

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

IX. Mitteilung

Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade  
einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß

Von

Robert Kremann und Georg Grasser

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1916)

In der VII. und VIII. Mitteilung ist auf die verschiedene Neigung der beiden Naphtylamine zur Bildung von Verbindungen hingewiesen worden.

Die Tatsache, daß die daselbst beschriebenen Verbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins im allgemeinen ein geringeres Existenzbereich und zum Teil auch größere Abflachung des Maximums der diesen Verbindungen entsprechenden Schmelzlinien aufweisen als *cet. parib.* die Verbindungen des  $\alpha$ -Naphtylamins, kann, wie erwähnt, zweierlei Ursachen haben.

Einmal kann die Affinität des  $\beta$ -Naphtylamins zu der jeweiligen zweiten Komponente, deren Betrag ihrerseits sich aus der Summenwirkung des Unterschiedes der Restaffinität der beiden Komponenten und der inversen, sterischen Valenzbehinderung zusammensetzt, *cet. parib.* geringer sein als die Affinität des  $\alpha$ -Naphtylamins zu der jeweiligen zweiten Komponente. Zum zweiten kann im besonderen die höhere Löslichkeit der Verbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins die Existenz-

bereiche dieser Verbindungen kleiner erscheinen lassen, wodurch im Zustandsdiagramm eben nur der in der Nähe der Zusammensetzung der Verbindung liegende und infolge der Dissoziation der Verbindung im Schmelzfluß relativ am stärksten abgeflachte Teil der Schmelzlinien der Verbindung vorliegt.

Ist der Dissoziationsgrad, den wir als Maß der im obigen Sinne definierten Summenaffinität ansprechen dürfen, bei zwei Verbindungen gleich, aber das Existenzgebiet der einen infolge geringerer Löslichkeit der einen Verbindung größer, sieht man im Zustandsdiagramm nur die weniger abgeflachten Teile der Schmelzlinie.

Bei qualitativem Vergleich der beiden Schmelzlinien kann man leicht in die optische Täuschung verfallen, als ob in diesem Falle die Abflachung und damit der Dissoziationsgrad geringer wäre als im andern Falle.

Um sich also bei der vergleichenden Betrachtung der Größe der Abflachung der Schmelzlinien solcher Verbindungen, d. i. also ihrer Dissoziationsgrade von dem Einfluß ihrer allfällig erheblich verschiedenen Löslichkeiten frei zu machen, empfiehlt sich die quantitative Bestimmung des Dissoziationsgrades, der uns also ein direktes Maß für die Affinität der beiden Komponenten einschließlich des oben erwähnten Einflusses der sterischen Valenzbehinderung liefert.

Wir haben deshalb die Dissoziationsgrade der in der VII. Mitteilung erwähnten äquimolekularen Verbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamins von homogenen maximalen Schmelzpunkten, sowie vergleichsweise die Dissoziationsgrade einiger analoger Verbindungen des Naphtalins und Anilins im Schmelzfluß aus dem Verlauf der Schmelzlinien der Verbindungen einerseits beim Zusatz einer ihrer Komponenten, andererseits bei Zusatz eines inerten Stoffes nach der bereits in früheren Arbeiten<sup>1</sup> erwähnten van Laar'schen Formel (siehe auch im experimentellen Teil) ermittelt. Die Resultate sind in folgender Übersicht zusammengefaßt.

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitzungsber., 116. Bd., Abt. IIb. Sitzung vom 25. April 1907; und R. Kremann und V. Borjanovics, Monatshefte für Chemie, 37, 59; 1916.

Verbindung von	mit			
	Naphtalin	$\alpha$ -Naphtyl- amin	$\beta$ -Naphtyl- amin	Anilin
<i>m</i> -Dinitro- benzol	$\alpha = 0.93$ $t = 50.15$	$\alpha = 0.53$ $t = 63.85$	$\alpha = 0.88$ $t = 53.20$	$\alpha = 0.23$ $t = 44.20$
<i>p</i> -Dinitrobenzol	$\alpha = 0.87$ $t = 117.20$			
1, 2, 4-Dinitro- toluol	$\alpha = 0.86$ $t = 59.15$	$\alpha = 0.58$ $t = 62.00$		
<i>m</i> -Nitrophenol		$\alpha = 0.55$ $t = 55.80$	$\alpha = 0.51$ $t = 63.60$	
<i>p</i> -Nitrophenol		$\alpha = 0.56$ $t = 68.40$	$\alpha = 0.54$ $t = 80.70$	
Dinitrophenol	$\alpha = 0.83$ $t = 92.80$	$\alpha = 0.28$ $t = 105.35$	$\alpha = 0.61$ $t = 72.40$	$\alpha = 0.67$ $t = 75.00$
Phenol				$\alpha = 0.441$ $t = 31.50$
<i>m</i> -Kresol				$\alpha = 0.10^2$ $t = -14.50$

Gehen wir bei der Diskussion der Versuchsergebnisse von der Verbindung Naphtalin – *m*-Dinitrobenzol<sup>3</sup> aus. Im Zustandsdiagramm gibt sich die Verbindung durch ein nahezu horizontales, die beiden Eutektika verbindendes Stück der Schmelzlinie zu erkennen. Neben dem geringen Existenzgebiet der Verbindung weist dieser Umstand auf weitgehende Dissoziation im Schmelzfluß hin.

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Sitzungsber., 116. Bd., Abt. IIb, Sitzung vom 25. April 1907.

<sup>2</sup> R. Kremann und V. Borjanovics, Monatshefte für Chemie, 37, 59; 1916.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1271; 1909.

Dementsprechend ist der Dissoziationsgrad bei der Schmelztemperatur auch sehr groß:  $\alpha = 0.93$ , und die Tatsache, daß es gleichwohl zu Abscheidung der Verbindung im festen Zustand kommt, zeigt, daß eben die Verbindung schwerer löslich ist als ihre beiden Komponenten. Führt man in Naphtalin eine Amidogruppe ein, ist eine größere Affinität der Komponenten des Systems infolge der größeren Unterschiede der Restaffinitäten der beiden Komponenten zu erwarten. In der Tat weist auch, trotz der höheren Temperatur des Schmelzpunktes, die Verbindung  $\alpha$ -Naphtylamin—*m*-Dinitrobenzol einen weit geringeren Dissoziationsgrad von 0.53 auf. Noch größer muß die Affinität der Komponenten im System Anilin—*m*-Dinitrobenzol sein, indem die Verbindung beider Stoffe bloß einen Dissoziationsgrad von 0.23 aufweist. Beim Vergleich muß man aber bedenken, daß hier auch infolge der tieferen Temperatur des Schmelzpunktes der Dissoziationsgrad herabgedrückt erscheint.

Das System  $\beta$ -Naphtylamin—*m*-Dinitrobenzol verhält sich hingegen fast ebenso wie das System Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol, indem die Dissoziationsgrade der betreffenden äquimolekularen Verbindungen fast gleich sind bei nahezu gleicher Schmelztemperatur. Es muß also in diesem Fall die Gesamtaffinität des  $\alpha$ -Naphtylamins (gegen *m*-Dinitrobenzol) größer sein als die des  $\beta$ -Naphtylamins. Da beide Stoffe keinen so erheblichen Unterschied ihres polaren Charakters aufweisen, dürfen wir also schließen, daß die Verminderung der Affinität beim  $\beta$ -Naphtylamin auf eine Art sterische Valenzbehinderung im Sinne der Darlegung in der VII. Mitteilung zurückgeführt werden kann. Die Verminderung des Existenzgebietes der Verbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins ist also hier nicht allein durch größere Löslichkeit zu erklären. Den gleichen Gang zeigen auch die Dissoziationsgrade der Verbindungen von Naphtalin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin mit 1, 2, 4-Dinitrophenol. Nur sind die Dissoziationsgrade ausnahmslos geringer trotz der im allgemeinen höheren Lage der Schmelzpunkte, weil eben durch Einführung der negativen OH-Gruppe in das Dinitrobenzol der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten erhöht wird.

Ein Gleiches sollte man bezüglich des Systems Anilin—1, 2, 4-Dinitrophenol gegenüber dem System Anilin—*m*-Dinitrobenzol erwarten. Abgesehen davon, daß im ersten Fall infolge der höheren Schmelztemperatur die Dissoziation größer ist, müßte man hier an eine sterische Valenzbehinderung infolge der Anhäufung von Substituenten denken, die eben Anilin gegenüber stärker ins Gewicht fällt als gegenüber den Komponenten der anderen drei erwähnten Systeme.

Vergleicht man die Dissoziationsgrade der Verbindungen von Naphtalin mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol, so muß man im Hinblick auf den Umstand, daß im zweiten Falle trotz des um 70° höher liegenden Schmelzpunktes der Dissoziationsgrad noch um weniges (0·87) kleiner ist als im ersten Falle (0·93), schließen, daß die Affinität der *p*-Verbindung zum Naphtalin *cet. parib.* größer ist als die der *m*-Verbindung.

1, 2, 4-Dinitrotoluol scheint gleichfalls größere Affinität als *m*-Dinitrobenzol gegen Naphtalin zu zeigen, ein Umstand, der sich schon beim Vergleich der Zustandsdiagramme der beiden Systeme (siehe I. Mitteilung)<sup>1</sup> ergibt. Hier muß nebenher noch auf eine geringere Löslichkeit der Verbindung des 1, 2, 4-Dinitrotoluols als der der Verbindung des *m*-Dinitrobenzols geschlossen werden.

Vergleicht man aber das Verhalten des Dinitrotoluols gegen Naphtalin mit dem gegenüber den beiden Naphtylaminen, so sieht man prinzipiell wieder dieselben Verhältnisse wie beim Verhalten des *m*-Dinitrobenzols und des Dinitrophenols gegen Naphtalin und die beiden Naphtylamine.

Die Verbindung Dinitrotoluol— $\alpha$ -Naphtylamin weist einen erheblich geringeren Dissoziationsgrad auf als die Verbindung Dinitrotoluol—Naphtalin, während andererseits der Dissoziationsgrad der Verbindung  $\beta$ -Naphtylamin—Dinitrotoluol in der Schmelze erheblich größer sein muß, indem die Verbindung im festen Zustande nicht mehr zur Abscheidung kommt. Natürlich wirkt hierbei jedenfalls auch die geringere Löslichkeit der Verbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins mit, doch darf diese in Analogie mit den übrigen erwähnten Reihen nicht als alleinige

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 25, 1271; 1907.

Ursache des Fehlens einer Verbindung  $\beta$ -Naphtylamin-1,2,4-Dinitrotoluol im festen Zustande angesprochen werden.

Vergleicht man die Dissoziationsgrade der Verbindungen der beiden Naphtylamine mit *m*- und *p*-Nitrophenol, so sieht man, daß alle vier Verbindungen untereinander ziemlich gleiche Dissoziationsgrade haben. Es liegt also hier zwischen den *m*- und *p*-Verbindungen einerseits, den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindungen andererseits kein wesentlicher Affinitätsunterschied vor.

Die Dissoziationsgrade sind erheblich geringer als der der Verbindung des  $\beta$ -Naphtylamins mit *m*-Dinitrobenzol und ungefähr gleich wie der der Verbindung von  $\alpha$ -Naphtylamin mit *m*-Dinitrobenzol. Wir dürfen also schließen, daß der Ersatz der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe an den Affinitätsverhältnissen keine erheblichen Veränderungen verursacht, daß aber das von  $\alpha$ -Naphtylamin verschiedene Verhalten des  $\beta$ -Naphtylamins, wie es gegenüber *m*-Dinitrobenzol, 1, 2, 4-Dinitrotoluol und 1, 2, 4-Dinitrophenol zum Ausdruck kommt, gegenüber den Nitrophenolen nicht vorliegt. Die Tatsache, daß auch hier die Existenzgebiete der Verbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins erheblich kleiner sind als die des  $\alpha$ -Naphtylamins, darf also in diesem Falle lediglich durch die höhere Löslichkeit der Verbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins erklärt werden.

Beachtenswert scheint, daß diese Verbindungen ungefähr den gleichen Dissoziationsgrad aufweisen wie die Verbindung Phenol—Anilin, deren Dissoziationsgrad beim Schmelzpunkt 0·44 i. M. beträgt. Bei der den Schmelzpunkten der Verbindungen der beiden Naphtylamine mit den beiden Nitrophenolen entsprechenden, zirka 20 bis 30° höher liegenden Temperaturen wird der Dissoziationsgrad der Verbindung Anilin—Phenol naturgemäß höher sein.

In welchem Maße sinkende Temperatur des Schmelzpunktes den Dissoziationsgrad derartiger Verbindungen vermindert, zeigt der Vergleich der Dissoziationsgrade der Verbindungen von Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin. Da ein erheblicher Affinitätsunterschied der Komponenten beider Verbindungen nicht vorauszusehen ist, dürfte der relativ geringe Dissoziationsgrad von  $\alpha = 0\cdot1$  der letztgenannten Verbindung lediglich auf den Temperaturunterschied der Schmelzpunkte

zurückzuführen sein, indem letztere Verbindung um zirka 45° tiefer schmilzt als die erstere.

Weitere Untersuchungen über dieses interessante Gebiet sollen folgen.

### Experimenteller Teil.

Wie bereits in früheren Mitteilungen auseinandergesetzt wurde, läßt sich nach van Laar der Dissoziationsgrad  $\alpha$  aus der Anfangsrichtung der Schmelzlinie einer unter Dissoziation schmelzenden Verbindung bei Zusatz einer Komponente nach der Formel

$$\alpha_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0 - T)} \quad (1)$$

berechnen.  $T_0$  bedeutet den Schmelzpunkt der reinen, unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung.  $T_0$  ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad  $\alpha_0$  entsprechend niedriger als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde.  $T$  ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung und einer Einzelkomponente, deren Konzentration  $x$  ist. Vorausgesetzt ist die Kenntnis von  $Q_0$ , der »totalen« Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme  $q_0$  und eines dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme  $\lambda$ .

Die molekulare totale Schmelzwärme  $Q_0$  kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach der Gleichung

$$\left(\frac{dT}{dx}\right) = -\frac{RT_0^2}{q_0 + \alpha\lambda} = -\frac{RT_0^2}{Q_0} \quad (2)$$

abgeleitet werden, selbstverständlich also nur aus den relativ kleineren Werten von  $x$  (bis zirka  $x = 0.1$ ) entsprechenden Änderungen von  $T$ .

Mit steigendem Wert von  $x$  nimmt  $Q_0$  in steigendem Maße ab.

Wir haben für unsere Zwecke  $Q_0$  nach dieser Formel (2) ermittelt und als inerten Stoff in den meisten Fällen Nitrotoluol, bei den Verbindungen mit Anilin Nitrobenzol gewählt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I niedergelegt. Wie man sieht, nimmt mit steigendem Werte von  $x$  meistens  $Q_0$  in steigendem Maße ab. Wir haben daher zur Auswertung von  $x$  die Mittelwerte von  $Q_0$  der ersten beiden Bestimmungen die meist im Konzentrationsbereich  $0\cdot0 - 0\cdot1 x$  liegen, zugrunde gelegt.

Auch bei der Berechnung von  $\alpha$  sollte man sich strenge nur auf die kleinen Werte von  $x$  entsprechenden Temperaturänderungen  $T - T_0$  stützen. Doch liegt hier insofern eine Beschränkung vor, als es sich meist um Verbindungen hoher Dissoziationsgrade handelt und bei kleineren Werten von  $x$  Fehler der Temperaturmessung prozentuell zu stark ins Gewicht fallen.

Deshalb haben wir zur Berechnung von  $\alpha$  Versuche im Konzentrationsgebiete bis zu  $x = 0\cdot3$  verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Sowohl für die Temperatur der Schmelzpunkte der reinen Verbindungen bei Zusatz der Komponente als auch bei Zusatz des inerten Stoffes sind für  $T - T_0$  und  $\Delta T$  in der Tabelle II und I Mittelwerte aus zahlreichen Beobachtungen angegeben.

Eine Schwierigkeit lag bei der Bestimmung der Temperaturerniedrigung des Schmelzpunktes der reinen Verbindung besonders bei Zusatz der einen Komponente insofern vor, als sich nicht bei allen Verbindungen die Gleichgewichte genügend rasch einstellen. Bei der Auswahl und Bestimmung der Mittelwerte wurde den Werten der höchsten Temperaturen, als denen, bei denen die Dissoziation also *et. parib.* der geringste war, als den wahrscheinlichsten das höhere Gewicht beigemessen.

---

Tabelle I.

Nr.	Menge der äquivalenten Verbindung von	Schmelztemperatur $t_0$ in °C.	Zugesetzter inerer Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des zugesetzten Stoffes	Gew. % der Ver- bindung	$\alpha$ Molbruch des zu- gesetzten Stoffes	$\Delta T$ i. M.	$Q$ in cal.	$Q$ zur Be- rechnung von $\alpha$ .
1	Naphthalin und <i>m</i> -Dinitrobenzol 14·80 g	50·15	<i>p</i> -Nitrotoluol	0·23	15·03	1·53	98·47	0·0325	0·98	6760	6830
				0·74	15·54	4·76	95·24	0·0975	6900		
				1·55	16·35	9·48	90·52	0·1844	6520		
2	Naphthalin und <i>p</i> -Dinitrobenzol 14·80 g	117·20	»	0·50	15·30	3·27	96·73	0·0659	2·90	6800	7170
				1·00	15·80	6·33	93·67	0·1236	7540		
				0·46	15·96	2·88	97·12	0·0629	7270		
3	Naphthalin und 1, 2, 4-Dinitrotoluol 15·50 g	59·15	»	1·10	16·60	6·63	93·37	0·1387	4·05	7480	7375
				1·95	17·45	11·17	88·83	0·2215	7200		
				2·96	18·46	16·03	83·97	0·3019	6700		
4	Naphthalin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 14·06 g	92·80	»	0·21	14·27	1·47	98·53	0·0329	1·10	7950	7900
				0·70	14·76	4·74	95·26	0·1018	7840		
				1·79	15·85	11·29	88·71	0·2259	7630		
				2·75	16·81	16·35	83·65	0·3078	11·19	7310	

Nr.	Menge der äquivalenten Verbindung von	Schmelztemperatur $t_0$ in °C	Zugesetzter inerter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des zugesetzten Stoffes	Gew. % der Verbindung	$x$ Molbruch des zugesetzten Stoffes	$\Delta T$ i. M.	$Q$ in cal.	$Q$ zur Berechnung von $\alpha$
5	$\alpha$ -Naphthalin und <i>m</i> -Dinitrobenzol 15·55 g	63·85	<i>p</i> -Nitrotoluol	0·43	15·98	2·53	97·47	0·0556	2·25	5600	} 5590
				0·94	16·49	5·70	94·30	0·1207	4·86	5580	
				2·03	17·58	11·55	88·45	0·2290	9·49	5400	
6	$\alpha$ -Naphthylamin und 1, 2, 4-Dinitrotoluol 16·25 g	62·00	»	0·27	16·52	1·63	98·37	0·0375	1·60	5070	} 5200
				0·72	16·97	4·25	95·75	0·0960	3·75	5200	
				1·18	17·43	6·78	93·22	0·1494	5·80	5240	
7	$\alpha$ -Naphthylamin und <i>m</i> -Nitrophenol 15·51 g	55·80	»	0·49	16·00	3·06	96·94	0·0628	1·92	6900	} 7000
				1·49	17·00	8·77	91·23	0·1652	5·00	7080	
				2·96	18·47	16·02	83·98	0·2820	9·25	6530	
8	$\alpha$ -Naphthylamin und <i>p</i> -Nitrophenol 15·51 g	68·40	»	0·56	16·07	3·48	96·52	0·0691	2·40	6620	} 6400
				1·25	16·76	7·46	92·54	0·1423	5·25	6230	
				2·23	17·74	12·58	87·42	0·2288	8·81	5980	

9	$\alpha$ -Naphthylamin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 13·08 g	105·35	<i>p</i> -Nitrotoluol	0·50 1·00	13·58 14·08	3·68 7·10	96·32 92·90	0·0834 0·1555	3·05 6·05	7740 7280	7500
10	$\beta$ -Naphthylamin und <i>m</i> -Dinitrobenzol 15·55 g	53·20	»	0·52 1·34	16·07 16·89	3·24 7·94	96·76 92·06	0·0706 0·1639	3·20 7·45	4660 4640	4650
11	$\beta$ -Naphthylamin und <i>m</i> -Nitrophenol 15·51 g	63·60	»	0·50 1·51 3·01	16·01 17·02 18·52	3·12 8·87 16·26	96·88 91·13 83·74	0·0621 0·1670 0·2855	2·35 6·55 11·60	5920 5720 5560	5800
12	$\beta$ -Naphthylamin und <i>p</i> -Nitrophenol 15·51 g	80·70	»	0·52 1·53	16·03 17·04	3·24 9·55	96·76 90·45	0·0640 0·1785	2·26 6·30	6990 6990	6990
13	$\beta$ -Naphthylamin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 13·08 g	72·40	»	0·60 1·74	13·68 14·82	4·39 11·74	95·61 88·26	0·0988 0·2410	2·80 7·60	8320 7580	—
14	Anilin und <i>m</i> -Dinitrobenzol 21·75 g	44·20	Nitrobenzol	0·49 1·04 1·69	22·24 22·79 23·44	2·20 4·57 7·21	97·80 95·43 92·79	0·0467 0·0923 0·1414	2·00 4·28 6·72	4640 4300 4190	—
15	Anilin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 28·00 g	75·00	»	0·66 1·39 2·05	28·66 29·39 30·05	2·30 4·73 6·83	97·70 95·27 93·17	0·0503 0·1008 0·1418	1·30 2·65 3·80	9280 9110 8940	9100

Tabelle II.

Nr.	Menge der äquimolekularen Verbindung von	Schmelztemperatur $t_0$ in °C.	Zugesetzter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des Zusatzes	Gew. % der Verbindung	Molbruch des zugesetzten Stoffes $x$	$T - T_0$ i. M.	$\alpha$
1	Naphtalin und <i>m</i> -Dinitrobenzol 14·80 g	50·15	Naphtalin	0·00 0·38 1·01	14·80 15·18 15·81	0·00 2·50 6·39	100·00 97·50 93·61	0·0000 0·0559 0·1365	— 0·027 0·170	— 0·93 0·94
2	Naphtalin und <i>p</i> -Dinitrobenzol 14·80 g	117·20	»	0·00 0·50 1·00 2·41 3·64	14·80 15·30 15·80 17·21 18·44	0·00 3·27 6·33 14·01 19·74	100·00 96·73 93·67 85·99 80·26	0·0000 0·0702 0·1311 0·2670 0·3545	— 0·06 0·25 1·05 1·95	— 0·90 0·81 0·90 0·91
3	Naphtalin und 1, 2, 4-Dinitrotoluol 15·50 g	59·15	»	0·00 0·60 1·41 2·81	15·50 16·10 16·91 18·31	0·00 3·73 8·34 15·33	100·00 96·27 91·66 84·67	0·0000 0·0856 0·1805 0·3043	— 0·07 0·32 1·04	— 0·84 0·89 0·85
4	Naphtalin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 14·06 g	92·80	»	0·00 0·60 1·19 2·24	14·06 14·66 15·25 16·30	0·00 4·09 7·81 13·75	100·00 95·91 92·19 86·25	0·0000 0·0942 0·1685 0·2818	— 0·10 0·34 1·01	— 0·82 0·82 0·85

5	$\alpha$ -Naphthylamin <i>m</i> -Dinitrobenzol 15·55 g	63·85	Dinitrobenzol	0·00 0·94 2·13	15·55 16·49 17·68	0·00 5·70 12·05	100·00 94·80 87·95	0·0000 0·1008 0·2024	— 0·18 0·90	— 0·52 0·54
6	$\alpha$ -Naphthylamin 1, 2, 4-Dinitrotoluol 16·25 g	62·00	Dinitrotoluol	0·00 0·84 1·75 3·04	16·25 17·09 18·00 19·29	0·00 4·92 9·82 15·82	100·00 95·08 90·88 84·18	0·0000 0·0860 0·1622 0·2550	— 0·15 0·55 1·50	— 0·57 0·59 0·58
7	$\alpha$ -Naphthylamin <i>m</i> -Nitrophenol 15·51 g	55·80	$\alpha$ -Naphthyl- amin	0·00 0·61 1·85 3·03	15·51 16·12 17·36 18·54	0·00 3·78 10·65 16·35	100·00 96·22 89·55 83·65	0·0000 0·0729 0·1953 0·2776	— 0·08 0·62 1·38	— 0·54 0·56 0·55
8	$\alpha$ -Naphthylamin <i>p</i> -Nitrophenol 15·51 g	68·40	»	0·00 0·79 1·89 3·85	15·51 16·30 17·40 19·36	0·00 4·85 10·87 19·88	100·00 95·15 89·13 80·12	0·0000 0·0914 0·1939 0·3289	— 0·15 0·70 2·30	— 0·55 0·56 0·56
9	$\alpha$ -Naphthylamin 1, 2, 4-Dinitrophenol 13·08 g	105·35	»	0·00 0·50 1·50 3·00	13·08 13·58 14·58 16·08	0·00 3·68 10·29 18·65	100·00 96·82 89·71 81·35	0·0000 0·0805 0·2080 0·3465	— 0·25 1·75 4·85	— 0·26 0·28 0·31
10	$\beta$ -Naphthylamin <i>m</i> -Dinitrobenzol 15·55 g	53·20	Dinitrobenzol	0·00 0·91 2·22 3·26	15·55 16·46 17·77 18·81	0·00 5·52 12·37 17·31	100·00 94·48 87·63 82·69	0·0000 0·0976 0·2007 0·2729	— 0·13 0·60 1·36	— 0·92 0·91 0·83

Nr.	Menge der äquimolekularen Verbindung von	Schmelz- temperatur in °C $t_0$	Zugsetzter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamt- menge	Gew. $0/10$ des Zusatzes	Gew. $0/10$ der Ver- bindung	$x$ Molbruch des zuggesetzten Stoffes	$T - T_0$ i. M.	$\alpha$
11	$\beta$ -Naphthylamin <i>m</i> -Nitrophenol 15·51 g	63·60	<i>m</i> -Nitrophenol	0·00	15·51	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·52	16·03	3·24	96·76	0·0636	0·09	0·52
				1·17	16·08	7·02	92·98	0·1329	0·37	0·52
12	$\beta$ -Naphthylamin <i>p</i> -Nitrophenol 15·51 g	80·70	<i>p</i> -Nitrophenol	2·60	18·11	14·35	85·65	0·2535	1·59	0·49
				0·00	15·51	0·00	100·00	0·0000	—	—
				1·60	17·11	9·36	90·64	0·1735	0·57	0·55
13	$\beta$ -Naphthylamin 1, 2, 4-Dinitrotoluol 13·08 g	72·40	$\beta$ -Naphthylamin	3·61	19·12	18·89	81·11	0·3210	2·25	0·53
				0·00	13·08	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·0	13·58	3·68	96·32	0·0804	0·08	0·62
14	Anilin und <i>m</i> -Dinitrobenzol 21·75 g	44·20	Anilin	1·62	14·70	11·04	88·96	0·2210	0·70	0·60
				0·00	21·75	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·41	22·16	1·85	98·05	0·0502	1·35	0·21
15	Anilin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 23·08 g	75·00		0·75	22·50	3·33	96·67	0·0881	3·35	0·26
				0·00	23·08	0·00	100·00	0·0000	—	—
				1·01	24·09	4·20	95·80	0·1155	0·15	0·63
				1·65	24·73	6·67	93·33	0·1755	0·35	0·67
				3·33	26·41	12·60	87·40	0·3000	1·08	0·70