtenswert ist hier, daß besonders stark die binäre eutektische Kurve $E_1 E_2'$ nach der Seite der phenolreichen Mischungen umbiegt, d. h. daß sich das Existenzgebiet der Verbindung nach der Seite des binären Systems Phenol—Alkohol verschiebt. Die Folge davon ist die in präparativer Beziehung interessante Tatsache, daß phenolreichere Mischungen des

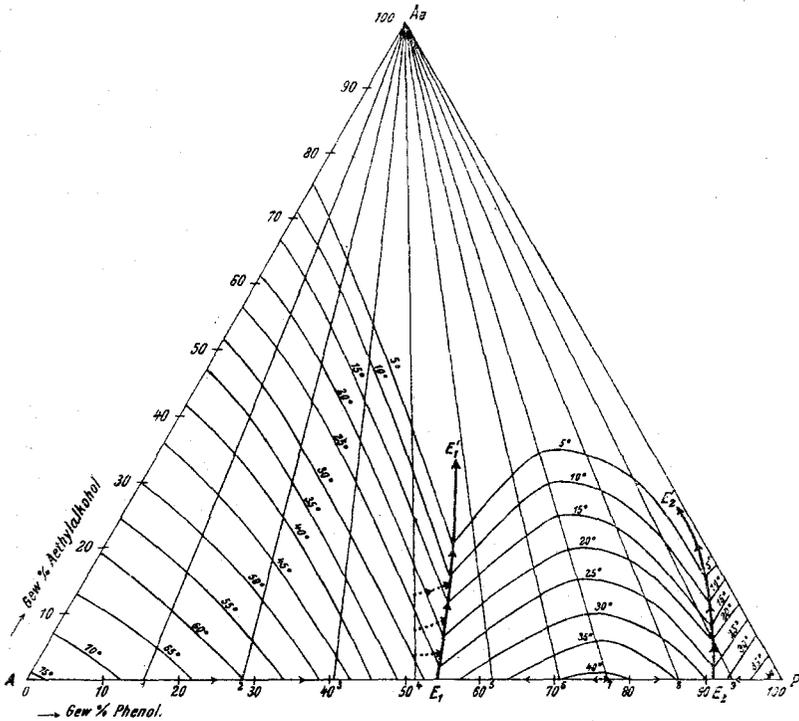


Fig. 3.

binären Systems Acetamid—Phenol, die primär Phenol ausscheiden — d. i. der Fall von 92% Phenol an —, bei steigendem Alkoholzusatz primär nicht mehr reines Phenol, sondern die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid abscheiden. Aus dem Verlauf der in Fig. 3 eingezeichneten Isothermen sehen wir, daß eine Mischung der Zusammensetzung der Verbindung im ternären System mit Alkohol bei einem Alkoholgehalt von

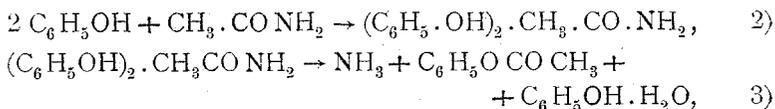
6 %	bei 35°
15 %	bei 25°
20 %	bei 20°
25 %	bei 15°
30 %	bei 10°

primär krystallisiert. Wenn wir beim Umkrystallisieren mit einer Abkühlungstemperatur auf 15° rechnen, so müssen wir also, um eine nennenswerte Menge der Verbindung als Bodenkörper zu erhalten, beim Umkrystallisieren ein ternäres System mit 15 bis 20% Alkohol herstellen, d. h. also auf 10 g der Verbindung nur 1.77 bis 2.5 g (2.25 bis 3.2 cm) absoluten Alkohol zum Umkrystallisieren verwenden. Aus ternären Mischungen dieses Konzentrationsbereiches haben wir denn auch mit genügender Ausbeute die Verbindung Phenol—Acetamid umkrystallisieren können und die Analyse (Stickstoffbestimmung) der so erhaltenen Verbindung ergab 5.24% N, während sich für eine Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid 5.70% N berechnet.

Die ausführliche Mitteilung dieser Versuche im ternären System, die für einen modernen, mit den Methoden der Phasenlehre vertrauten Chemiker nichts wesentlich Neues bieten, erfolgte vor allem deshalb, um zu zeigen, daß die Methoden der Phasenlehre imstande sind, befruchtend in der Forschung auch auf dem Gebiete der organischen präparativen Technik zu wirken und ihre Anwendung mehr bedeutet als das gedankenlose Zusammenbringen zweier Körper *A* und *B*.

Als allgemein interessantes Resultat wäre die Tatsache hervorzuheben, daß Säureamide und Phenole ganz allgemein Verbindungen von 2 Mol Phenol und 1 Mol Amid zu bilden imstande sind.

Die Bildung solcher Verbindungen geht also der eingangs erwähnten, bei höherer Temperatur unter NH₃-Abspaltung nach Gleichung 1) erfolgenden Esterbildung voraus. Diese Reaktion dürfte daher in zwei Stufen erfolgen:



der Bildung der Verbindung (2) und dem Zerfall (3) in Phenylacetat, Ammoniak und Phenolhydrat — bekanntlich existiert diese Verbindung als feste Phase —, welche letztere Verbindung bei höheren Temperaturen infolge der hohen Dissoziationsspannung des Wassers auch Wasser in erheblichem Maße abscheidet.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme des Zustandsdiagramms Phenol—Acetamid erfolgte in der bekannten, öfter beschriebenen Weise. Die Temperatur der primären Krystallisation wurde hier, wie im ternären System Acetamid—Phenol—Äthylalkohol durch Beobachtung der Temperatur des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, beziehungsweise aus den ersten Halt-, beziehungsweise Knickpunkten der Zeitabkühlungskurven erschlossen. Aus den zweiten Knick-, beziehungsweise Haltpunkten derselben wurde die sekundäre eutektische Krystallisation bestimmt. Aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsdaten wurde das in Fig. 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm gezeichnet, aus dem, wie erwähnt, die Existenz einer homogen bei $40\cdot8^\circ$ schmelzenden Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid zu erschließen ist. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetamid liegt bei 54% Phenol und 27° , ihr Eutektikum mit Phenol bei 92% Phenol und $27\cdot5^\circ$.

Zwecks Aufbaues des ternären Systems haben wir die primäre Krystallisation (in einzelnen Fällen auch die sekundäre Krystallisation) bei einzelnen binären Mischungen von Phenol und Acetamid konsistenter Zusammensetzung, wie sie den einzelnen in Tabelle 1c angegebenen Mischungen entsprachen, sowie von reinem Acetamid und reinem Phenol bei steigendem Alkoholzusatz bestimmt. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben und in den Figuren 4, 5 und 6 graphisch dargestellt. Die einzelnen, mit *A*, *P* und 1 bis 9 bezeichneten Kurven entsprechen den beiden binären Systemen Acetamid—Äthylalkohol, beziehungsweise Phenol—Äthylalkohol, beziehungsweise pseudobinären Systemen, in denen das Verhältnis Acetamid/Phenol jeweils konstant ist, den binären Mischungen 1 bis 9 der Tabelle 1c

Tabelle 1.
System Acetamid—Phenol.

a) Menge Acetamid: 7·21 g				b) Menge Phenol: 7·01 g			
Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Kristallisation	Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Kristallisation
0·00	7·21	0·00	76·2	0·00	7·01	100·0	40·9
0·36	7·57	4·75	74·5	0·31	7·32	95·8	34·8
1·23	8·44	14·57	69·5	0·71	7·72	90·8	26·5
2·21	9·42	23·5	64·0	1·21	8·22	85·2	35·5
3·04	10·25	29·4	59·2	1·78	8·79	79·7	40·4
3·80	11·01	34·5	54·5	2·60	9·61	72·9	40·8
4·91	12·12	40·5	47·5 ¹	3·43	10·44	67·2	38·1
5·99	13·20	45·4	40·8	4·55	11·56	60·6	33·8
7·65	14·86	50·7	33·5 ²	5·69	12·70	55·1	28·5

¹ Sekundäre eutektische Kristallisation bei 26·3°.

² „ „ „ 27·0°.

c)

Nr.	Menge Phenol	Menge Acetamid	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Phenol	Molekularprocente Phenol	Temperatur der primären Krystallisation	Temperatur der sekundären Krystallisation
1	0.94	5.31	6.25	15.04	10.0	68.9	—
2	1.88	4.72	6.60	28.5	20.0	60.1	—
3	2.82	4.13	6.95	40.6	30.0	47.5	—
4	3.76	3.54	7.30	51.5	40.0	31.0	27.0
5	4.70	2.95	7.65	61.4	50.0	33.8	—
6	5.64	2.36	8.00	70.5	60.0	39.7	—
7	6.58	1.77	8.35	77.0	70.0	40.8	—
8	7.52	1.18	8.70	86.5	80.0	34.5	27.3
9	8.46	0.59	9.05	93.5	90.0	30.5	27.5

Nr. 2. Mischung 2 mit 28·5 Gewichtsprozenten Phenol				Nr. 5. Mischung 5 mit 61·4 Gewichtsprozenten Phenol			
0·00	6·60	0·0	60·4	0·00	7·65	0·0	33·8
0·39	6·99	5·6	55·0	0·08	7·73	1·0	32·4
1·17	7·77	15·1	47·9	0·23	7·88	2·9	30·2
1·95	8·55	22·8	42·0	0·47	8·12	5·8	26·9
3·12	9·72	32·1	34·0	0·72	8·37	8·6	23·5
4·68	11·28	41·5	26·0	1·01	8·66	11·7	20·0
6·63	13·23	50·1	19·0	1·40	9·05	15·5	15·5
8·96	15·56	57·6	11·0	1·87	9·52	19·7	11·0
				2·42	10·07	24·0	6·0
Nr. 3. Mischung 3 mit 40·6 Gewichtsprozenten Phenol				Nr. 6. Mischung 6 mit 70·5 Gewichtsprozenten Phenol			
0·00	6·95	0·0	47·5	0·00	8·00	0·0	39·7
0·31	7·26	4·3	43·7	0·23	8·23	2·8	36·4
0·78	7·73	10·1	39·1	0·62	8·62	7·2	31·5
1·56	8·51	18·3	32·9	1·17	9·17	12·8	25·0
2·34	9·29	25·2	27·5	1·79	9·79	18·8	18·9
3·28	10·23	32·1	22·1	2·50	10·50	23·8	12·5
4·45	11·40	38·9	17·5	3·12	11·12	28·0	8·0
6·01	12·96	46·3	11·3				

Zusatz von Alkohol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Krystallisation	Zusatz von Alkohol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Alkohol	Temperatur der primären Krystallisation
Nr. 7. Mischung 7 mit 77 Gewichtsprozenten Phenol							
0·00	8·55	0·0	40·8	0·00	9·05	0·0	30·5
0·31	8·86	3·5	37·3	0·31	9·36	3·3	24·0
0·78	9·33	8·4	32·1	0·70	9·75	7·2	16·5
1·40	9·95	14·1	26·0	1·09	10·14	10·8	14·5
2·10	10·65	19·7	20·0	1·48	10·53	14·1	13·0
2·88	11·43	25·2	15·0	2·03	11·08	18·3	11·0
4·05	12·60	32·1	6·0	2·81	11·86	23·7	8·0
Nr. 8. Mischung 8 mit 86·5 Gewichtsprozenten Phenol							
0·00	8·70	0·0	34·5	0·00	7·12	0·0	76·2
0·31	9·01	3·4	32·5	0·39	7·51	5·2	72·1
0·78	9·48	8·2	29·0	1·01	8·13	12·4	65·2
1·48	10·18	14·5	23·5	1·79	8·91	20·1	59·0
2·26	10·96	20·6	18·0	2·97	10·09	29·4	50·8
3·43	12·13	28·3	9·5	4·53	11·65	38·9	42·6
				6·48	13·60	47·6	34·6
				8·42	15·54	54·2	28·0
				11·15	18·27	61·1	21·0
Nr. 9. Reines Acetamid: 7·12 g							

entspricht und nur das Verhältnis dieser konstant zusammengesetzten Mischungen einerseits, von Äthylalkohol andererseits wechselt.

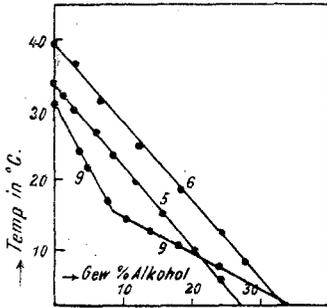


Fig. 4.

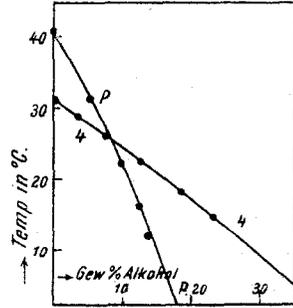


Fig. 5.

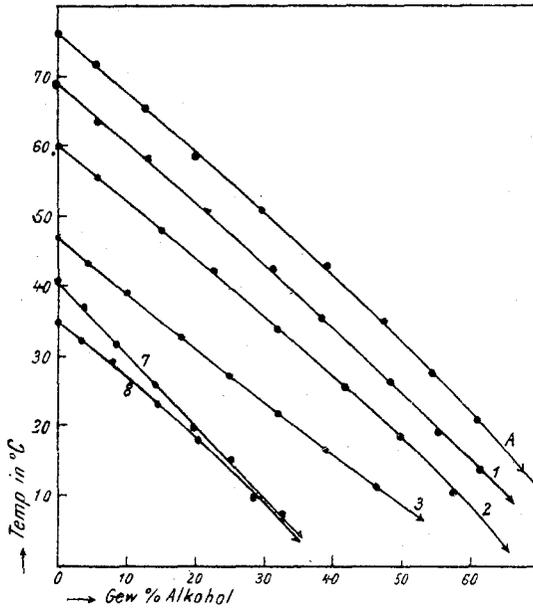


Fig. 6.

Diese Kurven entsprechen also ebenen, auf die Konzentrationsfläche senkrechten Schnitten durch das ternäre Raummodell, die jeweils durch den reinen Äthylalkohol entsprechenden Dreieckspunkt Ae (Fig. 3) einerseits, die einzelnen Punkte A , 1 bis 9, und P der dem binären System

Acetamid—Phenol entsprechenden Dreiecksseite andererseits geführt werden.

In der ebenen Vertikalprojektion des Raummodells in die Dreieckskonzentrationsfläche entsprechen diese Schnitte den in Fig. 3 eingezeichneten Geraden AAe , $Ae1$ bis $Ae9$, beziehungsweise AeP und stellen diese den geometrischen Ort aller Mischungen von Acetamid, den konstant zusammengesetzten binären Mischungen 1 bis 9 von Phenol und Acetamid, beziehungsweise von Phenol mit steigendem Alkoholgehalt dar.

Beachtenswert erscheint es, daß alle in den Fig. 4 bis 6 dargestellten Kurven stetig verlaufen, bis auf Kurve 9 (die der phenolreichsten der untersuchten Mischungen entspricht), die bei 15.5° und 8.5 Gewichtsprozenten Alkohol einen scharfen Knickpunkt zeigt. Wir müssen also hier auf einen Wechsel des primär sich abscheidenden Bodenkörpers schließen. Während Mischungen konstanten Verhältnisses von 93.5% Phenol und 6.5% Acetamid bis zu Alkoholgehalten von 8.5% reines Phenol abscheiden, tritt bei höheren Alkoholgehalten primäre Abscheidung der Verbindung 2 Mol Phenol—1 Acetamid ein.

Aus diesen Kurven A , 1 bis 9, und P lassen sich nun leicht die senkrechten Schnitte durch das Raummodell für konstante Alkoholgehalte ableiten; so betragen z. B.

Bei Kurve	die Temperaturen der primären Krystallisation bei Alkoholgehalten von							
	5 0/0	10 0/0	20 0/0	30 0/0	40 0/0	50 0/0	60 0/0	70 0/0
A.	72°	68°	59°	51°	41°	32°	22°	11°
1	65	61	52	43 $\frac{1}{2}$	34 $\frac{1}{2}$	25	15	5
2	56	52	44	35	27	18 $\frac{1}{2}$	8 $\frac{1}{2}$	— 3
3	43 $\frac{1}{2}$	39 $\frac{1}{2}$	31	24	16 $\frac{1}{2}$	8	—	—
4	28	24 $\frac{1}{2}$	17	8	— 1 $\frac{1}{2}$	—	—	—
5	28	22	10 $\frac{1}{2}$	— 1	—	—	—	—
6	34	28	17°	+ 6	—	—	—	—
7	36	30	20	10	—	—	—	—
8	31	27	18	8.5	—	—	—	—
9	22	15	10 $\frac{1}{2}$	4	—	—	—	—
P	32	22	— 4°	—	—	—	—	—

Aus diesen Zahlen lassen sich die Schmelzlinien der pseudobinären Systeme Phenol—Acetamid bei verschiedenem, in jedem Falle konstantem Alkoholgehalt zeichnen, wie sie z. B. Fig. 7 wiedergibt. Man sieht aus diesen Kurven, in welcher Weise Alkohol als dritte Komponente die primäre Krystallisation der einzelnen Bodenkörper herabsetzt und im besonderen, wie sich mit steigendem Alkoholgehalt sowohl

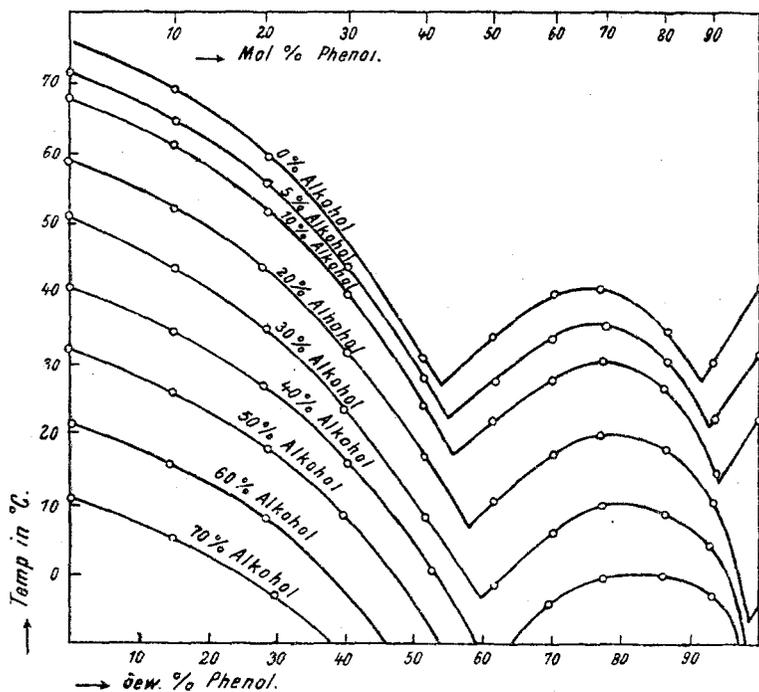


Fig. 7.

das binäre Eutektikum der Verbindung mit Acetamid, als noch in viel stärkerem Maße das der Verbindung mit Phenol nach der phenolreichen Seite verschiebt, so daß eine Mischung mit konstantem Verhältnis Phenol/Acetamid = $93 \cdot 5 / 6 \cdot 5$ Mol bei Alkoholgehalten von 0% und 5% wohl noch primär Phenol abscheidet, bei einem solchen von 10% hingegen bereits die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid.

Ebenso lassen sich aus diesen Kurven die Horizontalschnitte durch das Raummodell für konstante Temperaturen ableiten.

Es erfolgt primäre Kristallisation:

Bei einer Temperatur von	Bei Alkoholgehalten von n 0/10 im Schnitt des ternären Systems											
	AP	Ae 1	Ae 1	Ae 2	Ae 3	Ae 4	Ae 5	Ae 6	Ae 7	Ae 8	Ae 9	Ae P
75°	2 0/10	1 0/10	n 1	n	n	n	n	n	n	n	n	n
70	12	7	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
65	22	13	5 0/10	>	>	>	>	>	>	>	>	>
60	28 1/2	19	10	∪ 0	>	>	>	>	>	>	>	>
55	34	24	16	5 0/10	>	>	>	>	>	>	>	>
50	38 1/2	30	22	12	>	>	>	>	>	>	>	>
45	42 1/2	36	28	18	3 0/10	>	>	>	>	>	>	>
40	45 1/2, 71, 79, 90 1/2	42	34	25	9	>	>	>	1 0/10	>	>	1 0/10
35	49, 63, 86, 96	47 1/2	39	30	15	2 0/10	3 0/10	4 0/10	6	6 0/10	>	3 1/2
30	52, 57, 90, 93	52	44	36	21	9	7	8	10	6 0/10	1 1/2 0/10	6 1/2
25	fest	57	50	42	28 1/2	9	13	13	15	12 1/2	3	9
20	>	62	55	48	35 1/2	16	12	17	20	18	6	11
15	>	67	61	53 1/2	42	22 1/2	16	22	25	23	10 2	13
10	>	71	65 1/2	59	48	29	20	26 1/2	30	28 1/2	20 2	15
5	>	75	70	63	53	36	24 1/2	31	34 1/2	33 1/2	29 2	17

1 »n« bedeutet, daß bei der jeweiligen Temperatur sich aus der Schmelze noch keine Kristalle abscheiden.

2 Auftreten eines anderen Bodenkörpers.

Zeichnet man also diese Alkoholgehalte im ternären Konzentrationsgebiet ein — alle Punkte liegen auf den Dreiecksseiten (AP , $A Ae$, beziehungsweise PAe) oder auf den Geraden $Ae 1$ bis $Ae 9$ —, so erhält man die Isothermen von 5 zu 5°, wenn man die Punkte gleicher Temperatur miteinander verbindet.

Durch Verbindung der Schnittpunkte der verschiedenen Äste der Isothermen, die den drei in diesem System vorliegenden Bodenkörpern entsprechen, erhält man die beiden eutektischen Kurven $E_1 E'_1$ zwischen der Verbindung und Acetamid, beziehungsweise $E_2 E'_2$ zwischen der Verbindung und Phenol, die, wie bereits oben erwähnt, mit steigendem Alkoholgehalt unter Temperaturfall nach der phenolreichen Seite verlaufen.

Diese beiden binären eutektischen Kurven grenzen ihrerseits die Existenzfelder der drei realisierten festen Bodenkörper dieses System ab.

Bei der Mischung 4 mit einem konstanten Verhältnis von Phenol/Acetamid von $51.5/48.5$ haben wir für einige Alkoholzusätze auch die Temperaturen der sekundären eutektischen Krystallisation ermittelt. Verbindet man die Punkte, die diesen einzelnen Mischungen entsprechen, die alle Punkte der Geraden $4 Ae$ sind, mit den ihnen zugehörigen Temperaturen sekundärer Krystallisation auf der eutektischen Kurve $E_1 E'_1$, so erhält man die in Fig. 3 punktierten Kurven, die die Bedeutung experimentell bestimmter Krystallisationsbahnen haben.

Um nun zu zeigen, daß man auf Grund der bisherigen Untersuchungen die Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid auch durch »Umkrystallisieren isolieren« kann, haben wir etwa 12 g einer Mischung von 2 Molekülen Phenol und 1 Molekül Acetamid in 2 bis 3 cm^3 Alkohol im Wasserbade gelöst. Beim Abkühlen schieden sich blättrige Krystalle ab, die zerrieben und im Vakuum getrocknet wurden.

4.040 mg gaben bei der mikroanalytischen Stickstoffbestimmung nach Pregl bei 732 mm und 19° 0.188 cm^3 N_2 . Daraus berechnet sich $N_2 = 5.24\%$, während sich für eine Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid $N = 5.70\%$ berechnet.

Tabelle 3.

System Benzamid—Phenol.

Menge Benzamid 5·02 g				Menge Phenol 5·30 g			
Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·02	0·0	124·0	0·00	5·30	100·0	40·8
0·33	5·35	6·2	119·0	0·22	5·52	96·0	38·2
1·46	6·48	22·5	102·0	0·46	5·76	92·0	35·1
2·21	7·23	30·6	91·5	0·85	6·15	86·2	29·8
3·04	8·06	37·7	78·5	1·30	6·60	80·3	22·5
4·08	9·10	44·8	64	1·86	7·16	74·0	15·0 ²
5·96	10·98	54·2	45	2·09	7·39	71·8	17·5 ³
7·12	12·14	58·7	36·5	2·32	7·62	69·6	19·5 ³
8·74	13·76	63·5	1	2·70	8·00	66·2	22·0 ³
				2·74	8·04	65·9	22·5 ³
				3·10	8·40	63·2	23·5 ³
				3·97	9·27	57·2	40·5 ⁴
				5·21	10·51	50·4	53·3 ⁵
				6·50	11·80	44·9	64·5 ⁶

¹ Bei 24° primäre Krystallisation von Benzamid, bei 23·5° (nach vorübergehender Unterkühlung) Auftreten eines neuen Bodenkörpers.

² Gleichzeitig eutektische Krystallisation. Diese erfolgt erst nach starker Unterkühlung auf 5°. Bei Anwesenheit von Impfkeimen läßt sich dann die wahre Gleichgewichtstemperatur ermitteln.

³ Die erstmalige Krystallisation des neuen Bodenkörpers der Verbindung erfolgt erst nach starker Unterkühlung, die Gleichgewichtstemperatur läßt sich dann bei Anwesenheit von Impfkeimen zu der eben angeführten Temperatur ermitteln.

⁴ Bei 40·5 primäre Krystallisation von Benzamid. Bei Abkühlung tritt bei 23·5 kein dem Umwandlungspunkt entsprechender Haltpunkt ein. Hingegen läßt sich bei starker Abkühlung der in bezug auf Benzamid unterkühlten Schmelze ein Haltpunkt bei 22·5° realisieren, der der primären Krystallisation der Verbindung entspricht. Dieser Temperaturpunkt gehört der instabilen Fortsetzung *C* 1 der Kurve der Verbindung *C* *D*, siehe Fig. 2, an. Aus der Tatsache, daß die gesamte Kurve 1 *C* *D* durch ein Maximum bei zirka 61 Gewichtsprozenten Phenol geht, sehen wir eine weitere Stütze für die Auffassung, daß die Verbindung aus 2 Molen Phenol und 1 Mol Benzamid zusammengesetzt ist.

⁵ Bei 53·3 primäre Krystallisation von Benzamid. Bei starker Unterkühlung wurde ein sekundärer Haltpunkt bei 21·8° beobachtet, der also einen etwas unterkühlten Punkt der Umwandlungskurve: Benzamid + Schmelze → Verbindung darstellt (in Fig. *C* 2).

Die Versuchsergebnisse bezüglich des binären Systems Phenol—Benzamid gibt die Tabelle 3 und Fig. 2 wieder. Wir haben bereits eingangs auf die Schwierigkeiten verwiesen, die bei der experimentellen Ausarbeitung der Schmelzlinien im Konzentrationsbereich von 64 bis 74 Gewichtsprozenten Phenol auftreten. In demselben liegt vom Umwandlungspunkt bei 22.5° und 64 Gewichtsprozenten Phenol bis zum Eutektikum mit Phenol bei 15° und 74 Gewichtsprozenten Phenol eine Verbindung von 1 Mol Benzamid und 2 Mol Phenol vor, die nur bei ungemein starker Unterkühlung bis auf 5° primär kristallisiert und sich aus primär einmal abgeschiedenem Benzamid nur sehr langsam und träge bildet. Zur Feststellung der wahren Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig muß man Sorge tragen, daß Impfkeime der Verbindung im Versuchsrohr zurückbleiben.

Mit Bezug auf die Ausführungen im einleitenden theoretischen Teil können wir uns hier auf die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse beschränken.
