

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

VII. Mitteilung ¹

Die binären Lösungsgleichgewichte
von α -, beziehungsweise β -Naphtylamin
und Nitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Georg Grasser

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

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1916)

Für die Neigung bestimmter verschieden heteropolarer Derivate des Benzols, untereinander zu Verbindungen im festen Zustande zusammenzutreten, die sich durch besondere, ihnen zukommende Äste des Zustandsdiagramms zu erkennen geben, ist in erster Linie der gegenseitige Unterschied der Restaffinitäten der beiden zu betrachtenden Stoffe ausschlaggebend.

Man kann sagen, daß ein gewisser Schwellenwert dieses Unterschiedes nötig ist, damit es zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande kommt. Ist dieser Schwellenwert nicht allzu erheblich überschritten, tritt dann, wie bereits in der II. Mitteilung (5) auseinandergesetzt wurde, der Einfluß der Stellung der Substituenten hervor und macht sich dahin bemerkbar, daß steigende Asymmetrie in der Stellung der Substituenten der Betätigung der gegebenen Restaffinitäten in

¹ Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, seien an dieser Stelle die in dieser Arbeit angezogenen Literaturangaben mit fortlaufender Numerierung

steigendem Maße entgegenwirkt. Es kommt dann, wenn überhaupt, zur Bildung von Verbindungen so hohen Dissoziationsgrades im Schmelzfluß, daß die Abscheidung der betreffenden Verbindungen in festem Zustande nicht eintritt.

So beobachtet man beim Vergleich der Zustandsdiagramme je eines bestimmten Benzolderivates einerseits, der drei isomeren *o*-, *m*- und *p*-Disubstitutionsprodukte des Benzols andererseits, daß vielfach die *m*- und *p*-Isomeren Verbindungen im festen Zustand bilden, die *o*-Isomeren diese Fähigkeit nicht mehr besitzen und von trisubstituierten Stoffen diejenigen mit asymmetrischer Anordnung der Substituenten weniger zur Bildung von Verbindungen neigen als die mit symmetrischer Anordnung. Dieses von dem einen von uns mit »sterischer Valenzbehinderung« bezeichnete Phänomen tritt vornehmlich nur dann in Erscheinung, wenn der Unterschied der Restaffinitäten der beiden Komponenten des Systems den Schwellenwert, der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustand gerade hinreichend ist, nicht allzu sehr überschreitet. Wird aber der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten groß genug, um die sterische Valenzbehinderung zu besiegen,

angegeben. Im Text sind dann fortlaufend durch Nummern auf diese hier gegebenen Literaturangaben verwiesen:

1. R. Kremann, *Monatsh. f. Chemie*, 25, 1215 (1904).
2. — I. Mitt., *ibid.*, 1271.
3. — — *ibid.*, 1311.
4. — — *ibid.*, 27, 91 (1906).
5. — und O. Rodinis, II. Mitt., *ibid.*, 27, 125 (1906).
6. — *ibid.*, 28, 1125 (1907), und IV. Mitt., 31, 843 (1910).
7. — III. Mitt., *ibid.*, 29, 863 (1908).
8. — V. Mitt., *ibid.*, 32, 609 (1911).
9. — und F. Hofmeier, *ibid.*, 31, 201 (1910).
10. — *ibid.*, 28, 7 (1907).
11. Philip, *Journ. chem. soc.*, 83, 814 (1903).
12. Crompton und Whiteley, *ibid.*, 67, 327 (1895).
13. Schmiedlin und Lang, *Ber. d. deutschen Ges.*, 43, 2812 (1910).
14. Dahm's *Wied. Ann.*, 54, 486 (1895).
15. Guye und Tsakalatos, *J. chim. phys.*, 8, 340 (1910).
16. Kuriloff, *Zeitschr. phys. Chem.*, 24, 679 (1897).
17. Yamamoto, *Journ. of the Coll. Sc. Tokio*, 25, Art. II, 1908.
18. R. Kremann, *Monatsh. f. Chemie*, 27, 627 (1906).

geben dann alle drei Isomere unterschiedlos mit derselben zweiten Komponente Verbindungen im festen Zustande.

Wir können also gewissermaßen drei Gruppen von binären Systemen von Benzolderivaten unterscheiden:

Typus *A*. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist zu klein, als daß die beiden Komponenten Verbindungen überhaupt, beziehungsweise von genügend geringem Dissoziationsgrad liefern, daß es zur Abscheidung derselben in festem Zustande käme.

Typus *B*. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist so groß, daß es zur Abscheidung von Verbindungen in festem Zustande kommt, aber der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung ist von gleicher Größenordnung, daß je nach der Stellung der Substitutionsgruppen im Molekül der erste oder zweite Einfluß überwiegt, es zur Abscheidung fester Verbindung kommt oder nicht.

Typus *C*. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist so groß, daß der Einfluß der Valenzbehinderung überdeckt wird, der eine Stoff mit allen Isomeren vom Typus des zweiten Stoffes Verbindungen in festem Zustand zu liefern vermag.

Überblicken wir nun einmal das bisher untersuchte Versuchsmaterial einschließlich der Systeme α -, beziehungsweise β -Naphthylamin einerseits, der isomeren Dinitrobenzole, Nitrophenole sowie 1, 2, 4-Dinitrotoluol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und *s*-Trinitrobenzol andererseits, die den Gegenstand der experimentellen Untersuchungen vorliegender Mitteilung bilden.

Gehen wir bei unseren Betrachtungen aus von den Systemen, deren eine Komponente Naphtalin ist. In Kombination mit Nitrobenzol sowie mit Nitrotoluol gehören beide zum Typus *A* (2), indem beide Stoffe mit Naphtalin keine Verbindung in festem Zustande liefern. Einführung von Chlor, das nur verhältnismäßig geringe Restaffinitäten mitbringt, ändert die Zugehörigkeit zum Typus *A* nicht, indem alle drei Systeme der drei isomeren Chlornitrobenzole mit Naphtalin keine Verbindungen liefern (5). Führt man aber in Nitrobenzol, beziehungsweise Nitrotoluol eine weitere Nitrogruppe ein, so

gehören infolge des gesteigerten Unterschiedes der Restaffinitäten diese Systeme von Naphtalin einerseits, den isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise Dinitrotoluolen andererseits zum Typus *B* der betrachteten Systeme, indem *o*-Dinitrobenzol, 1, 2, 6- und 1, 3, 4-Dinitrotoluol mit Naphtalin keine Verbindungen liefern, wohl aber *m*- und *p*-Dinitrobenzol und 1, 3, 5- und 1, 2, 4-Dinitrotoluol (2 und 5).

Ersetzen wir in diesen Systemen Naphtalin durch Benzol, Phenanthren oder Fluoren, so gehören die binären Systeme der genannten drei Kohlenwasserstoffe mit den Dinitrobenzolen, beziehungsweise -toluolen (7, 8 und 14) zum Typus *A*, indem hier der Unterschied der Restaffinität der Komponenten der binären Lösungsgleichgewichte vermindert worden zu sein scheint. Eine Ausnahme macht hier nur das System Phenanthren—*p*-Dinitrobenzol, in welchem eine Verbindung vorliegt. Die Bildung von Verbindungen von Phenanthren und Fluoren tritt erst ein bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe in die zweite Komponente, also mit *s*-Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol (7 und 8).

In den Systemen der genannten Dinitroverbindungen des Benzols einerseits, von Benzol andererseits kann eine Steigerung des Unterschiedes der Restaffinitäten der beiden Komponenten durch Einführung der Amidogruppe in das Benzol, also Verwendung von Anilin statt Benzol und damit ein Überdrücken in die Reihe der Systeme vom Typus *B* erzielt werden.

Doch scheint es, daß hier *ceteris paribus* der Unterschied der Restaffinitäten in den Systemen von Anilin und den erwähnten Dinitroderivaten des Benzols kleiner ist als in den Systemen dieser und Naphtalin oder infolge des asymmetrischen Baues des Anilins die sterische Valenzbehinderung noch mehr in den Vordergrund tritt. Denn mit Anilin gibt nur das *m*-Dinitrobenzol (2) und das 1, 3, 5-Dinitrotoluol (5) eine Verbindung in festem Zustande, nicht hingegen das *o*- und *p*-Dinitrobenzol (5) sowie das 1, 2, 6 (5)-, das 1, 3, 4 (5)- und das 1, 2, 4 (2)-Dinitrotoluol. Mit Trinitrobenzol (2) und Trinitrotoluol (1) gibt Anilin naturgemäß infolge des gesteigerten Unterschiedes der Restaffinitäten Verbindungen ebenso wie Naphtalin (1, 2), Phenanthren (7, 8) und Fluoren (7, 8).

Es war nun von Interesse, das Verhalten der beiden Naphtylamine gegenüber den genannten Di-, beziehungsweise Trinitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols zu untersuchen.

Wir haben gesehen, daß die betreffenden Systeme mit Naphtalin und Anilin dem Typus *B* der geschilderten Systeme angehören, und zwar scheint bei den Systemen mit Anilin der Unterschied der Restaffinität der Komponenten kleiner, beziehungsweise sich infolge sterischer Behinderung weniger kräftig betätigen zu können (Fehlen von Verbindungen mit *p*-Dinitrobenzol, beziehungsweise 1, 2, 4-Dinitrotoluol).

Wenn wir nun in das Naphtalin die mit starker Restaffinität behaftete NH_2 -Gruppe einführen, so wäre es nicht unmöglich gewesen, daß durch die Steigerung des Unterschiedes der Restaffinitäten der beiden Komponenten in allen Fällen die sterische Valenzbehinderung besiegt würde und diese Systeme dem Typus *C* zugehören würden.

Dies war jedoch, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, nicht der Fall, sondern die Systeme α -, beziehungsweise β -Naphtylamin mit den isomeren Dinitrobenzolen (beziehungsweise Dinitrotoluolen) gehören dem Typus *B* an, d. h. die Steigerung des Unterschiedes der Restaffinitäten zwischen den beiden Komponenten dieser Systeme ist durch Einführung der Amidogruppe in Naphtalin nicht so erheblich, daß nicht die sterische Valenzbehinderung superponierend den Charakter des betreffenden Systems bestimmen würde. Wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich ist, gibt sowohl β - als α -Naphtylamin wohl mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol, nicht aber mit *o*-Dinitrobenzol Verbindungen.

Beim Vergleich dieser Figuren fällt auf, daß das Existenzgebiet der Verbindungen des β -Naphtylamins kleiner ist als das der Verbindungen des α -Naphtylamins. Können wir schon hier auf einen Unterschied in der Valenzbetätigung der beiden isomeren Naphtylamine schließen, so wird derselbe noch auffälliger, wenn wir die Systeme α -Naphtylamin — 1, 2, 4-Dinitrotoluol und β -Naphtylamin — 1, 2, 4-Dinitrotoluol vergleichen. Wie Fig. 3 zeigt, liegt im erstgenannten System eine äquimolare Verbindung vor, im letztgenannten nicht. Es nähert sich also

in seinem Verhalten das α -Naphtylamin gegenüber den genannten Dinitrokohlenwasserstoffen mehr dem Naphtalin selbst, das β -Naphtylamin hingegen aber mehr dem Anilin.

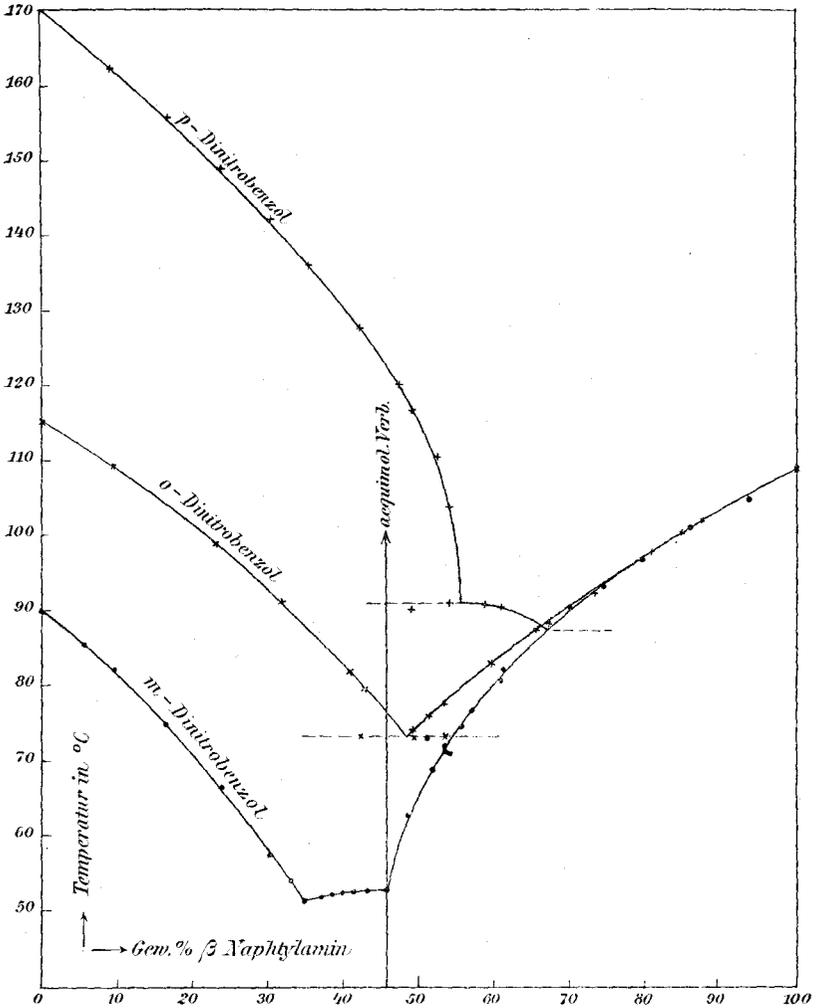


Fig. 1.

Bildlich können wir das aus der Konstitution der beiden Naphtylamine ja verstehen. Im α -Naphtylamin nimmt die Amidogruppe, nahe der Kohlenstoffbrücke liegend, mehr eine

zentrale Stellung ein als im β -Naphtylamin, wo die Amido-
gruppe, wie im Anilin, mehr eine Flügelstellung einnimmt.

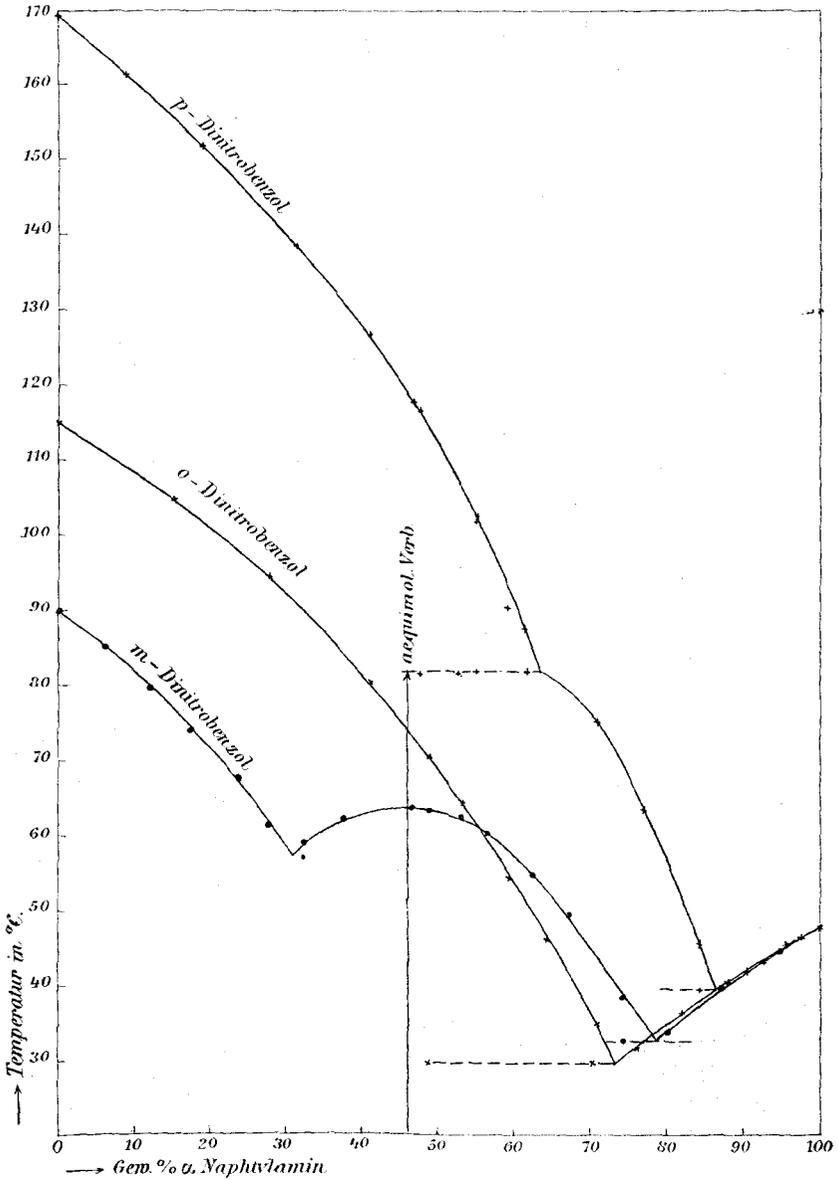


Fig. 2.

Der geplante interessante Vergleich des Verhaltens von α - und β -Naphthylamin mit den übrigen isomeren Dinitrotoluolen mußte jedoch infolge der durch die Kriegsverhältnisse bedingten nötigen Sparsamkeit mit Nitrokörpern, beziehungsweise deren Ausgangsmaterialien unterbleiben.

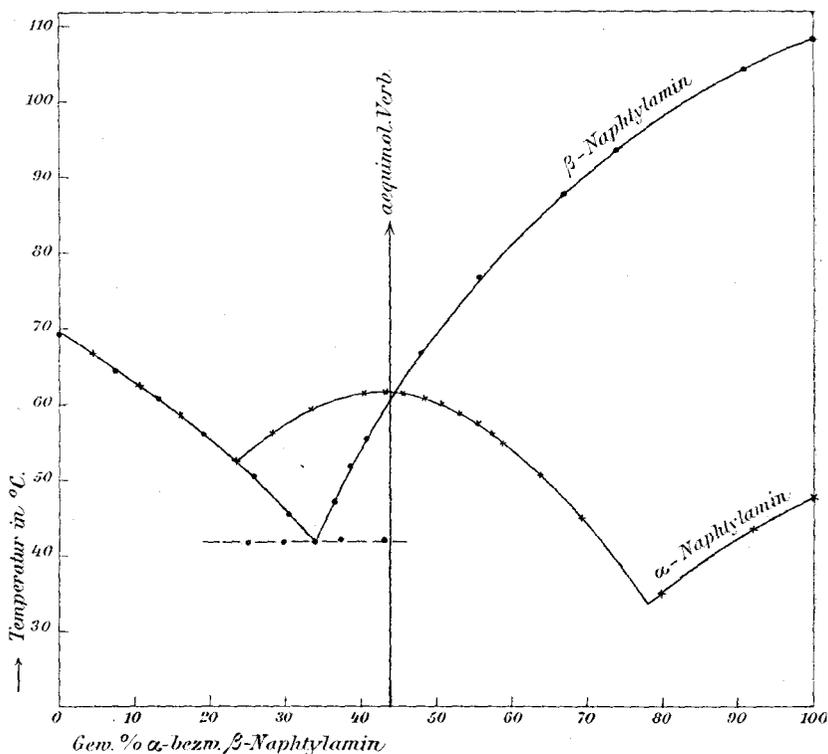


Fig. 3.

Die beobachtete Bildung von Verbindungen relativ geringer Dissoziationsgrade der beiden Naphthylamine mit dem *s*-Trinitrobenzol, (siehe Fig. 4), ist ohne weiteres verständlich. Am auffallendsten tritt jedoch der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung zutage bei den Systemen von Amiden und Phenolderivaten:

Phenol gibt mit Anilin (1), den drei Toluidinen (4) *m*-Xylidin (4), β -Naphthylamin (4), α -Naphthylamin (4), Harnstoff (5), kurz mit allen Amiden sowie mit Aceton (13) infolge

der beträchtlichen Heteropolarität der Komponenten Verbindungen in festem Zustand. Diese Heteropolarität wird gesteigert durch Einführung der Nitrogruppe in das Phenol.

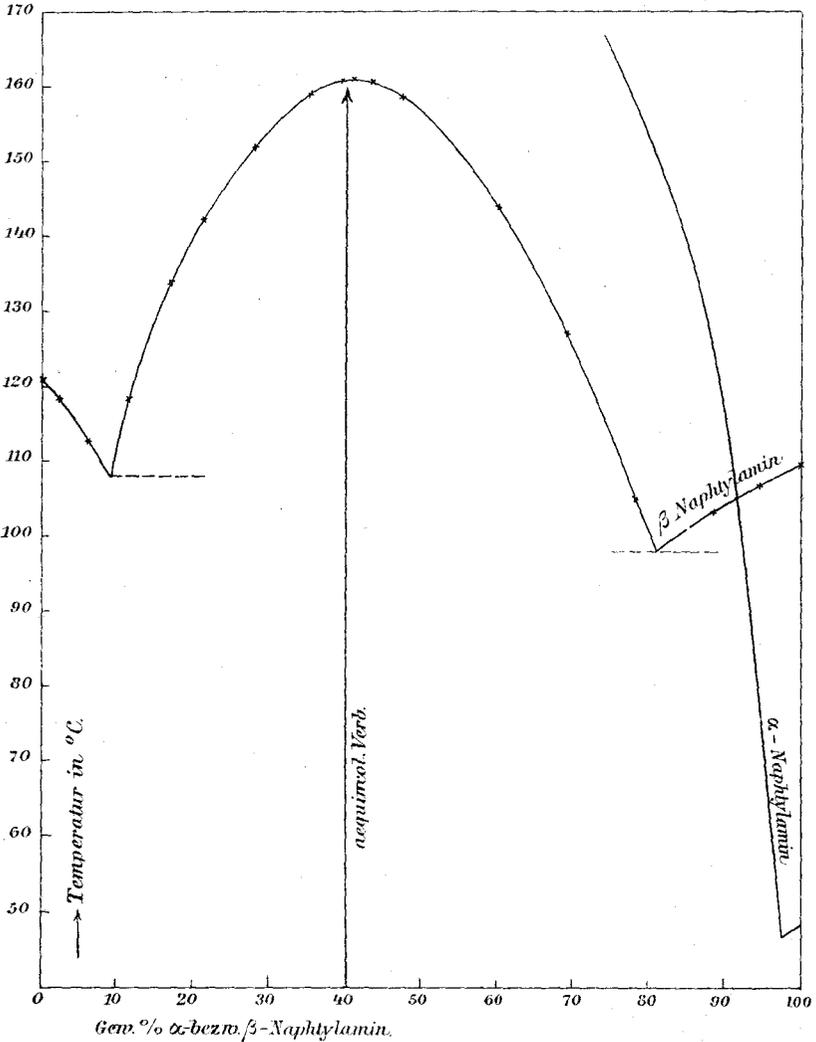


Fig. 4.

Doch wirkt hier die sterische Valenzbehinderung entgegen indem z. B. Anilin sowie Harnstoff mit *o*-Nitrophenol keine Verbindungen liefern, wohl aber mit *m*- und *p*-Nitrophenol (5).

Ganz gleich verhält sich, wie sich als Resultat der vorliegenden Arbeit ergibt, α - sowie β -Naphtylamin, wie Fig. 5 und 6 es zeigen.

Auch hier sind im Einklang mit dem oben Gesagten unter sonst gleichen Umständen die Existenzfelder der Verbindungen des β -Naphtylamins kleiner als die der Verbindungen des α -Naphtylamins.

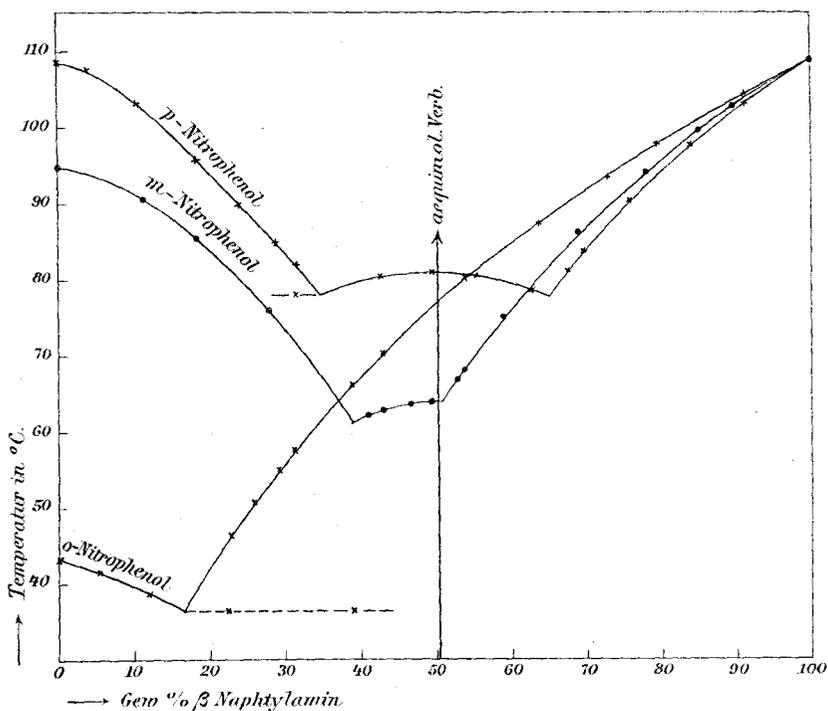


Fig. 5.

Wenn wir im System Phenol—Anilin im Anilin durch Einführung von Nitrogruppen die gegenseitige Heteropolarität, also den Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten, vermindern, hört die Neigung zur Bildung von Verbindungen auf, die Systeme Phenol—Nitrilaniline gehören dem Typus *A* an, indem keines der drei isomeren Nitrilaniline mit Phenol Verbindungen liefert (5). Daß bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe im Nitrophenol Anilin gegenüber der Unterschied der Restaffinität der Komponenten gesteigert wird, ist klar

und leicht verständlich, daß Anilin und 1, 2, 4-Dinitrophenol eine Verbindung in festem Zustand liefern (7, 8).

Ebenso verhalten sich naturgemäß α - und β -Naphthylamin und geben beide Stoffe mit 1, 2, 4-Dinitrophenol, wie Fig. 7 es zeigt, äquimolare Verbindungen.

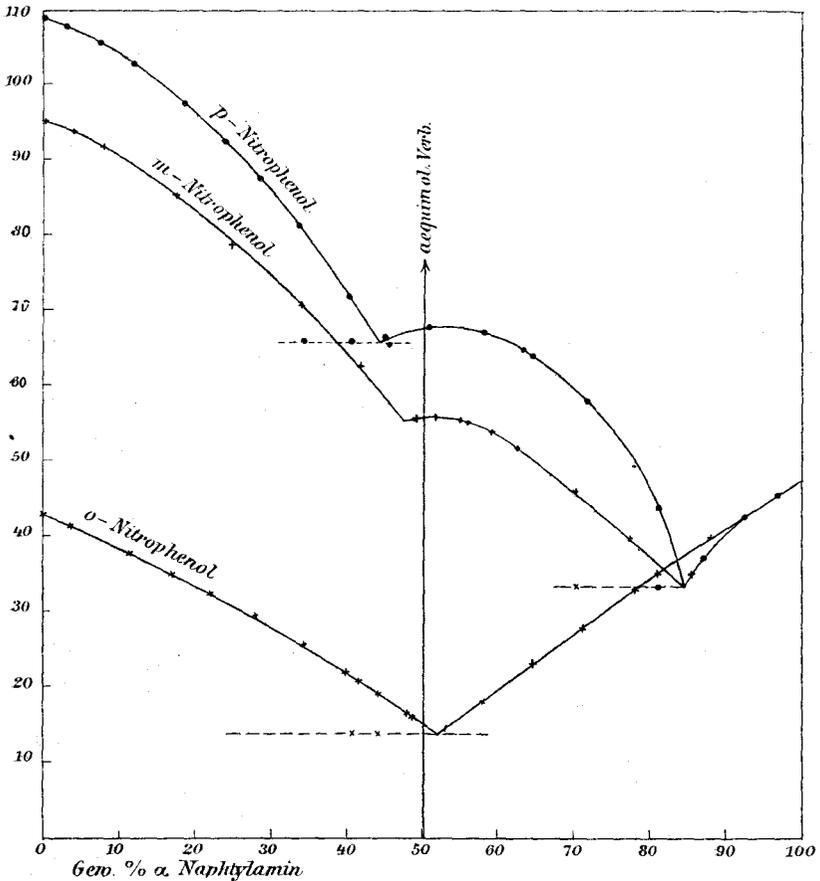


Fig. 6.

Andrerseits kann man aber im System Anilin—1, 2, 4-Dinitrophenol den Einfluß der sterischen Valenzbehinderung durch Einführung der Acetylgruppe in das Anilin beobachten, indem 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Acetanilid keine Verbindung mehr liefert (12). Wenn man andererseits in den Systemen

Anilin — Dinitrobenzole in den drei isomeren Dinitrobenzolen je eine Nitrogruppe durch die mit verhältnismäßig geringen Restaffinitäten ausgestattete Chlorgruppe ersetzt, hört die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen auf, indem die drei isomeren Chlornitrobenzole nicht befähigt sind, Verbindungen mit Anilin in festem Zustande zu liefern (10 und 5). Ersetzt man in den besprochenen Systemen jedoch die Amide durch Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin, Benzol, Phenanthren, Fluoren,

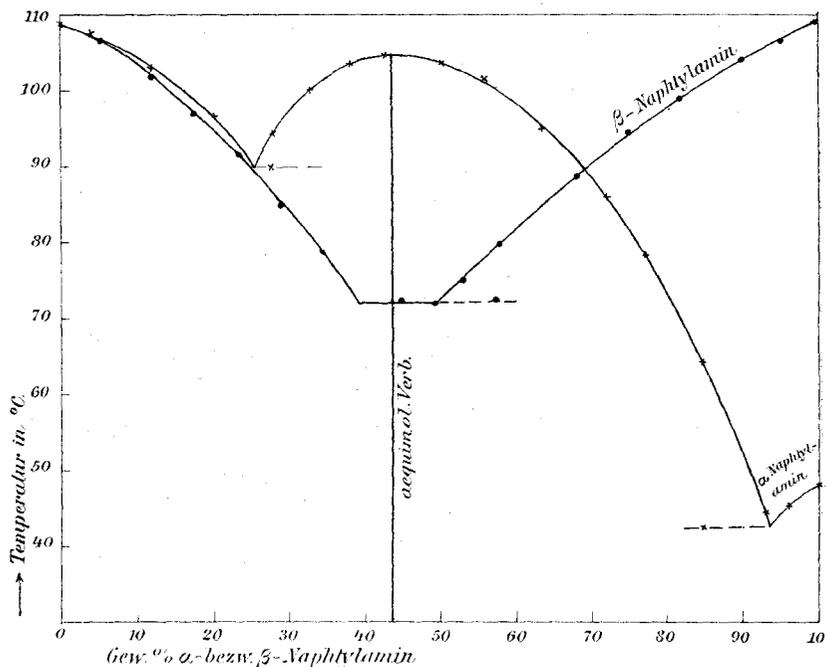


Fig. 7.

so ist es verständlich, daß in diesen Systemen Kohlenwasserstoff—Phenol, beziehungsweise Nitrophenole gegenüber dem System Anilin—Phenol, beziehungsweise Nitrophenole der Unterschied der Restaffinitäten erheblich vermindert erscheint. Ein Unterschied zwischen den erstgenannten Systemen untereinander liegt jedenfalls darin, daß, wie aus der obigen Ausführung ersichtlich, Naphtalin gegenüber den übrigen drei Kohlenwasserstoffen die kräftigen Restaffinitäten zur Bildung von Verbindungen zu besitzen scheint.

Im Sinne dieser Darlegungen geben denn auch die genannten vier Kohlenwasserstoffe weder mit Phenol (15, 17) noch mit den Mononitrophenolen (2) Verbindungen. Diese Systeme gehören also dem Typus *A* an.

Mit Dinitrophenol gibt nur das mit kräftigen Restaffinitäten ausgestattete Naphtalin Verbindungen, nicht hingegen Benzol, Phenanthren (9) und Fluoren (8). Diese Kohlenwasserstoffe geben, wie naturgemäß auch Naphtalin erst bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe Verbindungen, also mit Pikrinsäure (16, 8). Pikrinsäure gibt mit Phenol gleichfalls eine Verbindung infolge des durch Anwesenheit der drei Nitrogruppen in der Pikrinsäure bedingten Unterschiedes der Restaffinitäten der beiden Komponenten (1). Vermindert man diesen aber durch Einführung einer Nitrogruppe in das Phenol, hört die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen glatt auf. Pikrinsäure gibt mit keinem der drei isomeren Nitrophenole Verbindungen (5); es gehören diese Systeme also dem Typus *A* an. Zum Typus *C* gehören außer den erwähnten Systemen Phenol einerseits, Amiden andererseits die Systeme von Anilin, Harnstoff, beziehungsweise der methylierten Harnstoffe einerseits, der drei isomeren Kresole andererseits (4, 10), die Systeme Nitrosodimethylanilin — Amide (3) sowie die Systeme von Amiden und den drei isomeren Dioxypybenzolen (vgl. die folgende VIII. Mitteilung).

Die hier und in der II. Mitteilung ausführlich auseinandergesetzte Hemmung der Bildung von Verbindungen durch sterische Valenzbehinderung durch asymmetrische Anhäufung von Substituenten liegt ganz im Rahmen der Stark'schen Valenzelektronentheorie. Nach dieser Theorie wird die Restaffinität von Verbindungen durch gelockerte Valenzelektronen bedingt, d. h. es sind freie, nicht an bestimmte Atome geheftete Kraftlinien einzelner Valenzelektronen vorhanden. Den Vorgang der Bildung von Verbindungen zweier Stoffe mit Restaffinitäten, also gelockerten Valenzelektronen, dürfen wir uns nun so vorstellen, daß die freien Kraftlinien der Valenzelektronen der einen Komponente sich mehr oder minder vollständig an die Atome der anderen heften und umgekehrt. Es ist nun ganz klar, daß diesem Vorgang Anhäufung von Substituenten um so mehr

entgegenwirkt, je asymmetrischer diese Anhäufung erfolgt, da die Wahrscheinlichkeit um so größer wird, daß die angehäuften Gruppen die Wege der Kraftlinien sperren. Mit steigender Symmetrie wird nun andererseits die Lücke zwischen diesen angehäuften Gruppen im Molekül immer gleichmäßiger verteilt und bieten den gegenseitigen Kraftlinien der Valenzelektronen der beiden Komponenten eine immer freiere und gleichmäßigere Bahn ihres Angriffes.

Gegen diese Darlegungen könnte nun der Einwand gemacht werden, daß diese Gesetzmäßigkeiten nicht allein durch die verschiedenartige Affinitätswirkung allein bedingt zu sein braucht, sondern daß die hohe Löslichkeit der betreffenden Verbindungen in einzelnen Fällen ihre Existenzgebiete vermindert oder gar zum Verschwinden bringt. Auch hier läßt sich aber annehmen, daß zwischen der hohen Löslichkeit solcher Verbindungen und der Affinität ihrer Komponenten ein Zusammenhang besteht.

In den Fällen, in denen in den Zustandsdiagrammen den Verbindungen besondere Äste der Löslichkeitskurven zukommen, in welchen noch der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung liegt, kann man sich vom Einfluß der Löslichkeitsunterschiede solcher Verbindungen frei machen durch Bestimmung des Dissoziationsgrades dieser Verbindungen im Schmelzfluß. Dieser gibt uns ein direktes Maß für die Affinität der beiden Komponenten der Verbindung.

Hierüber wollen wir in einer der nächsten Mitteilungen (siehe IX. Mitt.) Bericht erstatten.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die bekannte, in den früheren Mitteilungen genugsam beschriebene.

Die Punkte primärer Krystallisation, die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig, wurden teils durch Beobachtung des Temperaturpunktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, teils auf Grund der ersten Halt-, beziehungsweise Knickpunkte von Zeitabkühlungskurven erschlossen. Letztere Methode wurde vornehmlich dann allein angewendet,

wenn die Undurchsichtigkeit der Schmelze die Anwendung der ersteren, rascher zum Ziele führenden Methode unmöglich machte. Die Temperaturpunkte sekundärer, eutektischer Krystallisation, beziehungsweise von Umwandlungserscheinungen wurden aus den Schnittpunkten der Kurven primärer Krystallisation ermittelt und in den allermeisten Fällen in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Werten gefunden, die den sekundären eutektischen Haltpunkten, beziehungsweise Haltpunkten von Umwandlungserscheinungen der Zeitabkühlungskurven einzelner ausgewählter Mischungen entsprachen. Wir lassen nun die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse, deren graphische Darstellung bereits in den Figuren 1 bis 7 des theoretischen Teiles vorliegender Mitteilung wiedergegeben wurde, folgen.

1. Systeme von β -, beziehungsweise α -Naphthylamin mit den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Wie aus dem in Tabelle I bis III wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsmaterial ersichtlich ist, gibt β -Naphthylamin mit *o*-Dinitrobenzol keine Verbindung. In diesem System liegt ein einfaches Eutektikum bei 49% β -Naphthylamin und 73.5° vor. Mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol liefert β -Naphthylamin Verbindungen, denen besondere Äste des Zustandsdiagramms zukommen, die zwischen 36 und 46, beziehungsweise zwischen 56 und 67 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin liegen.

Die Verbindung *m*-Dinitrobenzol- β -Naphthylamin ist zweifelsohne eine äquimolekulare. Eine solche entspricht einem Gehalt von 46% Naphthylamin. Beim Schmelzpunkt dieser Verbindung 53.3° setzt die Löslichkeitskurve dieser Verbindung ein und verläuft bis zum Eutektikum mit *m*-Dinitrobenzol bei zirka 36% β -Naphthylamin und 51.8° .

Die Verbindung *p*-Dinitrobenzol- β -Naphthylamin weist einen Umwandlungspunkt bei 91° und 56% β -Naphthylamin auf, dessen Existenz sich auch aus Haltpunkten bei dieser Temperatur in β -naphthylärmeren Mischungen zu erkennen gibt. Auch diese Verbindung, die mit β -Naphthylamin bei 88° ein Eutektikum mit 67% β -Naphthylamin liefert, ist gleichfalls

äquimolekular, indem der nächst naphthylaminreicheren Verbindung einfacher Zusammensetzung ein Gehalt von 63% β -Naphthylamin entspricht, eine Konzentration, die bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung liegt.

Von den Systemen von α -Naphthylamin mit den drei isomeren Dinitrobenzolen (siehe Tabelle IV bis VI und Fig. 2) liegt wieder im System mit *o*-Dinitrobenzol keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 74% α -Naphthylamin und 30.2° vor.

Im System *m*-Dinitrobenzol— α -Naphthylamin liegt eine äquimolare Verbindung (entsprechend 46 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin) mit homogenem maximalen Schmelzpunkte von 63.8° vor. Das Existenzbereich dieser Verbindungen erstreckt sich vom Eutektikum mit *m*-Dinitrobenzol bei 31% α -Naphthylamin und 56.9° bis zum Eutektikum mit α -Naphthylamin bei 80% α -Naphthylamin und 33°.

Im System *p*-Dinitrobenzol— β -Naphthylamin kennzeichnet sich das Vorliegen einer Verbindung durch einen allerdings schwach ausgeprägten, aber deutlich erkennbaren Haltpunkt bei 64 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 81.8°. In Analogie mit β -Naphthylamin dürfen wir auf die Existenz einer äquimolaren Verbindung schließen, wenngleich es unwahrscheinlich, nicht aber ausgeschlossen erscheint, daß hier eventuell eine Verbindung aus 1 Molekül *p*-Dinitrobenzol und 2 Molekülen α -Naphthylamin vorliegen könnte. Infolge der kurzen Dauer der Haltpunkte der Umwandlungserscheinung bei 81.8° konnte eine Entscheidung über diese Frage durch Vergleichung dieser Haltpunkte bei den verschiedenen Mischungen nicht durchgeführt werden. Das Eutektikum dieser Verbindung mit α -Naphthylamin liegt bei 40° und entspricht einer Konzentration der Mischung von 87 bis 88 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin.

Vergleicht man die Existenzbereiche und den dem Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung im Schmelzfluß symboth gehenden Grad der Abflachung der Schmelzlinien der Verbindungen in den Systemen mit α -Naphthylamin einerseits, mit β -Naphthylamin andererseits, so sieht man deutlich, daß im ersteren Falle die Existenzbereiche größer und der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzlinien kleiner ist als in letzterem Falle.

Tabelle I.

System β -Naphthylamin—*o*-Dinitrobenzol.

Menge <i>o</i> -Dinitrobenzol: 6·010 g				Menge β -Naphthylamin: 5·280 g			
Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·000	6·010	0·0	115·0	0·000	5·280	100·0	109·0
0·590	6·600	9·7	109·5	0·390	5·670	93·2	105·0
1·865	7·875	23·7	99·0	0·885	6·165	85·6	101·0
2·885	8·895	32·4	91·0	1·790	7·070	74·7	94·0
4·175	10·185	41·0	82·0	2·595	7·975	66·2	88·0
5·915	11·925	49·6	74·5 ¹	3·560	8·840	59·8	83·5
7·225	13·235	54·6	77·5 ²	4·915	10·195	51·8	76·0 ¹
				7·000	12·280	43·0	80·0

1 Sekund. eutekt. Halt. bei 73·3°
 2 » » » » 73·5°

Tabelle II.

System β -Naphthylamin—*m*-Dinitrobenzol.

Menge β -Naphthylamin: 6·34 g				Menge <i>m</i> -Dinitrobenzol: 4·90 g			
Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·00	6·34	100·0	109·0	0·00	4·90	0·0	90·0
0·36	6·70	94·6	105·5	0·30	5·20	5·8	85·0
0·99	7·33	86·4	101·5	0·54	5·44	9·9	82·5
1·69	8·03	78·9	97·0	0·94	5·84	16·1	75·0
2·65	8·99	70·5	91·0	1·66	6·56	25·3	67·0
2·97	10·31	61·5	82·0	2·51	7·41	33·9	55·0
4·84	11·18	56·7	75·0	3·54	8·44	42·0	53·0
5·76	12·10	52·4	69·5	4·69	9·59	48·9	63·5
8·05	14·39	44·1	53·2	5·70	10·60	51·9	72·5
9·27	15·61	40·6	52·6	6·86	11·76	58·2	77·0
9·62	15·96	39·7	52·2	7·81	12·71	61·4	81·5
10·88	17·22	36·8	52·0				
11·22	17·56	36·1	51·8				
13·94	20·28	31·3	57·5				

Tabelle III.

System β -Naphthylamin—*p*-Dinitrobenzol.

Menge β -Naphthylamin: 6·09 g				Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 6·05 g			
Zusatz von β -Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·09	100·0	109·0	0·00	6·05	0·0	169·5
0·43	6·52	93·4	105·3	0·65	6·70	9·6	161·0
0·79	6·88	88·5	102·3	1·23	7·28	16·9	155·0
1·37	7·46	81·6	98·0	1·91	7·96	24·0	149·0
2·15	8·24	73·9	92·5	2·70	8·75	30·8	142·5
2·91	9·00	67·7	88·0 ¹	3·41	9·46	36·1	136·5
3·80	9·89	61·6	91·0 ²	4·45	10·50	42·4	128·0
5·09	11·18	54·4	104·0 ³	5·56	11·61	47·9	120·5
6·20	12·29	49·6	118·0 ⁴	6·89	12·94	53·2	111·0
				8·68	14·73	58·9	91·2 ¹
				12·26	18·31	67·0	88·0 ²

1 Sekund. eutekt. Halt. bei 87·7°
 2 Halt. prim. Krystallisation.
 3 Sekund. eutekt. Halt. bei 91·0°
 4 » » » » 90·5°

1 Halt. prim. Krystallisation.
 2 Halt. primär erfolgender eutekt. Krystallisation.

Tabelle IV.

System α -Naphthylamin—*o*-Dinitrobenzol.

Menge α -Naphthylamin: 5·66 g				Menge <i>o</i> -Dinitrobenzol: 6·64 g			
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·66	100·0	48·0	0·000	6·640	0·0	115·0
0·41	6·07	93·4	43·8	1·205	7·845	15·4	105·0
0·70	6·36	89·0	41·0	2·595	9·235	28·1	94·5
1·13	6·79	83·5	37·5	4·770	11·410	41·8	81·0
1·68	7·34	77·3	32·0	6·525	13·165	49·6	71·1 ¹
2·25	7·91	71·5	35·2 ¹				
3·04	8·70	65·0	46·5				
3·82	9·48	59·8	54·5				
4·81	10·47	54·1	65·0				
5·80	11·46	49·5	71·0				

1 Sekund. eutekt. Halt. bei 30·2°

1 Sekund. eutekt. Halt. bei 30·2°

Tabelle V.

System α -Naphthylamin — *m*-Dinitrobenzol.

Menge <i>m</i> -Dinitrobenzol: 8·84 g				Menge α -Naphthylamin: 6·58 g			
Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·00	8·84	0·0	90·0	0·00	6·58	100·0	48·0
0·49	9·33	5·3	85·0	0·34	6·92	95·2	45·0
1·20	10·04	12·0	79·0	0·89	7·47	88·1	40·5
1·89	10·73	17·6	74·0	1·49	8·07	81·5	34·5
2·82	11·66	24·2	68·0	2·17	8·75	75·2	39·0 ¹
3·54	12·38	28·6	61·5	3·06	9·64	68·2	50·0
4·32	13·16	33·1	59·5 ¹	3·82	10·40	63·3	55·0
5·41	14·25	38·0	62·5	4·83	11·41	57·6	60·5
7·71	16·55	46·6	63·8	5·63	12·21	54·3	62·5
10·17	19·01	53·5	63·6	6·82	13·40	49·1	63·6

¹ Sekund. eutekt. Haltp. bei 56·9°¹ Sekund. eutekt. Haltp. bei 33°

Tabelle VI.

System α -Naphthylamin — *p*-Dinitrobenzol.

Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 6·25 g				Menge α -Naphthylamin: 5·76 g			
Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·00	6·25	0·0	169·5	0·00	5·76	100·0	48·0
0·60	6·86	8·8	162 ca.	0·09	5·85	98·5	47·2
1·47	7·73	19·0	152 ca.	0·20	5·96	96·7	46·8
2·93	9·19	31·7	139·0	0·54	6·30	91·5	43·0
4·27	10·53	41·5	127·0	1·04	6·80	84·8	46·0
5·72	11·98	47·7	118·0	1·68	7·44	77·5	64·0
7·89	14·15	55·7	102·0 ¹	2·31	8·07	71·4	75·5
				3·49	9·25	62·3	88·0 ¹
				4·07	9·83	59·2	90 ca.
				5·10	10·86	53·1	?
				6·16	11·92	48·3	117 ¹

¹ Schwach ausgesprochener sekund. Haltp. bei 81·8°¹ Schwach ausgesprochener sekund. Haltp. bei 81·8°

Wir sind daher mindestens in qualitativer Richtung zum Schluß berechtigt, daß die Verbindungen mit α -Naphthylamin unter größerer Affinitätswirkung gebildet werden als die mit β -Naphthylamin.

Dieser Schluß findet seine Bestätigung beim Vergleich der Zustandsdiagramme der

2. Systeme 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit α - und β -Naphthylamin.

Wie aus dem in den Tabellen VII und VIII wiedergegebenen und in Fig. 3 dargestellten Versuchsmaterial ersichtlich ist, gibt β -Naphthylamin mit 1, 2, 4-Dinitrobenzol — wenigstens primär — keine Verbindung, indem in diesem System nur ein einfaches Eutektikum bei 34 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 42° vorliegt.

Tabelle VII.

System β -Naphthylamin—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge β -Naphthylamin: 5·14 g				Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 7·08 g				
Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	
0·00	5·14	100·0	109·0	0·00	7·08	0·0	69·5	
0·49	5·63	91·2	105·0	0·55	7·63	7·2	65·0	
1·36	6·50	74·0	94·0	1·05	8·13	12·9	61·0	
2·56	7·70	66·8	87·5	1·67	8·75	19·1	56·0	
4·08	9·22	55·8	76·5	2·42	9·50	25·5	51·0 ¹	
5·59	10·73	47·9	67·0	3·13	10·21	30·6	45·5 ²	
7·33	12·47	41·2	55·5	4·22	11·30	37·3	47·5 ³	
7·95	13·09	39·3	52·5	5·29	12·37	42·8	57·0 ⁴	
8·81	13·95	36·9	47·0					
9·30	14·44	35·6	44·5					
9·75	14·89	34·5	42·5					
				1	Sekund. eutekt. Haltp. bei 42·1°			
				2	>	>	>	42·0
				3	>	>	>	42·0
				4	>	>	>	41·8

Tabelle VIII.

System³ α -Naphthylamin — 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 8·26 g				Menge α -Naphthylamin: 9·60 g			
Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	8·26	0·0	69·5	0·00	9·60	100·0	48·0
0·33	8·59	3·8	67·0	0·81	10·41	92·2	43·5
0·96	9·22	10·4	62·8	2·39	11·99	80·1	35·0
1·54	9·80	15·7	59·0	4·23	13·83	69·4	45·0
2·48	10·74	23·1	53·0	5·35	14·95	64·2	51·0
3·35	11·61	28·7	57·0	6·62	16·22	59·2	55·0
4·16	12·42	33·5	60·0	7·55	17·15	56·0	58·0
5·61	13·87	40·4	61·5	8·49	18·09	53·1	59·2
6·97	15·23	45·8	62·0	9·87	19·47	49·3	61·3
8·48	16·74	50·6	60·4	11·32	20·92	45·9	61·9
11·17	19·43	57·5	56·5	12·51	22·11	43·4	62·0

Im System 1, 2, 4-Dinitrotoluol- α -Naphthylamin hingegen liegt eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend 44 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin) vom homogenen maximalen Schmelzpunkt 62° vor. Die ihr entsprechende Schmelzlinie verläuft vom Eutektikum mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol bei 23 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 53° zum Eutektikum mit α -Naphthylamin bei 78 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 34°

3. Die Systeme *s*-Trinitrobenzol- und β -, beziehungsweise α -Naphthylamin.

Im System β -Naphthylamin — *s*-Trinitrobenzol liegt (cf. Tabelle IX und Fig. 4) eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend zirka 40 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 161° vor. Die Schmelzlinie der Verbindung verläuft vom Eutektikum mit

s-Trinitrobenzol bei 9 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 108° zum Eutektikum mit β -Naphthylamin bei 98° und einer Konzentration von 82 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin. Einerseits ist das Existenzbereich der Verbindung sehr groß, andererseits der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzlinie der Verbindung relativ gering. Beide Umstände deuten auf einen relativ großen Unterschied der Restaffinitäten beider Komponenten, die zur Bildung der Verbindung geführt haben, hin. Im System α -Naphthylamin—*s*-Trinitrobenzol konnten wir nur den naphthylaminreichsten Teil des Schmelzdiagramms realisieren (Tabelle X), einmal aus dem einleitend erwähnten Mangel an Nitroderivaten, *s*-Trinitrobenzol im besonderen, zum zweiten aber hatte es keinen Zweck, das Zustandsdiagramm weiter auszuarbeiten, indem hier bereits infolge weitergehender chemischer Reaktion zwischen den Komponenten mit steigender Temperatur in steigendem Maße »Verschmierung« eintrat, die gewonnenen Resultate im übrigen Teil des Diagramms mit steigendem Gehalt an *s*-Trinitrobenzol also immer weniger einwandfrei würden.

Zumal geht aus den Versuchen im genannten kleinen Konzentrationsbereich bereits unzweifelhaft das Resultat hervor, daß auch α -Naphthylamin und *s*-Trinitrobenzol eine Verbindung liefern, indem von einer Zusammensetzung der Mischung von etwa 2 Gewichtsprozenten *s*-Trinitrobenzol und 98 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 47° (dem Eutektikum von α -Naphthylamin und einer Verbindung) der Ast einer Schmelzlinie steil ansteigt, weit über den Schmelzpunkt des reinen *s*-Trinitrobenzols.

Im weiteren darf auch hier geschlossen werden, daß das Existenzbereich der Verbindung von *s*-Trinitrobenzol mit α -Naphthylamin ein noch weit größeres sein muß als das der Verbindung von *s*-Trinitrobenzol mit β -Naphthylamin. Die höhere Affinität des α -Naphthylamins als des β -Naphthylamins zum *s*-Trinitrobenzol geht im übrigen aus dem bereits oben erwähnten Eintritt einer weitergehenden chemischen Reaktion in diesem System hervor, deren Eintreten in untergeordnetem Maße auch im System β -Naphthylamin—*s*-Trinitrobenzol beobachtet wurde.

Tabelle IX.

System β -Naphtylamin — *s*-Trinitrobenzol.

Menge <i>s</i> -Trinitrobenzol: 5·97 g				Menge β -Naphtylamin: 4·71 g			
Zusatz von β -Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von <i>s</i> -Trinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·97	0·0	121·0	0·00	4·71	100·0	109·0
0·16	6·13	2·6	118·5	0·25	4·96	95·0	106·5
0·40	6·37	6·4	112·5	0·57	5·28	89·2	103·5
0·78	6·75	11·6	118·0 ¹	1·30	6·01	78·4	105·5 ¹
1·24	7·21	17·2	134·0	2·05	6·76	69·7	127·5
1·63	7·60	21·4	142·0	3·09	7·80	60·4	144·0
2·37	8·34	28·4	152·0	4·14	8·85	53·2	153·0
3·27	9·24	35·4	159·0	6·14	10·85	43·4	160·8
4·16	10·13	41·0	161·8				
5·45	11·42	47·7	158·5				

1 Sekund. eutekt. Haltp. bei 108° 1 Sekund. eutekt. Haltp. bei 98°

Tabelle X.

System α -Naphtylamin — *s*-Trinitrobenzol.

Menge α -Naphtylamin: 5·60 g			
Zusatz von <i>s</i> -Trinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·60	100·0	48·0
0·49	6·09	92·0	105·0
0·78	6·38	87·8	ca. 132·0
1·14	6·74	83·1	> 147·0
1·47	7·07	79·2	> 158·0
1·90	7·50	74·7	> 165·0

4. Die Systeme β -, beziehungsweise α -Naphthylamin mit den drei isomeren Nitrophenolen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XI bis XVI mitgeteilt und in den Figuren 5 und 6 graphisch dargestellt.

Tabelle XI.

System β -Naphthylamin—*o*-Nitrophenol.

Menge <i>o</i> -Nitrophenol: 7·57 g				Menge β -Naphthylamin: 5·10 g			
Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	7·57	0·0	43·0	0·00	5·10	100	109
0·44	8·01	5·5	41·5	0·47	5·57	91·6	104·5
1·01	8·58	11·8	38·5	1·25	6·35	80·3	97·0
1·51	9·08	16·6	36·0	1·85	6·95	73·4	93·0
2·24	9·81	22·9	46·0 ¹	2·81	7·91	64·5	87·5
3·07	10·64	28·9	55·0	4·24	9·34	54·6	80·0
3·78	11·35	33·3	57·0	5·47	10·57	48·3	75·0
4·97	12·54	39·7	66·0 ²	6·78	11·88	42·9	70·5
				8·06	13·16	38·8	66·5
				11·13	16·23	31·4	57·0
				14·83	19·82	26·0	51·0 ¹
1 Sekund. eutekt. Haltp. bei 35·9°				1 Sekund. eutekt. Haltp. bei 35·9°			
2 » » » » 35·8°							

β -Naphthylamin gibt mit *o*-Nitrophenol keine Verbindung und liegt in diesem System ein einfaches Eutektikum bei 35·9° und 16·5 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin vor.

Mit *m*- und *o*-Nitrophenol gibt β -Naphthylamin je eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend einem Gehalt von 50·7 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin). Das Konzentrationsbereich der Verbindung *p*-Nitrophenol— β -Naphthylamin vom homogenen maximalen Schmelzpunkt 81·5° reicht vom Eutektikum der Verbindung mit *p*-Nitrophenol bei 35 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 78° bis zum Eutektikum der

Verbindung mit β -Naphthylamin bei 65·5 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 79°.

Kleiner ist das Existenzbereich der Verbindung *m*-Nitrophenol— β -Naphthylamin, das vom Eutektikum der Verbindung bei 39 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin und 61° bis zum Schmelzpunkt der Verbindung von 63·5° reicht. In diesen mündet direkt die Schmelzlinie von β -Naphthylamin.

Tabelle XII.

System *m*-Nitrophenol— β -Naphthylamin.

Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 6·05 g				a) Menge β -Naphthylamin: 5·86 g			
Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·05	0·0	95·0	0·00	5·86	100·0	109·0
0·76	6·81	11·2	91·0	0·19	6·05	96·9	106·5
1·36	7·41	18·4	85·5	b) Menge β -Naphthylamin: 6·07 g			
2·39	8·44	28·3	75·5				
3·64	9·69	37·6	64·0	0·68	6·75	89·9	103·5
4·17	10·22	40·8	62·0	1·05	7·12	85·3	99·5
5·35	11·40	46·9	63·5	1·67	7·74	78·4	93·8
6·91	12·96	53·4	67·0	2·71	8·78	69·1	86·0
				4·12	10·19	59·6	75·0
				5·15	11·22	54·1	68·0
				6·78	12·85	47·3	63·2
				8·09	14·16	42·9	62·7

Auch α -Naphthylamin gibt mit *o*-Nitrophenol keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 52 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und bei 14°, wohl aber mit *p*- und *m*-Nitrophenol je eine äquimolekulare Verbindung von homogenen maximalen Schmelzpunkten bei 68·2, beziehungsweise 56·3°. Das Konzentrationsbereich dieser Verbindungen reicht vom gleichliegenden Eutektikum der Verbindungen mit α -Naphthylamin bei 84 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 33·5° bis

zum Eutektikum der *p*-Verbindung mit *p*-Nitrophenol bei 44 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 66°, beziehungsweise bis zum Eutektikum der *m*-Verbindung mit *m*-Nitrophenol bei 48 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 51°

Tabelle XIII.

System β -Naphthylamin—*p*-Nitrophenol.

Menge β -Naphthylamin: 4·88 g				Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 6·09 g			
Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	4·88	100·0	109	0·00	6·09	0·0	109·0
0·20	5·08	96·0	106	0·28	6·37	4·4	108·0
0·42	5·30	92·1	102·5	0·73	6·82	10·7	103·5
0·89	5·77	84·6	98·0				
1·55	6·43	75·9	90·5				
2·33	7·21	67·7	81·5				
3·81	8·69	56·2	80·5				
Menge β -Naphthylamin: 3·50 g				Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 6·30 g			
1·50	5·00	70·0	84·0	1·42	7·72	18·4	96·5
2·00	5·50	63·6	78·6	2·03	8·33	24·4	90·0
2·72	6·22	56·3	80·5	2·96	9·26	32·0	82·0
3·48	6·98	50·2	81·0				
4·68	8·18	42·8	80·6				
6·41	9·91	35·3	78·0				
8·64	12·14	28·8	85·5 ¹				

¹ Sekund. eutekt. Haltp. bei 78°

Vergleicht man das Existenzbereich der Verbindungen des α -Naphthylamins und des β -Naphthylamins, so sieht man,

daß im ersteren Falle wieder das Existenzbereich der Verbindung größer ist als im zweiten Fall.

Tabelle XIV.

System α -Naphthylamin — *o*-Nitrophenol.

Menge α -Naphthylamin: 6·63 g				Menge <i>o</i> -Nitrophenol: 10·28 g			
Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·63	100·0	48·0	0·00	10·82	0·0	43·0
0·96	7·59	87·4	40·5	0·34	11·16	3·0	41·5
1·42	8·05	80·4	35·0	1·39	12·21	11·4	38·0
1·92	8·55	77·6	33·0	2·13	12·95	16·5	35·5
2·74	9·37	70·8	27·5	3·10	13·92	22·3	32·7
3·65	10·28	64·5	23·0	4·09	14·91	27·4	30·0
4·80	11·43	58·0	18·0	5·61	16·43	34·2	26·0
5·83	12·46	53·2	14·5	7·02	17·84	39·4	22·0
7·32	13·95	47·5	16·8	8·40	19·22	43·7	19·0
8·33	14·96	44·3	19·0 ¹	10·06	20·88	48·2	16·0
				12·06	22·88	52·8	14·5 ¹
				Menge <i>o</i> -Nitrophenol: 8·63 g			
				6·00	14·63	41·0	21·0 ²

¹ Sekund. eutekt. Haltp. bei 14·0°

¹ Die primär abgeschiedenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 43 bis 44°.

² Sekund. eutekt. Haltp. bei zirka 13·8 bis 13·0°. Die primär abgeschiedenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 45°.

Tabelle XV.

System α -Naphthylamin — *m*-Nitrophenol.

Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 6·21 g				Menge α -Naphthylamin: 6·38 g			
Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·000	6·210	0·0	95·0	0·000	6·38	100·0	48·0
0·210	6·420	3·3	94·5	0·370	6·75	94·5	44·0
0·495	6·705	7·3	92·0	1·090	7·47	85·4	35·5
1·255	7·465	16·8	86·0	1·895	8·275	77·2	40·0
2·030	8·240	24·6	79·2	2·720	9·10	70·1	46·5 ¹
3·175	9·385	33·8	71·0	3·825	10·205	62·5	52·5
4·385	10·595	41·4	63·0	5·245	11·625	54·9	55·7
6·455	12·460	51·7	56·3	6·700	13·08	48·8	56·0
7·675	13·680	56·1	55·5				
8·705	14·710	56·2	54·5				

¹ Sekund. eutekt. Haltp. bei 33·5°

Tabelle XVI.

System α -Naphthylamin — *p*-Nitrophenol.

Menge α -Naphthylamin: 4·07 g				Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 4·02 g			
Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·00	4·07	100·0	48·0	0·00	4·02	0·0	109·0
0·15	4·22	96·4	46·0	0·15	4·17	2·8	108·5
0·33	4·40	92·5	43·0	0·31	4·33	7·2	106·0
0·64	4·71	86·4	37·3	0·52	4·54	11·5	103·5
0·96	5·03	80·9	45·0 ¹	0·91	4·93	18·5	98·5
1·61	5·68	71·6	58·5	1·22	5·24	23·3	93·5
2·27	6·34	64·2	65·0	1·62	5·64	28·7	88·5
2·93	7·00	58·2	68·0	2·54	6·56	38·7	75·5
3·95	8·02	50·8	68·2	3·28	7·30	44·9	67·0
4·83	8·90	45·7	67·0 ²	4·05	8·07	50·2	68·2
6·15	10·22	39·8	72·5 ³	6·90	10·92	63·2	65·5
8·06	12·13	33·6	82·0				
1	Sekund. eutekt. Haltp. bei 33·5°						
2	»	»	»	»	»	»	65·9
3	»	»	»	»	»	»	65·8
4	»	»	»	»	»	»	66·0

Diese Verminderung der Existenzbereiche beim Übergang von α - zu β -Naphtylamin beobachtet man auch beim Vergleich.

5. der Systeme von 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit α -, beziehungsweise β -Naphtylamin.

Wie aus den Tabellen XVII und XVIII und der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse in Fig. 7 hervorgeht, liefert sowohl α - als β -Naphtylamin mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol je eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend einem Gehalt von 43·7 Gewichtsprozenten Naphtylamin) vom homogenen maximalen Schmelzpunkt bei 104·5°, beziehungsweise 72·3°.

Tabelle XVII.

System α -Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrophenol.

Menge α -Naphtylamin: 6·00 g				Menge 1, 2, 4-Dinitrophenol: 4·25 g			
Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von α -Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent α -Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·00	100·0	48·0	0·00	4·25	0·0	109·0
0·26	6·26	95·9	45·0	0·19	4·44	4·3	108·0
0·47	6·47	92·8	44·0	0·58	4·83	12·0	103·5
1·03	7·03	85·4	64·0 ¹	1·09	5·34	20·4	97·0
1·74	7·74	77·5	78·0	1·66	5·91	28·1	94·5 ¹
2·29	8·29	72·4	86·0	2·07	6·32	32·7	100·0 ²
3·39	9·39	63·9	95·0	2·63	6·88	38·2	103·5
4·59	10·59	56·7	101·5	3·20	7·45	42·9	104·5
5·90	11·90	50·4	103·5				
8·08	14·08	42·6	104·5				

¹ Sekund. eutekt. Haltp. bei 42°

² 1 Sekund. eutekt. Haltp. bei 89·7°
2 » » » » 89·9

Das Existenzbereich der α -Verbindung reicht vom Eutektikum der Verbindung mit 1, 2, 4-Dinitrophenol bei 25 Gewichtsprozenten α -Naphtylamin und 90° bis zum Eutektikum

der Verbindung mit α -Naphthylamin bei 93·5 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin und 42°, das der β -Verbindung vom Eutektikum der Verbindung mit Dinitrophenol bei 72° und 40 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin bis zum Eutektikum der Verbindung mit β -Naphthylamin bei 72° und 50° Gewichtsprozenten β -Naphthylamin.

Tabelle XVIII.

System β -Naphthylamin—1, 2, 4-Dinitrophenol.

Menge β -Naphthylamin: 4·60 g				Menge 1, 2, 4-Dinitrophenol: 6·59 g			
Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprocente β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig	Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprocente β -Naphthylamin	Gleichgewichtstemp. fest-flüssig
0·00	4·60	100·0	109·0	0·00	6·59	0·00	109
0·18	4·78	96·2	106·5	0·33	6·92	4·77	107
0·49	5·09	90·4	104·0	0·86	7·45	11·44	102
1·01	5·61	82·0	99·0	1·46	8·05	18·15	97·0
1·55	6·15	74·8	94·5	2·09	8·68	24·10	91·5
2·19	6·79	67·8	89·0	2·76	9·35	29·50	85·0
3·36	7·96	57·8	80·0 ¹	3·49	10·08	34·60	79·0
				4·43	11·02	40·20	72·0
				5·45	12·04	45·30	72·3
				6·47	13·06	49·50	72·0 ¹
				7·77	14·36	53·60	75·0

¹ Sekund. eutekt. Haltpt. bei 72°

¹ Gleichzeitig-Haltpt. vollständiger Krystallisation

Es ist also das Existenzbereich der Verbindung des β -Naphthylamins bedeutend kleiner als das der Verbindung des α -Naphthylamins und gleichzeitig stärker abgeflacht, so daß im System β -Naphthylamin—1, 2, 4-Dinitrotoluol, die der Verbindung entsprechende Schmelzlinie nahezu eine die beiden Eutektika mit den Komponenten verbindende Horizontale darstellt.

Wir haben in diesem System also ein zweites lang gesuchtes Beispiel dieses von dem einen von uns am System Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol zuerst aufgefundenen Falles realisiert, bei dem also infolge geringen Existenzbereiches und gleichzeitig hohen Dissoziationsgrades im Schmelzfluß das der Verbindung zukommende Stück des Schmelzdiagramms nahezu eine die beiden Eutektika verbindende Gerade wird.
