

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XII. Mitteilung

## Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Säureamiden und Phenolen, beziehungsweise ihren Derivaten

Von

Robert Kremann und Alois Auer

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

(Mit 20 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1918)

Vor kurzem haben R. Kremann und M. Wenzing<sup>1</sup> auf Grund der Aufnahme von Zustandsdiagrammen gezeigt, daß auch Säureamide mit Phenol zu Verbindungen zusammentreten. Die beiden zur Untersuchung herangezogenen Vertreter der Säureamide, das Acetamid und Benzamid, bilden Verbindungen mit zwei Molekülen Phenol. Diese Tatsache wird dadurch verständlich, daß im Acetamid zwei Gruppen mit gelockerten Valenzelektronen vorhanden sind, die Gruppe  $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$  und die Gruppe  $-\text{NH}_2$ , deren jede für sich je ein Molekül Phenol zu binden vermag. Denn einerseits geben z. B. Aceton und Cyclohexanon,<sup>2</sup> andererseits die Amide, wie Anilin, *p*-Toluidin, die

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 38, 479 (1917).

<sup>2</sup> Schmidlin und Lang, Ber., 43, 2812 (1910).

Naphtylamine etc. mit Phenol äquimolekulare Verbindungen,<sup>1</sup> Diamine wie Harnstoff Verbindungen mit 2 Mol Phenol.<sup>2</sup>

Wie a. a. O. ausgeführt, ist das Existenzgebiet der Verbindung Benzamid—2 Phenol ein weitaus geringeres, ihr Dissoziationsgrad im Schmelzfluß ein erheblich größerer, als es cet. par. bei der Verbindung 2 Phenol—1 Acetamid der Fall ist. Es wurde von R. Kremann und M. Wenzing der Schluß gezogen, daß bei Ersatz der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Acetamid durch die elektronegativere  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe der Unterschied der Hetero-

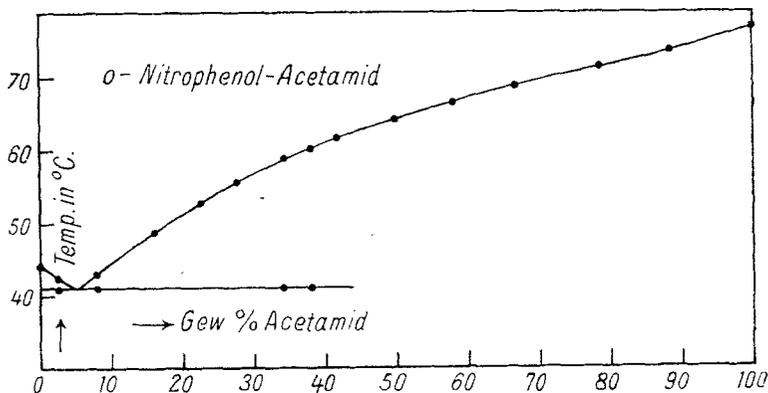


Fig. 1.

polarität zwischen Säureamid und Phenol vermindert wird, d. h. Benzamid also eine geringere totale Affinität zu Phenol besitzt als das Acetamid.

Es schien uns nun von Interesse, das Verhalten der genannten beiden Säureamide gegenüber von einigen, durch Substitution verschiedener Gruppen in verschiedener Stellung abgeleiteten Phenolabkömmlinge zu untersuchen.

In erster Linie haben wir hier das Verhalten der drei isomeren Nitrophenole gegenüber den beiden Säureamiden untersucht.

<sup>1</sup> R. Kremann, *Monatsh. f. Chemie*, 27, 91 (1906), und *Philip, Journ. chem. Soc.*, 83, 828 (1903).

<sup>2</sup> R. Kremann und Rodinis, *Monatsh. f. Chemie*, 27, 125 (1906). — *Philip, Journ. chem. Soc.*, 83, 823 (1903).

Wie aus den in den Fig. 1 bis 6 gegebenen Zustands-  
schaubildern zu ersehen ist, wird überragend die Verbindungs-  
fähigkeit der Säureamide mit den Nitrophenolen durch letztere  
bestimmt. Denn sowohl Acetamid wie Benzamid geben mit  
je 1 Mol *p*- und *m*-Nitrophenol Verbindungen, während mit  
*o*-Nitrophenol nur einfache Eutektika vorliegen.

Wir haben hier also wieder ein neues Beispiel für den  
schon öfters beobachteten Fall, daß bei *o*-Substitution der

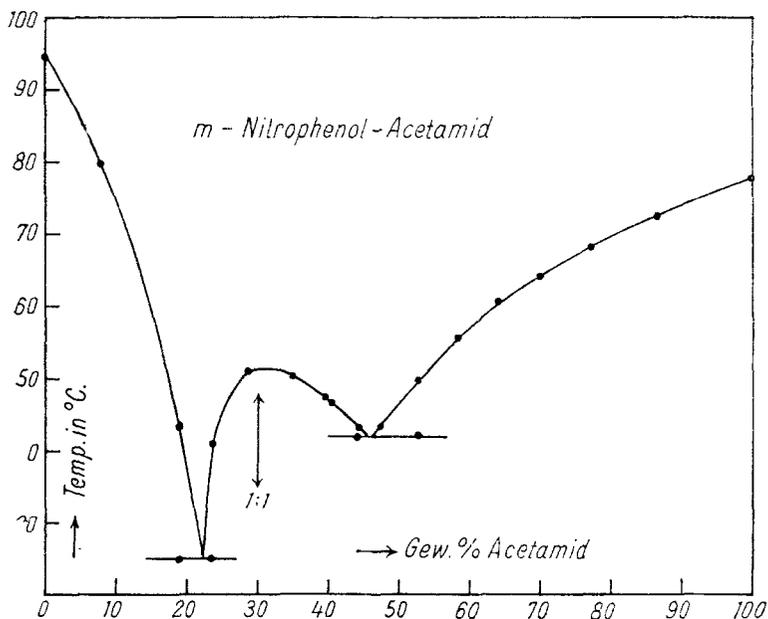


Fig. 2.

Nitrogruppe im Phenol es nicht zur Abscheidung fester Ver-  
bindungen mit einer zweiten Komponente (hier den beiden  
Säureamiden) kommt, während das *m*-, beziehungsweise  
*p*-Nitrophenol Verbindungen liefern.

Was die Zusammensetzung dieser Verbindungen anlangt,  
handelt es sich in allen Fällen nur um äquimolekulare Ver-  
bindungen.

Die Tatsache, daß Acetamid 2 Mol Phenol, von *p*- und  
*m*-Nitrophenol aber nur je 1 Mol zu binden vermag, wird durch  
die Vorstellung verständlich, daß die an den beiden nahe

einander befindlichen Gruppen  $\text{CO}$  und  $-\text{NH}_2$  befindlichen Valenzkraftfelder unabhängig voneinander nur 2 Molekülen von solchen Stoffen gegenüber sich zu betätigen vermögen, deren Raumerfüllung (Molekularvolumen) einen bestimmten Grenzwert nicht übersteigt, was eben gerade noch bei Phenol, aber nicht mehr bei den Nitrophenolen zutrifft.

Wird durch Einführung der Nitrogruppe das Molekularvolumen vergrößert, ist nach Betätigung des kräftiger wirkenden

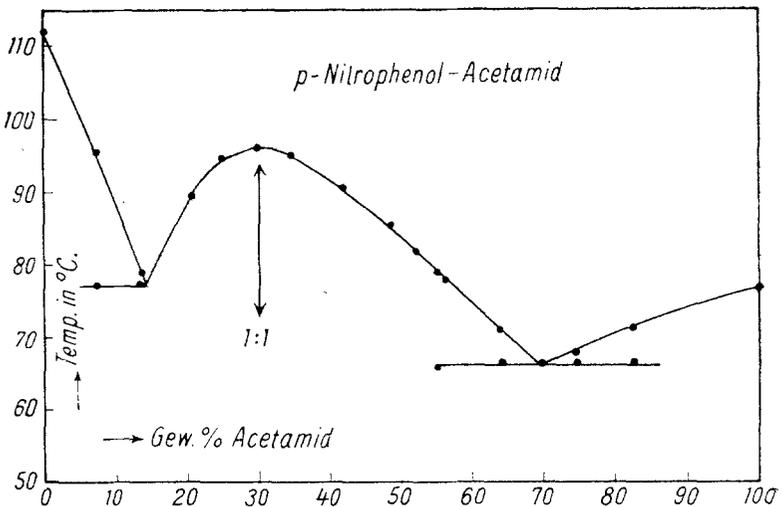


Fig. 3.

Valenzkraftfeldes — wir vermuten, daß es das an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe befindliche ist — also nach Anlagerung eines Moleküls Nitrophenol, gewissermaßen der Platz versperrt für die Betätigung des zweiten, an der  $\text{CO}$ -Gruppe befindlichen Valenzkraftfeldes. Es wird also durch eine Art sterische Behinderung die Aufnahme eines zweiten Moleküls *m*- oder *p*-Nitrophenol verhindert.

Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Benzamid, bei dem schon von vornherein die Wirkungsfähigkeit des an der  $\text{CO}$ -Gruppe befindlichen Valenzkraftfeldes durch die benach-

barte Phenylgruppe geschwächt erscheint, indem, wie erwähnt, das Benzamid eine geringere Totalaffinität zu Phenol aufweist als das Acetamid. Schon aus diesem Grunde war zu vermuten, daß das Benzamid *et. par.* eine geringere Neigung (Affinität) zur Bildung von Verbindungen mit den Nitrophenolen — sofern diese ihrerseits dazu befähigt sind, was bei dem

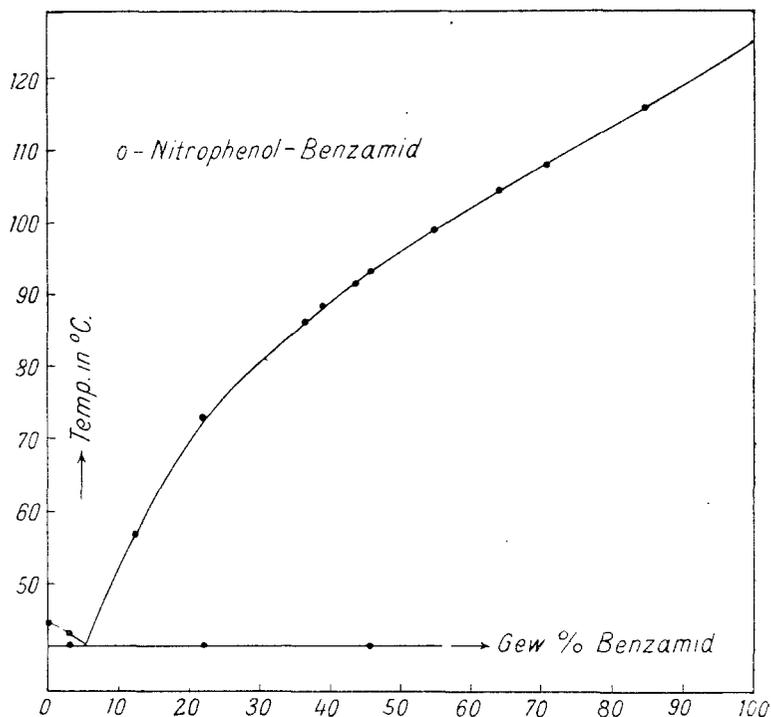


Fig. 4.

*m*- und *p*-Nitrophenol der Fall ist — aufweist als das Acetamid.

Man sieht denn auch aus dem Vergleich der Fig. 2 und 3 mit Fig. 5 und 6, daß die Verbindungen des Acetamids im Schmelzfluß weit weniger dissoziiert sind (eine geringere Abflachung des der Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie zeigen) als die des Benzamids.

Hierbei ist zu bemerken, daß die Schmelztemperaturen, bei denen der Vergleich gezogen wird, bei den Verbindungen

mit *p*-Nitrophenol praktisch gleich, bei den Verbindungen mit *m*-Nitrophenol die Schmelztemperatur der Verbindung Benzamid—*m*-Nitrophenol sogar über 20° tiefer liegt.

Einen ganz ähnlichen Einfluß wie die Nitrogruppe in der *m*- und *p*-Stellung ruft die Substitution der Carboxylgruppe in der *o*-Stellung in bezug auf die Verbindungsfähigkeit gegenüber Acetamid hervor.

Wie aus dem in Fig. 7 gegebenen Schaubild zu sehen ist, gibt Acetamid mit Salicylsäure nur eine äquimolekulare Verbindung.

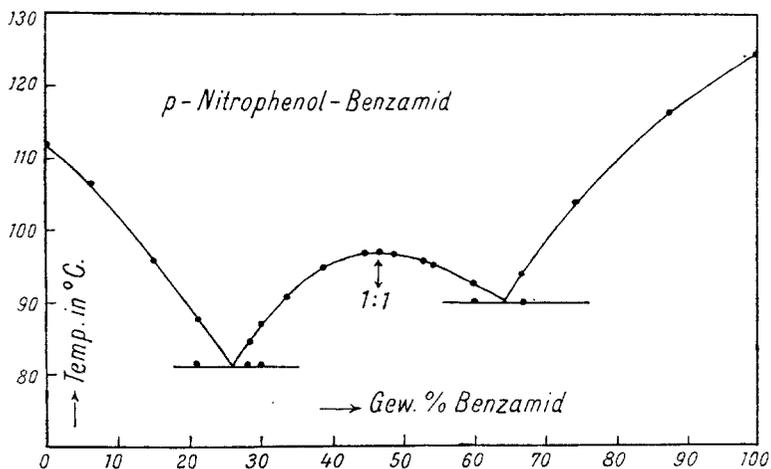


Fig. 5.

Die geringere Affinität von Benzamid zu Salicylsäure ergibt sich im Sinne der Ausführungen in der XI.<sup>1</sup> Mitteilung aus der Tatsache, daß im System Benzamid—Salicylsäure neben der äquimolekularen Verbindung noch eine salicylsäureärmere Verbindung aus 2 Molekülen Benzamid und 1 Molekül Salicylsäure im festen Zustand zur Abscheidung kommt, wie Schaubild 8 es zeigt.

Da die *o*-Oxybenzoesäure als das zur Bildung von Verbindungen nach den bisherigen Erfahrungen am wenigsten befähigte Isomere mit den beiden Säureamiden zu Verbindungen zusammentritt, ist ein gleiches auch bezüglich der *m*- und

<sup>1</sup> R. Kremann und Petritschek, Monatsh. f. Chemie, 38, 405 (1917).

*p*-Oxybenzoesäure zu erwarten. Infolge der relativen Schwerlöslichkeit der Komponenten gegenüber den Verbindungen scheiden sich diese aber nur innerhalb geringer Konzentrationsintervalle aus, wie es bei den in den Schaubildern Fig. 9 und 10 dargestellten Systemen Benzamid—*m*-Oxybenzoesäure und Benzamid—*p*-Oxybenzoesäure zu sehen ist.

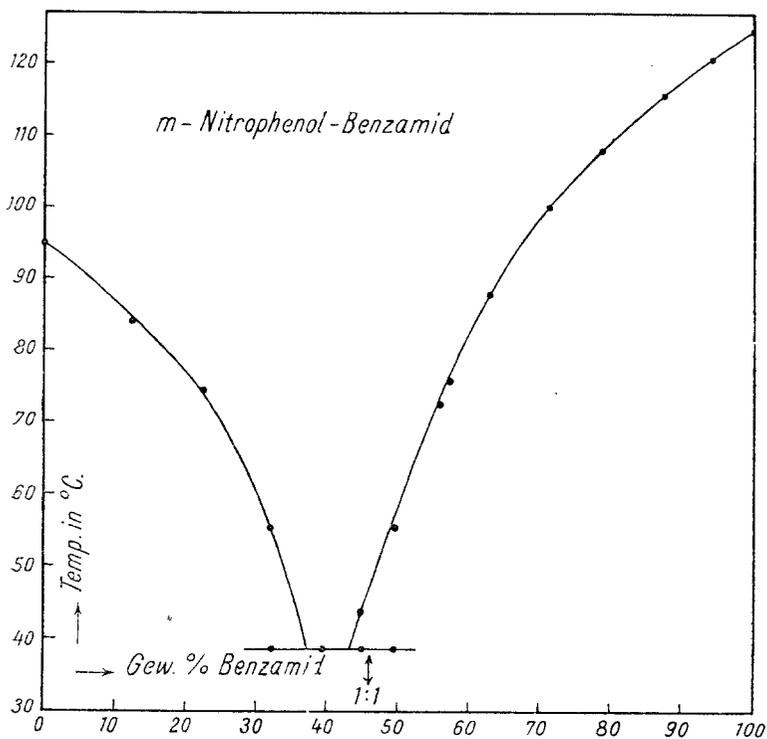


Fig. 6.

Während in erstgenanntem System jedenfalls eine äquimolekulare Verbindung vorliegt, besteht die Verbindung Benzamid—*p*-Oxybenzoesäure aller Wahrscheinlichkeit nach aus 1 Molekül Oxybenzoesäure und 3 Molekülen Benzamid.

Im weiteren haben wir die Systeme der beiden genannten Säureamide mit den drei Dioxybenzolen untersucht. Da im Acetamid nach früherem zwei Valenzkraftfelder zur Verfügung stehen, die mit je einem Valenzkraftfelde, das an der OH-Gruppe des Phenols zur Verfügung steht, sich

verketteten können, wäre im allgemeinen anzunehmen, daß 1 Molekül Acetamid bei voller Betätigung der freien Valenz-

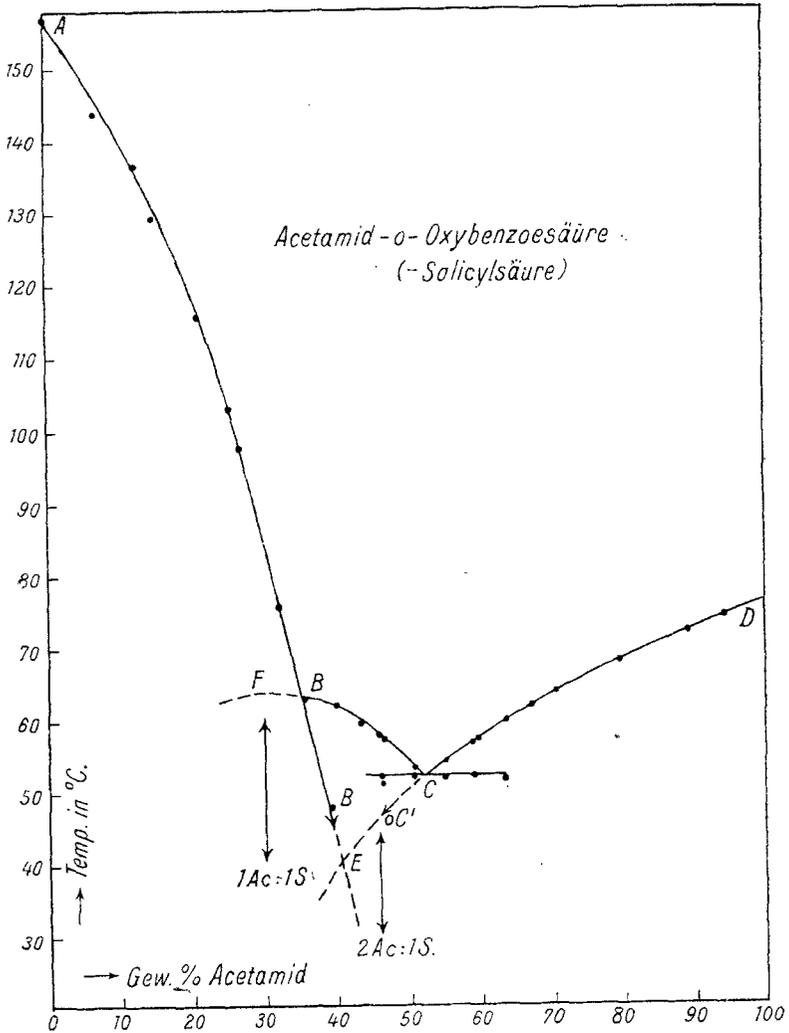


Fig. 7.

reste nur mit 1 Molekül der zwei OH-Gruppen enthaltenden Dioxybenzole zu einer äquimolekularen Verbindung zusammentritt. Dieser Fall tritt in der Tat ein beim System Acetamid—*p*-Dioxybenzol (Hydrochinon), wie Fig. 11 es zeigt.

Im System *m*-Dioxybenzol (Resorcin)—Acetamid konnten wir im Intervall 31 bis 51% Acetamid weder durch Impfen mit Keimen von Acetamid noch mit solchen von Resorcin Krystallisation erzielen.

Es ist daher wahrscheinlich, daß in diesem Konzentrationsbereich im Gleichgewicht eine neue Krystallart, eine Verbindung beider Teilstoffe vorliegt.

Wie Fig. 12 es zeigt, lassen sich nur die Löslichkeitskurven von Resorcin *AB* und Acetamid *DC* realisieren.

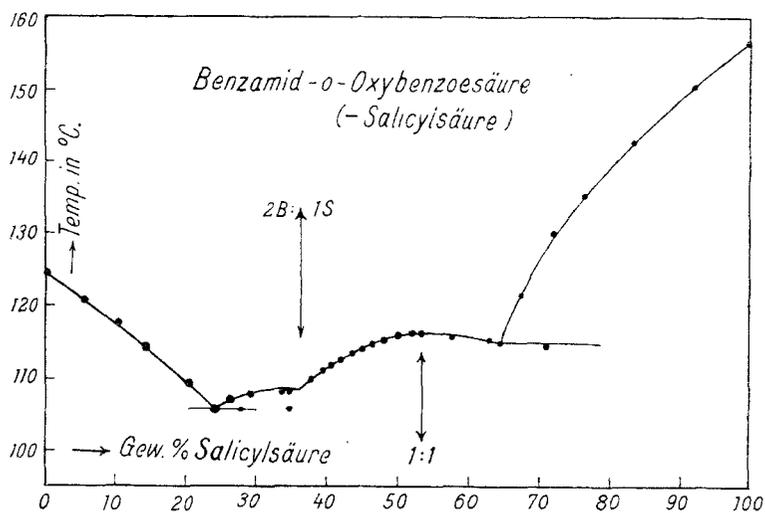


Fig. 8.

Wir haben es hier mit einem ganz analogen Fall zu tun, wie z. B. beim System Anilin—Resorcin,<sup>1</sup> wo gleichfalls innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes keine Krystallisation erfolgt.

Aus der Lage des Konzentrationsbereiches, in welchem sich eine solche hypothetische Verbindung primär abscheiden könnte, möchten wir schließen, daß hier aller Wahrscheinlichkeit nach gleichfalls eine äquimolekulare Verbindung vorliegen dürfte.

Im System Brenzkatechin—Acetamid liegt, wie Fig. 13 es zeigt, eine Verbindung von 2 Molekülen Acetamid auf 1 Molekül

<sup>1</sup> R. Kremann und O. Rodinis, *Monatsh. f. Chemie*, 27, 125 (1906).

Brenzkatechin vor. Wir können dies dahin verstehen, daß im Brenzkatechin die beiden an den OH-Gruppen befindlichen Valenzkraftfelder, da sie in *o*-Stellung sich befinden, sich gegenseitig in ihrer Wirkung behindern.

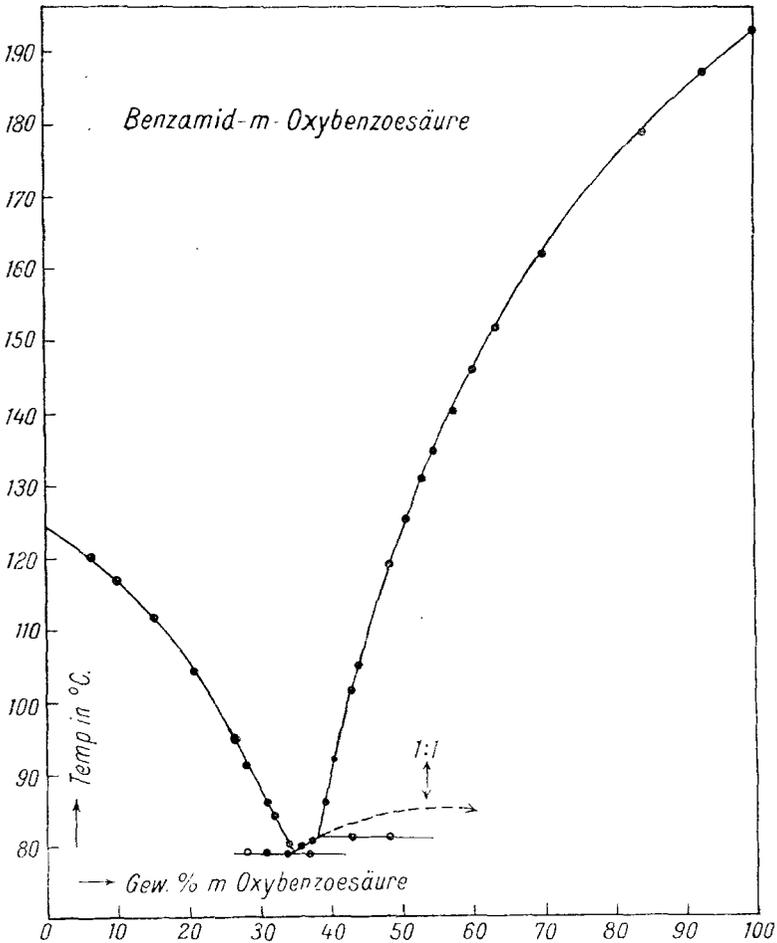


Fig. 9.

Die gegenseitige Schwächung zweier in *o*-Stellung befindlicher Valenzkraftfelder ist ja häufig beobachtet worden und ist, wie des öfteren in der Reihe dieser Mitteilungen ausgeführt, die Ursache, daß von den drei Disstitutionsprodukten öfter die *o*-Verbindung mit ein und derselben zweiten

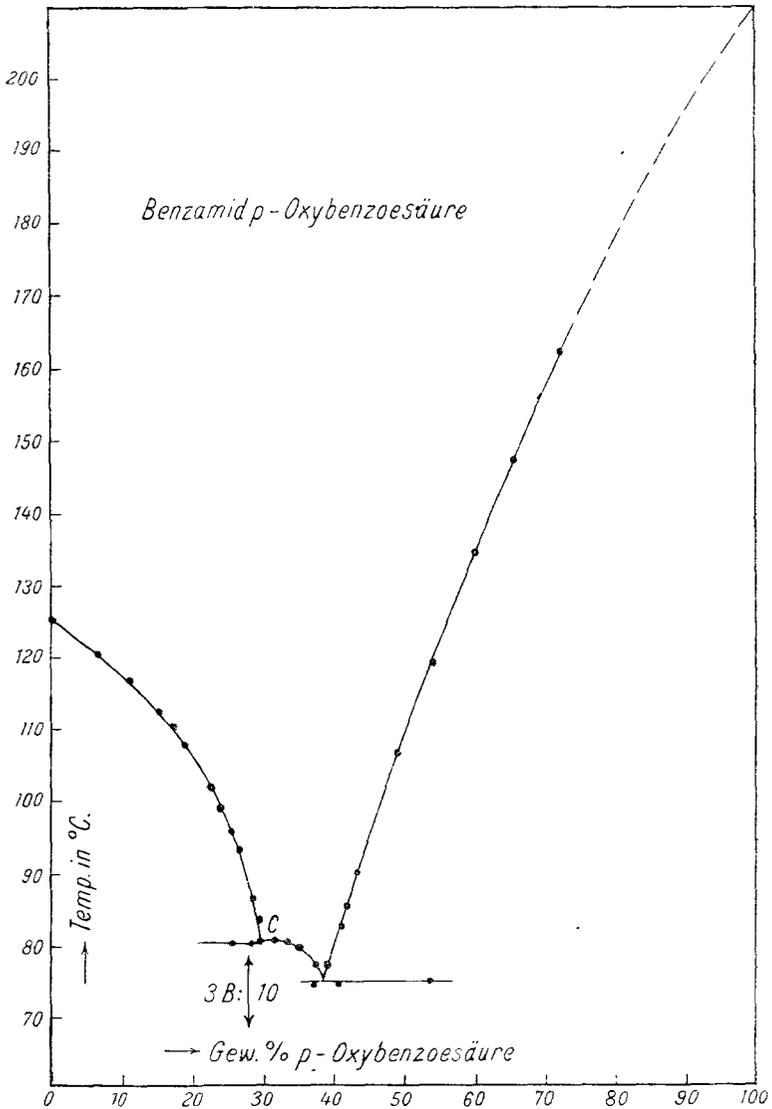


Fig. 10.

Komponente keine Verbindung im festen Zustande liefert, während die *m*- und *p*-Verbindung diese Fähigkeit hat. Derartige binäre Systeme haben R. Kremann und Grasser<sup>1</sup> als

<sup>1</sup> Siehe VII. Mitteilung dieser Folge. Monatsh. f. Chemie, 37, 723 (1916).

den *B*-Typus klassifiziert, während binäre Systeme, bei denen die eine Komponente mit keinem der drei *o*-, *m*- und *p*-Isomeren Verbindungen liefern, als *A*-Typus, solche, in denen infolge besonders hoher Affinität der Komponenten, deren eine mit

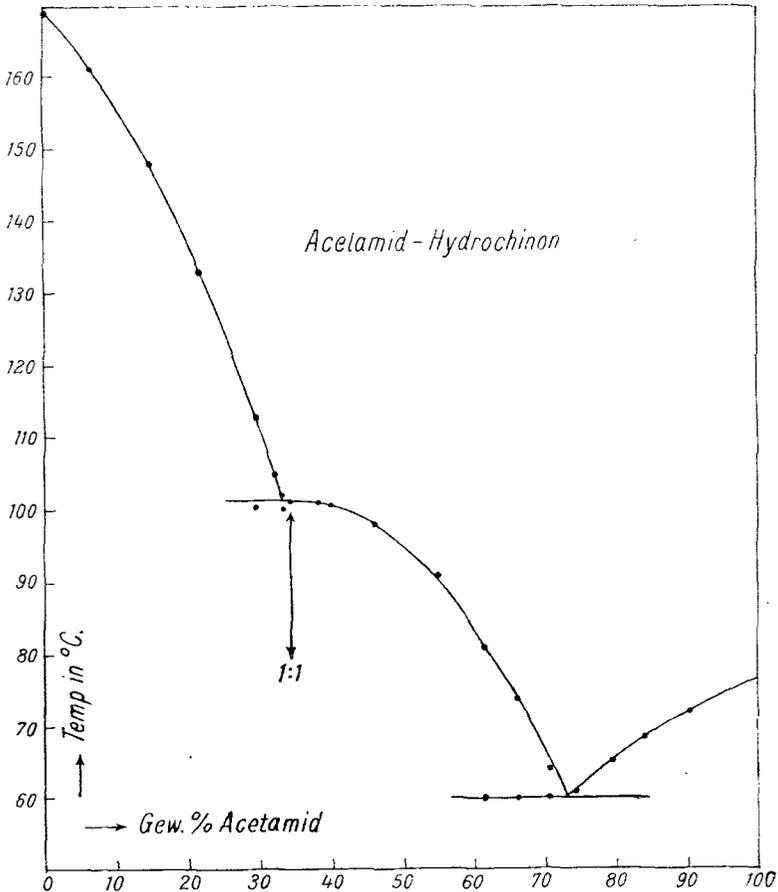


Fig. 11.

allen drei *o*-, *m*- und *p*-Isomeren Verbindungen liefert, als *C*-Typus bezeichnet wurden.

Die bisher untersuchten binären Systeme mit den drei isomeren Dioxybenzolen gehören entweder dem *A*- oder dem *C*-Typus an. Auch die Systeme Acetamid—Dioxybenzole gehören noch dem *C*-Typus an. Doch macht sich eine Schwä-

chung in der Wirkung der Valenzkraftfelder in der *o*-Stellung gegenüber der *p*-Stellung insoferne bemerkbar, als Brenzkatechin nicht wie Hydrochinon seine beiden OH-Gruppen an je ein Molekül Acetamid zu binden vermag. Man muß sich vielmehr vorstellen, daß die beiden Valenzkraftfelder an den OH-Gruppen im Brenzkatechin stark genug sind, um einzeln in Wirkung zu treten, aber gegenseitig so geschwächt, daß sie nur mit dem vermutlich stärkeren Valenzkraftfeld an der Gruppe  $\text{NH}_2$ — des Acetamids sich zu binden vermögen, wodurch es zur Aufnahme von 2 Molekülen Amid durch 1 Molekül Brenzkatechin kommt.

Sehr interessant ist der Vergleich mit den Systemen der drei Dioxybenzole mit Benzamid, das nach obigem über eine geringere Restaffinität als das Acetamid verfügt.

Wie aus den in Fig. 14 bis 16 dar-

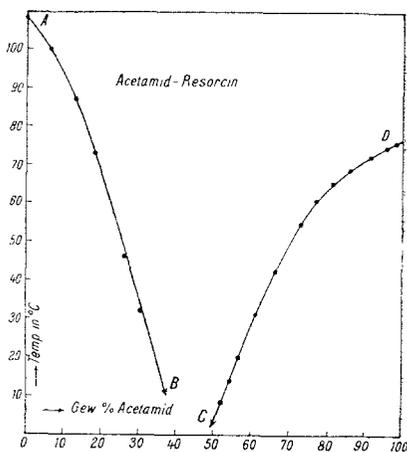


Fig. 12.

gestellten Schaubildern zu sehen ist, gibt mit Benzamid das Resorcin eine äquimolekulare Verbindung, es verhält sich dieses System also etwa wie das System Acetamid—*p*-Dioxybenzol. Hydrochinon hingegen vermag 2 Moleküle Benzamid zu binden, verhält sich also wie das Brenzkatechin dem Acetamid gegenüber, während das Brenzkatechin, das *o*-Dioxybenzol mit Benzamid überhaupt keine Verbindung im festen Zustand gibt.

Es spiegelt sich in dieser Reihe die dem Acetamid gegenüber geringere Restaffinität des Benzamids wieder, indem bei diesem die Verbindungsfähigkeit, die bei Acetamid gegenüber den drei isomeren Dioxybenzolen in der Reihe *m*—*p*—*o* abnehmen dürfte, in der Richtung nach rechts verschoben erscheint. Hiermit reihen sich die Systeme Benzamid—Dioxy-

benzole in die Klasse *B* binärer Systeme ein, als das erste Beispiel dieser Klasse von Systemen mit Dioxybenzolen.

Bevor wir jedoch zur Besprechung der übrigen untersuchten Systeme von Säureamiden und den Naphtolen übergehen, möchten wir noch auf eine beim System Acetamid—Brenz-katechin gemachte Beobachtung zurückkommen. Zufallsweise

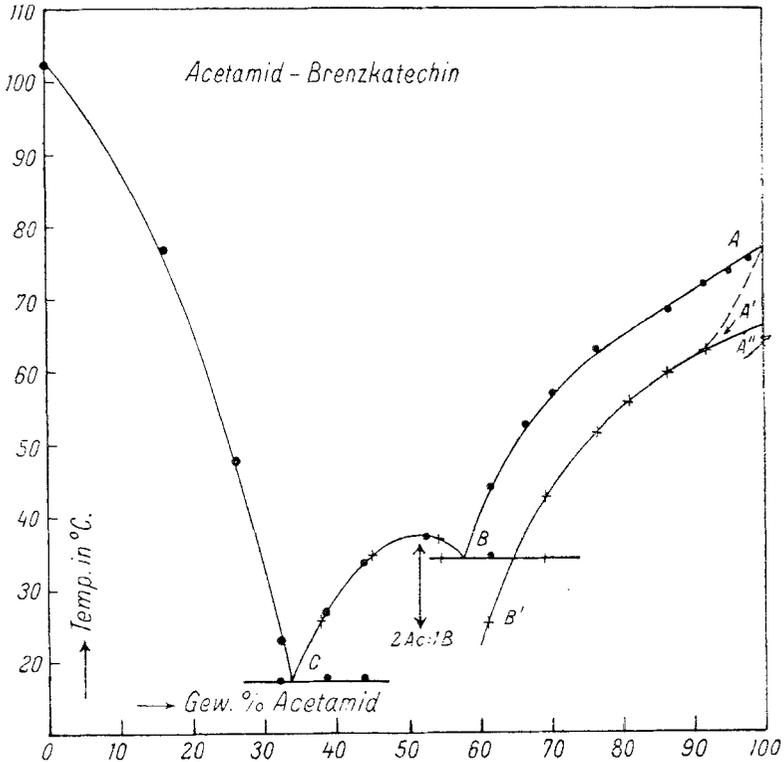


Fig. 13.

war eine acetamidreiche Schmelze stark überhitzt worden. Mit dieser überhitzten Schmelze erhält man nun, ins solange sich Acetamid primär abscheidet, eine tiefer liegende Schmelzlinie  $A'B'$  (Punkte + der Fig. 13) als mit nicht überhitztem Acetamid vom Schmelzpunkt  $76.5^\circ$  (Kurve  $AB$ , Punkte • in Fig. 13). Sobald jedoch die Verbindung primär oder (auch sekundär) sich in fester Form abscheidet, fallen die Punkte beider Versuchsreihen in einer Kurve zusammen  $BC$ .

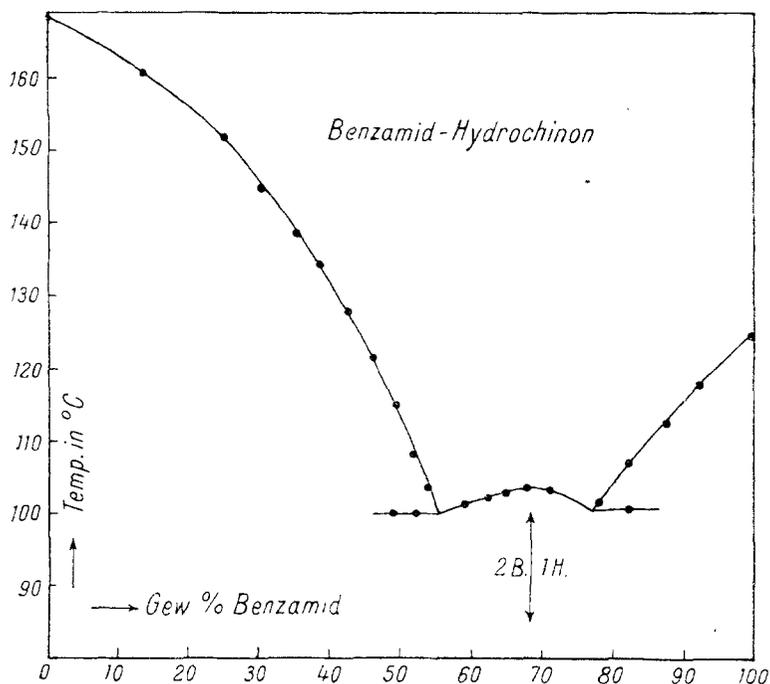


Fig. 14.

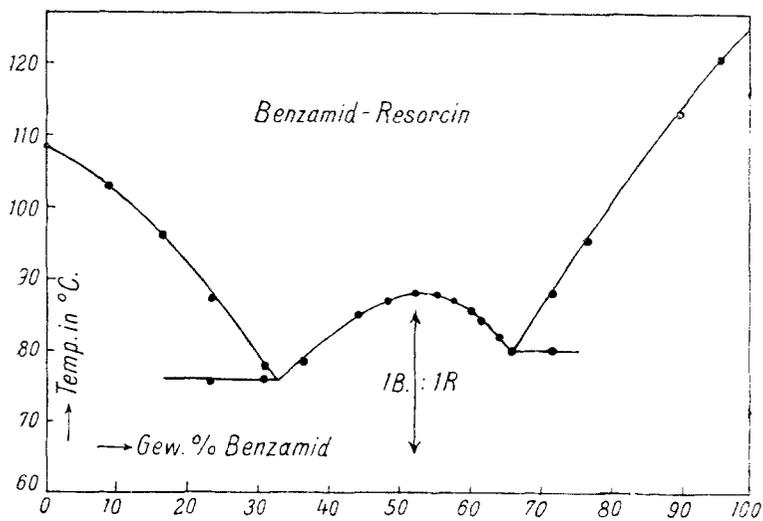


Fig. 15.

Wir möchten den Schluß ziehen, daß Acetamid unter bestimmten Umständen sich in einer zweiten, tiefer schmelzenden Modifikation ab-

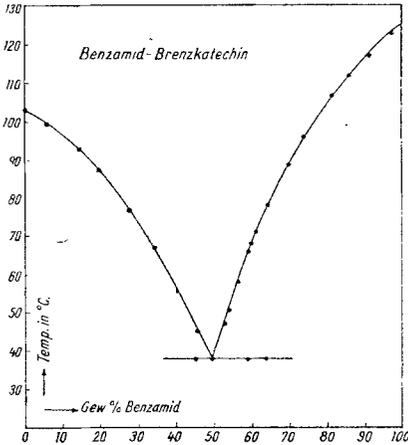


Fig. 16.

Zeit wieder in die höher schmelzende Form restlos über.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuche, die die besprochenen Ergebnisse nicht als durch eine — zuerst vermutete — Zersetzung

des Acetamids infolge Überhitzens bedingt erklären lassen, sei auf die Ausführungen im experimentellen Teil verwiesen.

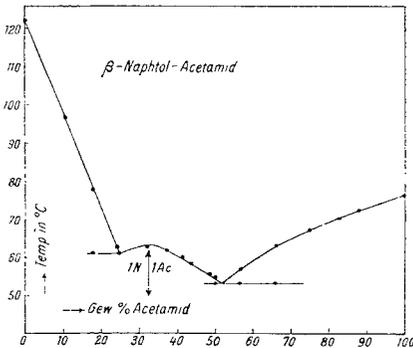


Fig. 17.

Schließlich haben wir auch die Systeme von  $\alpha$ - beziehungsweise  $\beta$ -Naphtol mit Acetamid untersucht, in der Erwägung, daß sich die Naphtole gegenüber den beiden Säureamiden wie Phenol verhalten würden. Dies ist jedoch nicht der Fall, indem, wie Fig. 17 und 18 es zeigen, Acetamid mit  $\beta$ -Naphtol eine äquimolekulare Verbindung liefert, mit  $\alpha$ -Naphtol

jedoch nur ein einfaches Eutektikum.

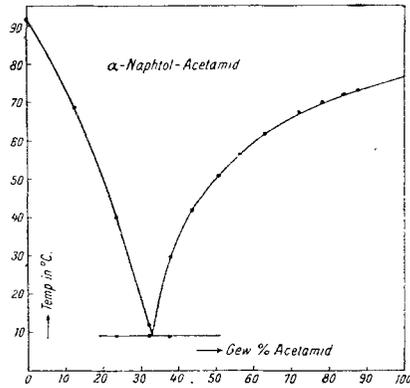
Man sieht also die recht interessante Tatsache, daß die Totalrestaffinität gegenüber Acetamid in der Reihe

Phenol —  $\beta$ -Naphtol —  
—  $\alpha$ -Naphtol

abnimmt.

In den Systemen Benzamid —  $\alpha$ - beziehungsweise  $\beta$ -Naphtol ist, wie die Fig. 19 und 20 es zeigen, infolge des geringeren Wertes der Restaffinität des Benzamids, der Unterschied der Totalrestaffinität zwischen Benzamid und  $\beta$ -Naphtol bereits so gering geworden, daß eine der äquimolekularen Verbindung  $\beta$ -Naphtol — Acetamid analoge Verbindung sich im festen Zustande nicht mehr abscheidet, ebenso wenig wie eine analoge Verbindung im System Acetamid —  $\alpha$ -Naphtol.

Daß unter diesen Umständen Benzamid mit  $\alpha$ -Naphtol keine Verbindung mehr liefert, ist selbstverständlich.



. 18.

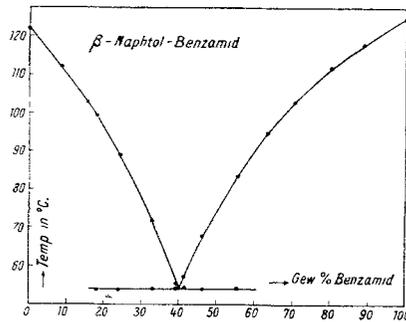


Fig. 19.

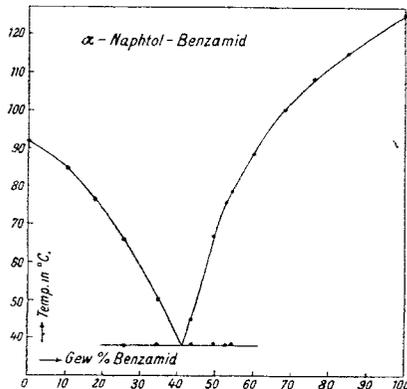


Fig- 20.

Die interessante Tatsache, daß den Säureamiden gegenüber  $\alpha$ -Naphthol eine geringere Restaffinität aufweist als  $\beta$ -Naphthol, hat ihr Gegenstück in dem unterschiedlichen Verhalten der beiden Naphtylamine den Phenolen und ihren Derivaten gegenüber, wo R. Kremann mit Grasser, beziehungsweise mit W. Csanyi beobachtet hatte, daß hier andererseits das  $\beta$ -Naphtylamin die geringere Neigung (Restaffinität) zeigt, mit Phenol und seinen Derivaten zu Verbindungen zusammenzutreten, als das  $\alpha$ -Naphtylamin.

Wie hier kurz vorweggenommen werden soll, hat sich dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Naphtole auch anderen Amiden gegenüber nachweisen lassen, worüber in der folgenden XIII. Mitteilung berichtet werden soll.

---

## Experimenteller Teil.

### 1. Die drei Systeme von Acetamid mit den drei isomeren Nitrophenolen.

Die Versuchsergebnisse, die in den Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellt sind, sind in den Tabellen I bis III niedergelegt.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, gibt *o*-Nitrophenol mit Acetamid keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum bei  $41.2^\circ$  und rund 5 Gewichtsprozent Acetamid.

Aus Fig. 2 und 3 sieht man, daß sowohl *m*- als *p*-Nitrophenol mit Acetamid äquimolekulare, bei  $51.5^\circ$ , beziehungsweise  $96.1^\circ$  homogen schmelzende Verbindungen liefern, indem bei einer solchen Verbindungen entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze; das ist bei  $29.8\%$ , der der Verbindung entsprechende neue Ast der Schmelzlinie durch ein Maximum läuft. Das Eutektikum der Verbindung *m*-Nitrophenol·Acetamid mit *m*-Nitrophenol liegt bei  $25^\circ$  und  $22\%$  Acetamid, das mit Acetamid bei  $42.1^\circ$  und  $46\%$  Acetamid.

Das Eutektikum der Verbindung *p*-Nitrophenol·Acetamid mit Nitrophenol liegt bei  $77.5^\circ$  und  $14\%$  Acetamid, das mit Acetamid bei  $66.3^\circ$  und  $69\%$  Acetamid.

Tabelle I.  
System *o*-Nitrophenol - Acetamid.

Menge <i>o</i> -Nitrophenol: 5·153 g				Menge Acetamid: 4·012 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·000	5·153	0·0	44·8	0·000	4·012	100·0	76·5
0·130	5·283	2·4	42·91	0·519	4·531	88·6	73·8
0·445	5·598	7·9	43·02	1·149	5·161	78·7	71·5
0·976	6·129	15·9	49·0	2·031	6·043	66·8	69·0
1·481	6·634	22·3	53·0	2·900	6·912	58·0	66·6
1·981	7·134	27·7	56·0	4·111	8·123	40·4	64·0
2·698	7·851	34·3	59·03	6·554	10·566	38·0	60·61
3·644	8·797	41·5	61·5				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·1°  
 2 » » » 41·1  
 3 » » » 41·2

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°

Tabelle II.  
System *m*-Nitrophenol — Acetamid.

Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 3·041 g				Menge Acetamid: 4·422 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	3·041	0·0	95·0	0·000	4·422	100·0	76·5
0·259	3·300	7·8	80·0	0·683	5·105	86·2	72·5
0·716	3·757	19·0	44·01	1·326	5·748	77·0	68·2
0·946	3·987	23·7	41·02	1·918	6·340	70·0	64·6
1·216	4·257	28·7	51·5	2·500	6·922	63·9	61·0
1·631	4·672	34·9	50·4	3·197	7·619	58·1	56·1
2·057	5·098	40·3	47·0	4·034	8·456	52·5	50·01
2·423	5·464	44·3	44·3	4·909	9·331	47·3	43·5
				5·614	10·036	44·1	44·02
				6·781	11·203	39·5	47·5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 25·0°  
2 » » » » 25·2

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·1°  
2 » » » » 42·0

Tabelle III.  
System *p*-Nitrophenol — Acetamid.

Menge <i>p</i> -Nitrophenol: 4·077 g				Menge Acetamid: 4·291 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	4·077	0·0	112·0	0·000	4·291	100·0	76·5
0·324	4·401	7·3	95·61	0·909	5·200	82·6	71·51
0·650	4·733	13·7	79·02	1·465	5·756	74·6	68·02
1·054	5·131	20·5	89·5	1·877	6·168	69·6	66·4
1·376	5·453	25·2	94·7	2·433	6·724	63·8	71·23
1·790	5·867	29·7	96·1	3·298	7·589	56·5	78·0
2·174	6·251	34·8	95·2	4·008	8·299	51·8	82·1
2·948	7·025	42·0	90·9				
3·844	7·921	48·6	85·5				
4·987	9·064	55·0	79·33				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation	77·2°	1 Sekundäre eutektische Krystallisation	66·3°
2	77·5	2	66·2
3	65·9	3	66·1

## 2. Die drei Systeme von Benzamid mit den drei isomeren Nitrophenolen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen IV bis VI niedergelegt und in den Fig. 4 bis 6 graphisch dargestellt.

Aus Fig. 4 sieht man, daß *o*-Nitrophenol mit Benzamid keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei  $41\cdot8^\circ$  und rund 5% Benzamid liefert.

Aus Fig. 5 sieht man, daß *p*-Nitrophenol mit Benzamid eine Verbindung liefert, deren Eutektikum mit *p*-Nitrophenol bei  $81\cdot6^\circ$  und 26% Benzamid und mit Benzamid bei  $90\cdot3^\circ$  und 64% Benzamid liegt. Was die Zusammensetzung der durch einen homogenen maximalen Schmelzpunkt bei  $972^\circ$  ausgezeichnete Verbindung anlangt, ist es klar, daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, indem der der Verbindung entsprechende Ast der Schmelzlinie durch ein Maximum bei 46·5 Gewichtsprozent Benzamid geht, welche Zusammensetzung der Schmelze der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entspricht.

Wie Fig. 6, die die Gleichgewichtsverhältnisse des Systems *m*-Nitrophenol—Benzamid darstellt, es zeigt, schneiden sich die Schmelzlinien von *m*-Nitrophenol und Benzamid nicht in einem einfachen Eutektikum, sondern münden in ein nahezu horizontales Stück der Schmelzlinie einer Verbindung beider Stoffe, die mit den eutektischen Horizontalen der Eutektika der Verbindung mit *m*-Nitrophenol, beziehungsweise Benzamid bei je  $38\cdot7^\circ$  zusammenfällt. Es liegt hier also ein drittes Beispiel des Falles vor, daß der einer Verbindung zugehörige Teil der Schmelzlinie infolge weitgehender Dissoziation im Schmelzfluß und gleichzeitig geringen Existenzbereiches nahezu horizontal verläuft, wie es zum erstenmal von R. Kremann<sup>1</sup> beim System *m*-Dinitrobenzol—Naphtalin, zum zweiten von R. Kremann und G. Grasser<sup>2</sup> beim System 1, 2, 4-Dinitrophenol- $\beta$ -Naphtylamin beobachtet wurde.

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, I. Mitt., 25, 1271 (1906).

<sup>2</sup> Monatsh. f. Chemie, VII. Mitt., 37, 723 (1916).





Tabelle VI.  
System *m*-Nitrophenol — Benzamid.

Menge <i>m</i> -Nitrophenol: 3·393 g				Menge Benzamid: 3·792 g			
Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	3·393	0·0	95·0	0·000	3·792	100·0	124·8
0·490	3·883	12·6	84·0	0·237	4·029	94·2	121·0
0·875	4·268	22·5	74·5	0·547	4·339	87·4	116·0
1·506	4·989	32·0	55·51	1·016	4·808	78·9	108·5
2·224	5·617	39·6	38·72	1·539	5·331	71·5	100·4
2·767	5·160	44·8	44·03	2·212	6·004	63·2	88·1
3·350	6·743	49·7	56·04	2·982	6·774	56·0	73·01
4·560	7·953	57·4	76·0				
5·750	9·143	63·0	88·0				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·7°

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·7°

2 » » » » » 38·7

3 » » » » » 38·7

4 » » » » » 38·7

Das Existenzbereich dieser Verbindung reicht vom Eutektikum mit *m*-Nitrophenol bei  $38.7^\circ$  und 37 Gewichtsprozent Benzamid bis zum Umwandlungspunkt der Verbindung und Benzamid bei  $38.7^\circ$  und 43% Benzamid.

Wir dürfen nämlich mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, indem die einer solchen Verbindung entsprechend zusammengesetzte Schmelze am nächsten zu liegen kommt dem Konzentrationsbereich, innerhalb dessen die Verbindung primär sich abscheidet.

### 3. Die Systeme von Acetamid und Salicylsäure, sowie von Benzamid und den drei isomeren Oxybenzoesäuren.

Tabelle VII gibt die Versuchsergebnisse mit dem System Salicylsäure—Acetamid wieder, die in Fig. 7 ihren graphischen Ausdruck finden. Wie man sieht, besteht das Zustandsdiagramm außer aus den stabilen Löslichkeitskurven von Salicylsäure *AB* und Acetamid *CD*, aus dem Ast *BC*, der im stabilen Gleichgewicht primärer Krystallisation einer Verbindung beider Stoffe entspricht.

Die Abscheidung der Verbindung unterliegt starken Verzögerungserscheinungen, was u. a. dadurch zum Ausdruck kommt, daß sich die stabilen Löslichkeitskurven *AB*, beziehungsweise *CD* der Komponenten ein beträchtliches Stück bis *B'*, beziehungsweise *C'* instabil verlängern lassen. Diese Kurven würden sich in einem instabilen, von uns nicht realisierten Eutektikum *E* bei zirka  $40^\circ$  und 41% Acetamid schneiden. In den instabilen Punkten bis *B'*, beziehungsweise *C'* entsprechenden Schmelzen, die primär Salicylsäure, beziehungsweise Acetamid ausgeschieden haben, tritt besonders bei starker Abkühlung Abscheidung der Verbindung (beziehungsweise Umwandlung der hier instabilen Krystallarten in dieselbe) unter starker Wärmeentwicklung ein. Nach vorsichtigem Aufschmelzen unter Rücklaß einiger Keime der Verbindung lassen sich dann die wahren maximalen Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig der Verbindung und Schmelze beobachten.

Aus den auf diesem Weg ermittelten Punkten baut sich die Kurve  $BC$ , die Schmelzlinie der Verbindung in Fig. 7 auf.

Diese Kurve ist einerseits begrenzt durch das Eutektikum  $C$  mit Acetamid bei  $52.2^\circ$  und  $52\%$  Acetamid, andererseits durch den Umwandlungspunkt  $B$  bei  $63^\circ$  und  $35\%$  Acetamid.

Während sich die eutektischen Haltzeiten und damit die eutektische Horizontale realisieren ließ, läßt sich die Umwandlungstemperatur ledig aus dem Schnittpunkt der Kurven  $AB$  und  $BC$  ableiten.

Denn die der Umwandlung bei  $63^\circ$  entsprechenden Haltpunkte ließen sich infolge der besonders auf der salicylsäurereichen Seite stark hervortretenden Verzögerungserscheinungen in der sekundären Abscheidung der Verbindung nicht beobachten.

Was die Zusammensetzung der Verbindung anlangt, liegt eine der Zusammensetzungen der Verbindung von 2 Acetamid und 1 Salicylsäure entsprechende Schmelze mit  $46\%$  Acetamid auf dem absteigenden Ast der Schmelzlinie  $BC$  der Verbindung. Die Verbindung kann also dieser Zusammensetzung nicht entsprechen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß es sich hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, der eine Zusammensetzung von  $30\%$  Acetamid entspricht, welche dem Umwandlungspunkt  $B$  sehr nahe zu liegen kommt. Der instabile Schmelzpunkt einer solchen Verbindung läge dann bei  $F$  in der natürlichen Verlängerung der Schmelzlinie  $BC$ .

Tabelle VIII gibt die Versuchsergebnisse mit dem System Benzamid—Salicylsäure wieder. Wie aus dem in Fig. 8 dargestellten Zustandsdiagramm zu ersehen ist, gibt auch Benzamid mit Salicylsäure eine äquimolekulare Verbindung, wie aus der Tatsache ersichtlich ist, daß die dieser Verbindung entsprechende Schmelzlinie bei der einer äquimolekularen Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze von  $53.3\%$  Salicylsäure, durch ein Maximum bei  $116^\circ$  läuft.

Die Schmelzlinie dieser Verbindung endet einerseits im Eutektikum mit Salicylsäure bei  $114.8^\circ$  und rund  $64\%$  Salicylsäure, andererseits im Umwandlungspunkt in eine nächst benzamidreichere Verbindung bei  $108.5$  und einen Gehalt von rund  $36.5\%$  Salicylsäure.



3 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·0°  
 4 » » » » » 51·9  
 5 » » » » » 51·0

Menge Salicylsäure: 6·734 g			
0·000	6·734	0·0	157·0
0·967	7·701	12·5	137·0
2·312	9·046	25·5	103·5
3·161	9·895	31·9	76·0
3·748	10·482	35·7	63·0
4·680	11·414	41·0	62·4
5·770	12·504	46·1	58·01
6·898	13·632	50·6	53·42
9·821	16·555	59·3	57·03

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·0°			
2 » »	» » »	» » »	52·2
3 » »	» » »	» » »	52·0

Tabelle VIII.  
System Benzamid—*o*-Oxybenzoesäure.

Menge Benzamid: 6·620 g				Menge <i>o</i> -Oxybenzoesäure: 3·874 g			
Zusatz von <i>o</i> -Oxybenzoesäure	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsproz. <i>o</i> -Oxybenzoesäure	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsproz. <i>o</i> -Oxybenzoesäure	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	6·620	0·0	124·8	0·000	3·874	100·0	157·0
0·408	7·028	5·8	121·0	0·324	4·198	92·3	151·0
0·745	7·365	10·1	117·3	0·702	4·636	83·5	143·2
1·112	7·732	14·3	114·6	1·210	5·084	76·2	135·0
1·721	8·341	20·6	109·0	1·864	5·738	67·5	121·2
4·369	10·989	39·7	111·0	2·259	6·133	63·2	115·0
5·112	11·732	43·5	113·5	3·545	7·419	52·2	115·9
6·171	12·791	48·2	115·0	4·473	8·347	46·4	114·8
7·560	14·180	53·3	116·0	5·313	9·187	42·2	112·4
9·230	15·850	58·2	115·7	7·677	11·551	33·9	108·31
11·237	17·857	64·4	114·5				

1 Sekundäre eutektische Kristallisation bei 105·6°



Tabelle IX.  
System Benzamid — *m*-Oxybenzoesäure.

Menge Benzamid: 6·004 g				Menge <i>m</i> -Oxybenzoesäure: 5·477 g			
Zusatz von <i>m</i> -Oxybenzoesäure	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsproz. <i>m</i> -Oxybenzoesäure	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsproz. <i>m</i> -Oxybenzoesäure	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	6·004	0·0	124·8	0·000	5·477	100·0	193·0
0·416	6·420	6·4	120·0	0·447	5·924	92·5	186·5
0·683	6·687	10·2	117·0	1·057	6·534	83·9	179·0
1·106	7·110	15·5	111·5	1·726	7·203	76·1	170·5
1·580	7·584	20·8	104·0	2·391	7·868	69·7	161·4
2·173	8·177	26·5	95·0	3·225	8·702	63·0	151·5
2·828	8·832	32·0	84·0	4·022	9·499	57·5	140·5
3·395	9·399	36·1	79·6	4·593	10·070	54·5	134·8
4·076	10·080	40·4	92·0	5·384	10·861	50·5	125·5
4·765	10·769	44·2	105·0	7·207	12·684	43·2	101·41
5·660	11·664	48·5	119·01				
6·759	12·763	52·9	131·0				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 81·2°

		Menge <i>m</i> -Oxybenzoesäure: 2.205 g					
8.070	14.074	57.3	140.2	3.317	5.522	39.0	86.51
9.126	15.130	60.3	145.4	3.694	5.805	37.3	80.5
				4.188	6.303	34.5	80.0 <sup>2</sup>
				4.885	7.090	31.1	85.8 <sup>3</sup>
				5.533	7.738	28.5	91.04

1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 81.4°						
2	»	»	»	»	»	»	»
3	»	»	»	»	»	»	»
4	»	»	»	»	»	»	»

1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 81.0°						
2	»	»	»	»	»	»	»
3	»	»	»	»	»	»	»
4	»	»	»	»	»	»	»

Tabelle X.  
System Benzamid --- *p*-Oxybenzoesäure.

Menge Benzamid: 6·050 g				Menge <i>p</i> -Oxybenzoesäure: 6·474 g			
Zusatz von <i>p</i> -Oxybenzoesäure	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsproz. <i>p</i> -Oxybenzoesäure	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsproz. <i>p</i> -Oxybenzoesäure	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	6·050	0·0	124·8	0·000	6·774	100·0	210
0·425	6·475	6·5	120·0	2·447	8·921	72·6	162
0·751	6·801	11·0	116·5	3·423	9·897	65·5	147
1·159	7·209	17·4	110·2	4·359	10·883	59·8	134
1·925	7·975	24·1	99·0	5·505	11·979	54·1	119
2·228	8·278	26·9	93·0	6·579	13·053	49·6	106·5
2·578	8·628	29·8	83·61				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·0°

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74·9°

Menge Benzamid: 4.508 g				
0.000	4.508	0.0		124.8
0.811	5.319	15.0		112.0
1.063	5.571	19.0		108.0
1.322	5.830	22.7		101.5
1.568	6.076	25.8		95.51
1.835	6.343	28.9		86.22
2.138	6.646	32.2		80.3
2.275	6.783	33.5		80.1
2.485	6.993	35.5		79.8
2.703	7.211	37.4		77.0 <sup>3</sup>
2.907	7.415	39.2		77.04
3.106	7.674	41.2		82.5
3.400	7.908	43.1		90.1 <sup>5</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79.8°				
2	»	»	»	79.8
3	»	»	»	74.5
4	»	»	»	74.0
5	»	»	»	74.3

Einer derartig zusammengesetzten Schmelze entspricht eine Zusammensetzung von 2 Benzamid und 1 Salicylsäure, so daß man diese Zusammensetzung für die zweite Verbindung annehmen kann, deren Schmelzpunkt also mit dem Umwandlungspunkt zusammenfällt.

Tabelle IX gibt die Versuchsergebnisse mit dem System Benzamid—*m*-Oxybenzoesäure wieder. Wie man aus dem in Fig. 9 dargestellten Zustandsdiagramm sieht, schneiden sich die beiden Schmelzlinien nicht in einem einfachen Eutektikum, sondern es schiebt sich zwischen die Schmelzlinien der beiden Komponenten, zwischen  $79.3^{\circ}$  und 35% *m*-Oxybenzoesäure, dem Eutektikum vom Benzamid mit einer Verbindung beider Komponenten, und  $81.4^{\circ}$  und 38% *m*-Oxybenzoesäure, dem Umwandlungspunkt von Oxybenzoesäure in die Verbindung ein besonderes Stück einer Schmelzlinie eines neuen Bodenkörpers ein.

Aus der natürlichen Verlängerung dieses stabilen Stückes geht mit einiger Sicherheit hervor, daß die Zusammensetzung dieser Verbindung der äquimolekularen entspricht, indem die hypothetische Verlängerung durch ein Maximum bei rund 53% *m*-Oxybenzoesäure läuft, eine Zusammensetzung der Schmelze, die der äquimolekularen Verbindung mit 53.3% Oxybenzoesäure entspricht.

Tabelle X gibt die Versuchsergebnisse im System Benzamid—*p*-Oxybenzoesäure wieder.

Das Zustandsdiagramm in Fig. 10 zeigt, daß außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten, von denen die Schmelzlinie der *p*-Oxybenzoesäure wegen Zersetzung derselben bei höherer Temperatur erst unterhalb von Temperaturen von zirka  $160^{\circ}$  an aufgenommen wurde, ein einem neuen Bodenkörper entsprechender Ast des Schmelzdiagramms vorliegt, und zwar im Konzentrationsbereich von 30 bis 39% *p*-Oxybenzoesäure.

Weder die Verbindung

1 Mol. *p*-Oxybenzoesäure : 1 Mol. Benzamid mit 53.3% Oxybenzoesäure

noch die Verbindung

1 Mol. *p*-Oxybenzoesäure : 2 Mol. Benzamid mit 36.4% Oxybenzoesäure

sind hier möglich, weil einer Schmelze der Zusammensetzung der ersteren primäre Abscheidung von *p*-Oxybenzoesäure entspricht, die keinen anderen Haltpunkt sekundärer Krystallisation als den der eutektischen aufweist, eine Schmelze der Zusammensetzung letzterer bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung zu liegen kommt. Für die Zusammensetzung des neuen Bodenkörpers kommt demnach nur eine noch benzamidreichere Verbindung in Frage. Wenn man die relativ einfachst zusammengesetzte Verbindung heranzieht, so ist dies die Verbindung

1 Mol. *p*-Oxybenzoesäure : 3 Mol. Benzamid,

der eine Zusammensetzung von 28·6 Gewichtsprozent *p*-Oxybenzoesäure entspricht.

Eine derart zusammengesetzte Schmelze liegt denn auch in der Tat sehr nahe dem Umwandlungspunkt *C* bei 79·8° und 30 Gewichtsprozent *p*-Oxybenzoesäure und ist es also sehr wahrscheinlich, daß dem neuen Bodenkörper eine nicht homogen, sondern unter Zerfall in Benzamid und Schmelze schmelzende Verbindung dieser Zusammensetzung entspricht.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit *p*-Oxybenzoesäure liegt bei 74·9° und 39 Gewichtsprozent *p*-Oxybenzoesäure.

#### 4. Die Systeme von Acetamid und den drei isomeren Dioxybenzolen.

Tabelle XI gibt die Versuchsergebnisse mit dem System Acetamid—Hydrochinon wieder. Das Zustandsdiagramm Fig. 11 zeigt, daß hier neben den Schmelzlinien der beiden Komponenten ein einem neuen Bodenkörper entsprechender Ast vorliegt, der bis zu einem Maximum bei 101° und rund 35% Acetamid ansteigt. Dieses Maximum entspricht nach seiner Lage einer äquimolekularen Verbindung von Hydrochinon und Acetamid, für die sich ein Gehalt von 34·9% Acetamid berechnet.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Hydrochinon liegt ganz nahe dem Schmelzpunkt der Verbindung, und zwar bei

33·5% Acetamid und nahe 101°, wie sich aus dem Schnittpunkt der Schmelzlinie von Hydrochinon und der Verbindung ableiten läßt.

Die experimentell bestimmten eutektischen Haltpunkte liegen um ungefähr 1° zu tief, infolge Verzögerungserscheinungen bei der Krystallisation des Eutektikums. Das Eutektikum der Verbindung mit Acetamid liegt bei 73% Acetamid und 60·3°.

Tabelle XII gibt die Versuchsergebnisse mit dem System Resorcin—Acetamid wieder, die in Fig. 12 graphisch dargestellt sind.

Wie man sieht, lassen sich hier nur die Schmelzlinien der reinen Komponenten *AB* und *CD* realisieren, jedoch nicht bis zu einem einfachen Eutektikum. Im Konzentrationsbereich von 30 bis 52 Gewichtsprozent Acetamid ließ sich trotz starker Unterkühlung und Impfen mit den Keimen der beiden Komponenten keine Krystallisation erzielen.

Aus dieser Tatsache möchten wir den Schluß ziehen, daß im besagten Konzentrationsbereich eine Verbindung beider Komponenten als Bodenkörper im stabilen Gleichgewicht vorliegt, der aber bei seiner Abscheidung im festen Zustand starken Verzögerungserscheinungen unterliegt und mangels an Keimen nicht zur Abscheidung gelangt. Auch Impfen mit Keimen einer ähnlich zusammengesetzten Verbindung blieb erfolglos.

Diese äußerst geringe Neigung der Abscheidung im festen Zustand aus dem Schmelzfluß scheint eine Eigenart der Verbindungen des Resorcins zu sein, die meist besonders stark zu Unterkühlung neigen, oder infolgedessen manchmal gar nicht zur Abscheidung kommen, wie es z. B., außer im vorliegenden Fall, R. Kremann und Rodinis<sup>1</sup> beim System Anilin—Resorcin beobachtet haben.

---

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, 27, 125 (1906).

Tabelle XI.  
System Acetamid — *p*-Dioxybenzol.

Menge Hydrochinon: 6·199 g				Menge Acetamid: 6·135 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprocente Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprocente Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	6·199	0·0	169	0·000	6·135	100·0	76·5
0·429	6·628	6·4	161·2	0·681	6·816	90·1	72·0
1·043	7·242	14·4	148·0	1·202	7·337	83·7	68·5
1·709	7·908	21·6	133·0	1·607	7·742	79·3	65·0
2·590	8·789	29·4	113·0 <sup>1</sup>	2·168	8·303	73·9	61·0 <sup>1</sup>
2·926	9·125	32·0	105·0	2·560	8·695	70·6	64·0 <sup>2</sup>
3·089	9·288	33·2	102·0 <sup>2</sup>	3·152	9·287	66·2	74·0 <sup>3</sup>
3·196	9·395	34·0	101·0	3·806	9·941	61·7	81·0 <sup>4</sup>
3·835	10·034	38·2	101·0	5·045	11·180	54·9	91·0
5·316	11·515	46·1	98·0	7·261	13·396	45·8	98·0
				9·283	15·418	39·8	100·5
				11·904	18·039	34·1	101·2

1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100·2°	1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 60·0°
2	»	2	»
3	»	3	»
4	»	4	»

Tabelle XII.  
System Acetamid—*m*-Dioxybenzol.

Menge Resorcin: 6·126 g				Menge Acetamid: 6·155 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	6·126	0·0	108·5	0·000	6·155	100·0	76·5
0·410	6·536	6·2	100·0	0·088	6·243	98·6	75·8
0·891	7·017	12·6	87·5	0·269	6·424	95·9	74·5
1·380	7·506	18·3	78·5	0·553	6·708	91·8	72·5
2·151	8·277	25·9	47·0 <sup>1</sup>	1·004	7·159	86·0	69·0
2·705	8·831	30·6	32·0 <sup>2</sup>	1·395	7·550	82·0	65·5
4·240	10·366	40·9	— <sup>3</sup>	1·808	7·963	77·3	61·0
6·443	12·560	51·6	— <sup>4</sup>	2·358	8·515	72·9	55·0
				3·161	9·316	66·5	42·5
				4·014	10·169	61·2	31·0
				4·825	10·980	56·6	20·2 <sup>1</sup>
				5·360	11·515	54·0	14·2 <sup>2</sup>
				5·801	11·956	51·8	9·0 <sup>3</sup>
				6·646	12·801	48·4	— <sup>4</sup>

<sup>1</sup> E.-P. in Eis-Kochsalzmischung — 10° C., Ansteigen des Thermometers bis 37°, durch Impfen E.-P. 47·0°,  
<sup>2</sup> Nach 2 Stunden Erstarren in Eis-NaCl, Ansteigen auf 24°, durch Impfen E.-P. bei 32° gefunden.  
<sup>3</sup> und <sup>4</sup> Nach 48 Stunden in Eis-NaCl kein Erstarren, trotz Impfen mit Kristallen der beiden Komponenten, sowie Kristallen, die sich primär aus der Mischung mit 30·6% Acetamid abschieden.  
<sup>1</sup> Erstarrt in Eis-NaCl bei —2°, Ansteigen bis 18°  
<sup>2</sup> » » » » —10°, » 12°  
<sup>3</sup> » » » » nach 3 Stunden  
<sup>4</sup> Nach 48 Stunden in Eis-NaCl trotz Impfen mit Kristallen beider Komponenten kein Erstarren.

Die ganz eigenartigen Versuchsergebnisse im System Acetamid—Brenzkatechin gibt die Tabelle XIII und das Zustandsdiagramm in Fig. 13 wieder.

Wir haben hier zwei Serien von Versuchen zu unterscheiden. Die der ersten Serie sind mit  $\cdot$ , die der anderen mit  $+$  eingetragen.

Die Versuche der ersten Serie geben bereits das vollständige Zustandsdiagramm, aus welchem hervorgeht, daß Acetamid und Brenzkatechin eine homogene, bei  $37\cdot5^\circ$  schmelzende Verbindung liefern. Das Maximum des dieser Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie liegt bei einer der Verbindung 2 Acetamid und 1 Brenzkatechin entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze und bei  $51\cdot7$  Gewichtsprozent Acetamid. Das Eutektikum der Verbindung mit Brenzkatechin liegt bei  $17\cdot6^\circ$  und  $34\cdot0\%$  Acetamid, das Eutektikum mit Acetamid bei  $34\cdot7^\circ$  (max.) und  $57\cdot5\%$  Acetamid.

Zu bemerken wäre noch, daß die Abscheidung der Verbindung im festen Zustand erst nach stärkerem Unterkühlen bis gegen  $-10^\circ$  erfolgt. Die wahren maximalen Gleichgewichtstemperaturen, wie sie der Konstruktion des Zustandsdiagrammes zugrunde gelegt sind, wurden dann durch nochmalige Bestimmung unter Verwendung von im Schmelzrohr zurückgelassenen Keimen erhalten. Diese Verhältnisse gelten im übrigen auch für die Punkte der zweiten Serie ( $+$ ), sofern sie in das Konzentrationsbereich der primären Abscheidung der Verbindung fallen. Was die Versuche der zweiten Serie anlangt, so haben sie die folgende Vorgeschichte:

$5\cdot338$  g Acetamid vom normalen Erstarrungspunkt  $76\cdot5^\circ$  waren nach dem ersten Zusatz von Brenzkatechin zufällig auf ungefähr  $180^\circ$  überhitzt worden. Die mit dieser Mischung nun unter stufenweisem weiteren Zusatz von Brenzkatechin bestimmten Punkte  $+$  ergaben eine Schmelzlinie  $A'B'$  von Acetamid, die in ihrer Gänze um zirka 10 bis  $12^\circ$  unterhalb der aus den Punkten der ersten Serie ( $\cdot$ ) ermittelten Schmelzlinie von Acetamid  $AB$  lag.





Unsere erste Vermutung war nun, daß das Acetamid bei diesem Versuch eine weitgehende Zersetzung erlitten habe und durch die hierdurch vermehrte totale Molekülzahl die primäre Erstarrungstemperatur stark herabgedrückt wurde. Dieser Auffassung stehen jedoch folgende Beobachtungen gegenüber:

Sobald sich primär oder auch sekundär aus der Schmelze nicht Acetamid sondern die Verbindung abscheidet, fallen die Punkte mit der identischen Mischung in die Kurve  $CB$ , wie sie auf Grund der Punkte der ersten Serie abgeleitet wurde, beziehungsweise in die dem Eutektikum  $B$  entsprechende eutektische Horizontale und nicht etwa in eine zweite, tiefer gelegene Kurve, die die natürliche Fortsetzung der Kurve  $B'A'$  wäre. Dies müßte nämlich der Fall sein, wenn die Lage der Schmelzlinie  $A'B'$  gegenüber  $AB$  durch Vermehrung der totalen Molekülzahl bedingt wäre, indem sich dieser Umstand auch bei Abscheidung der Verbindung gleichsinnig bemerkbar machen müßte, da ja die identische Schmelze auch zu diesen weiteren Versuchen Verwendung fand. Wir müßten vielmehr schließen, daß bei der Überhitzung das Acetamid in einer zweiten tiefer schmelzenden Form II sich abscheidet, die in der Schmelze mit der Form I in einem Gleichgewichtszustand sich befindet.

Zur Bildung der Verbindung mit Brenzkatechin ist vornehmlich Form I befähigt, so daß die Verbindung aus Brenzkatechin und Acetamid in Form I besteht. Scheidet sich also primär oder sekundär aus der Schmelze die Verbindung ab, erfolgt infolge Gleichgewichtsstörung eine totale Umwandlung der Form II in die Form I.

Die natürliche Folge ist dann, daß unter diesen Umständen die primäre und sekundäre Gleichgewichtstemperatur identisch werden, unabhängig davon, ob die Ausgangsschmelze primär Acetamid der normalen Form I (Serie  $\cdot$ ) oder in der Form II (Serie  $+$ ) abgeschieden hat.

Eine weitere Stütze für diese Ansicht sehen wir darin, daß es uns gelang, reines Acetamid durch Überhitzung in einer Form zu erhalten, die tiefer schmilzt, und zwar bei  $66.5^\circ$ , eine Temperatur, die, wie aus Fig. 13 ersichtlich, dem

natürlichen Endpunkt  $A''$  der Schmelzlinie  $A'B'$  von Acetamid in der hypothetischen Form II entspricht. Dieser Schmelzpunkt konnte dann nach wiederholtem Aufschmelzen in kurzen Intervallen an ein und derselben Schmelze realisiert werden. Als aber diese Schmelze im erstarrten Zustande ungefähr 3 Wochen bei Zimmertemperatur gelegen hatte, ergab sich bei neuerlichem Bestimmen der Erstarrungspunkt von  $76\cdot5^\circ$ , ein Beweis, daß auch hier von einer Zersetzung des Acetamids nicht die Rede sein konnte, sondern lediglich Rückverwandlung in Form I eingetreten war.

## 5. Die Systeme von Benzamid mit den drei isomeren Dioxybenzolen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen drei genannten Systemen geben die Tabellen XIV bis XVI wieder, die in den Fig. 14 bis 16 ihre graphische Wiedergabe finden. Aus der graphischen Darstellung in Fig. 14 sieht man, daß Benzamid und Hydrochinon eine bei  $103\cdot8$  bis  $103\cdot9^\circ$  homogen schmelzende Verbindung liefern.

Die Verbindung entspricht der Zusammensetzung:

2 Mol. Benzamid und 1 Mol. Hydrochinon,

indem bei einer dieser Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze, das ist bei  $68\cdot7\%$  Benzamid, der der Verbindung entsprechende Teil der Schmelzlinie durch ein Maximum geht.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Hydrochinon liegt bei  $100\cdot0^\circ$  und  $56\%$  Benzamid, das der Verbindung mit Benzamid bei  $101\cdot1^\circ$  und  $77\%$  Benzamid.

Fig. 15 zeigt, daß auch Resorcin und Benzamid eine Verbindung liefern, und zwar vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von  $88\cdot1$  bis  $88\cdot2^\circ$ .

Das Maximum entspricht jedoch der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung, für welche sich ein Gehalt von  $52\cdot3\%$  Benzamid berechnet.

Das Eutektikum der Verbindung mit Resorcin liegt bei  $76\cdot2^\circ$  und  $32\cdot5\%$  Benzamid, das Eutektikum mit Benzamid bei  $80\cdot5^\circ$  max. und bei 66 Gewichtsprozent Benzamid.

Tabelle XIV.  
System Benzamid—*p*-Dioxybenzol.

Menge Hydrochinon: 6·450 g				Menge Benzamid: 6·120 g			
Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	6·450	0·0	169·0	0·000	6·120	100·0	124·8
0·993	7·443	13·3	161·0	0·540	6·660	91·9	118·0
2·125	8·575	24·8	152·0	0·897	7·017	87·3	113·0
2·885	9·285	30·5	145·0	1·389	7·459	82·1	107·0
3·502	9·952	35·1	139·0	1·744	7·864	77·7	101·8
4·070	10·520	38·7	134·2	2·520	8·640	70·9	103·5
4·742	11·192	42·3	128·0	2·939	9·059	67·6	103·8
5·404	11·854	45·6	122·2	3·390	9·510	64·4	103·0
6·187	12·637	48·9	115·2				
6·859	13·309	51·5	108·5				
7·465	13·915	53·6	103·5				
8·206	14·656	55·9	100·3				
9·202	15·652	58·8	101·0				
10·700	17·150	62·3	102·0				
12·008	18·458	65·0	103·2				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·1°

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100·0°

2 » » » 100·0

3 » » » 100·0



Tabelle XVI.  
System Benzamid—*o*-Dioxybenzol.

Menge Brenzkatechin: 4·136 g				Menge Benzamid: 6·147 g			
Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	4·136	0·0	102·8	0·000	6·147	100·0	124·8
0·250	4·386	5·7	99·4	0·194	6·341	97·0	122·8
0·686	4·822	14·6	93·2	0·640	6·787	90·6	117·5
1·009	5·145	19·6	87·5	1·042	7·189	85·5	112·2
1·581	5·717	27·6	77·0	1·404	7·551	81·4	107·6
2·141	6·277	34·1	67·0	2·194	8·341	73·7	96·0
2·777	6·913	40·1	55·2	2·691	8·838	69·6	88·5
3·472	7·608	45·6	45·41	3·375	9·522	64·6	78·01
4·035	8·171	49·3	38·02	4·170	10·317	59·6	68·0
4·925	9·061	54·3	50·1	4·761	10·908	56·4	58·0
5·634	10·070	58·9	66·03	5·506	11·653	52·8	47·0
6·432	10·568	60·8	71·0				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°

2 Primäre Krystallisation des Eutektikums.

3 Sekundäre Krystallisation des Eutektikums bei 37·6°

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·8°

Aus Fig. 16 geht hervor, daß Brenzkatechin und Benzamid keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum, und zwar bei  $38\cdot0^\circ$  und  $49\cdot5\%$  Benzamid liefern.

## 6. Die Systeme von Acetamid und Benzamid mit $\beta$ -, beziehungsweise $\alpha$ -Naphtol.

Aus den in den Tabellen XVII bis XX wiedergegebenen und in den Fig. 17 bis 20 dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß Acetamid nur mit  $\beta$ -Naphtol eine Verbindung liefert, während dieses weder von Acetamid mit  $\alpha$ -Naphtol noch von Benzamid mit beiden Naphtolen der Fall ist.

Die homogen bei  $63^\circ$  schmelzende Verbindung von Acetamid und  $\beta$ -Naphtol ist eine äquimolekulare, indem bei einer solchen entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze, das ist bei  $32\cdot4\%$  die Schmelzlinie der Verbindung ihr Maximum durchläuft.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit  $\beta$ -Naphtol liegt bei  $61\cdot4^\circ$  und 25 Gewichtsprozent Acetamid, das Eutektikum mit Acetamid liegt bei  $53\cdot3^\circ$  und  $52\%$  Acetamid.

Das Eutektikum des Systems Acetamid— $\alpha$ -Naphtol (siehe Fig. 18) liegt bei  $9\cdot4^\circ$  und 33 Gewichtsprozent Acetamid.

Das Eutektikum von Benzamid mit  $\beta$ -Naphtol liegt bei  $54\cdot3^\circ$  und rund  $40\%$  Benzamid, das mit  $\alpha$ -Naphtol bei  $38\cdot3^\circ$  und  $41\%$  Benzamid.



Tabelle XVIII.  
System  $\alpha$ -Naphthol—Acetamid.

Menge $\alpha$ -Naphthol: 2·595 g				Menge Acetamid: 3·879 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Acetamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	2·595	0·0	92·0	0·000	3·879	100·0	76·5
0·376	2·971	12·6	68·5	0·560	4·439	87·4	73·0
0·821	3·416	23·5	40·01	0·734	4·613	84·2	72·0
1·240	3·833	32·3	12·02	1·089	4·968	78·1	70·0
1·584	4·189	37·8	29·83	1·500	5·379	72·1	67·5
1·982	4·577	43·4	42·1	2·261	6·140	63·1	62·0
2·655	5·250	50·5	51·1	3·032	6·911	56·2	56·4
3·220	5·815	55·5	56·0				

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 9·2°  
 2 » » » » 9·4  
 3 » » » » 9·0

Tabelle XIX.  
System  $\beta$ -Naphthol—Benzamid.

Menge $\beta$ -Naphthol: 3·428 g				Menge Benzamid: 2·222 g			
Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig	Zusatz von $\beta$ -Naphthol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozent Benzamid	Gleichgewichtstemperatur fest—flüssig
0·000	3·428	0·0	122·0	0·000	2·222	100·0	124·8
0·325	3·753	8·7	112·0	0·269	2·491	89·2	118·0
0·628	4·056	15·5	103·0	0·528	2·750	80·6	112·0
0·751	4·179	18·0	99·5 <sup>1</sup>	0·916	3·138	70·6	103·0
1·109	4·537	24·5	89·0 <sup>2</sup>	1·270	3·492	63·6	95·0
1·683	5·111	33·0	72·1 <sup>3</sup>	1·776	3·998	55·6	83·81
2·428	5·856	41·5	57·5 <sup>4</sup>	2·556	4·778	46·6	68·0 <sup>2</sup>
				3·411	5·633	39·5	55·3 <sup>5</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54·3°	1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54·1°
2 » » » » 54·2	2 » » » » 54·0
3 » » » » 54·0	3 » » » » 54·2
4 » » » » 54·0	4 » » » » 54·2

