

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XIII. Mitteilung

Die Lösungsgleichgewichte der drei isomeren
Phenylendiamine mit Phenolen, beziehungsweise
Dinitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Wolfgang Strohschneider

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

(Mit 31 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1918)

In Anlehnung an die Beobachtung, daß einwertige Phenole mit einwertigen Amidien äquimolekulare Verbindungen liefern,¹ haben R. Kremann und B. Petritschek in der XI. Mitteilung u. a. die Gleichgewichtsverhältnisse von Phenol und den drei isomeren Phenylendiaminen untersucht. Da wir auf Grund der bisherigen Beobachtungen an der Gruppe $-OH$ und der Gruppe $-NH_2$ je ein gelockertes Valenzelektron vermuten dürfen, war, ebenso wie der äquimolekulare Verbindungstypus bei einwertigen Phenolen und einwertigen Aminen das Normale ist, zu erwarten, daß normalerweise je 1 Molekül Phenylendiamin je 2 Moleküle von Phenol zu binden vermag, falls nicht durch sekundäre Umstände (sterische Behinderung etc.) die Totalaffinität der Komponenten eine Änderung erfährt.

¹ R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, 27, 91 (1906), und Philip, Journ. Chem. Soc., 83, 822 (1903).

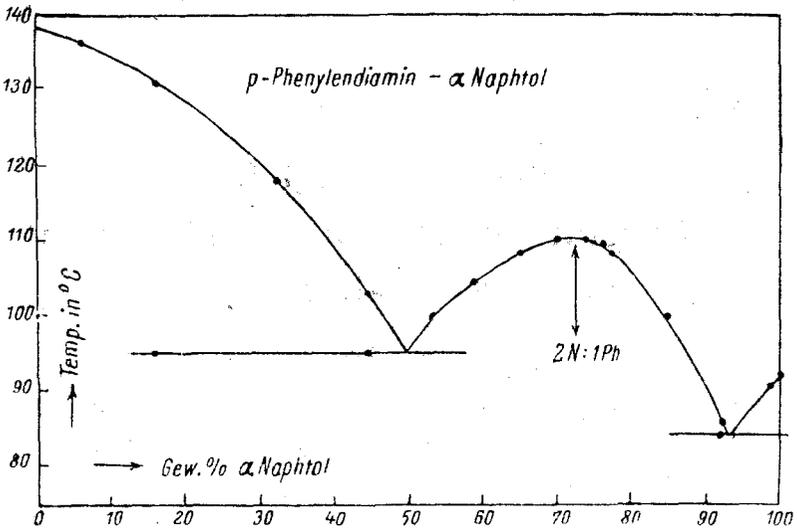


Fig. 1.

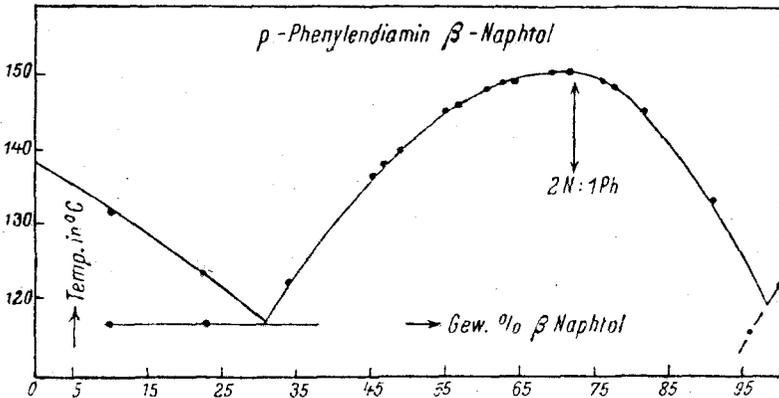


Fig. 2.

In der Tat zeigt denn auch nur die Verbindung von *p*-Phenylendiamin mit Phenol die normalmäßig zu erwartende Zusammensetzung

1 Mol *p*-Phenylendiamin— 2 Mol Phenol,

während von *m*-Phenylendiamin erst 2 Moleküle *m*-Phenylendiamin 3 Mol Phenol zu binden vermögen, während das

o-Phenylendiamin mit Phenol neben einer äquimolekularen eine Verbindung von 4 Mol Phenol mit 1 Mol Diamin zu binden vermag.

Die genannten Autoren haben auf Grund dieser Tatsachen auf eine in der Reihe *p-m-o*- verminderte Totalaffinität der drei isomeren Phenylendiamine zu Phenol geschlossen. Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, das Verhalten der drei

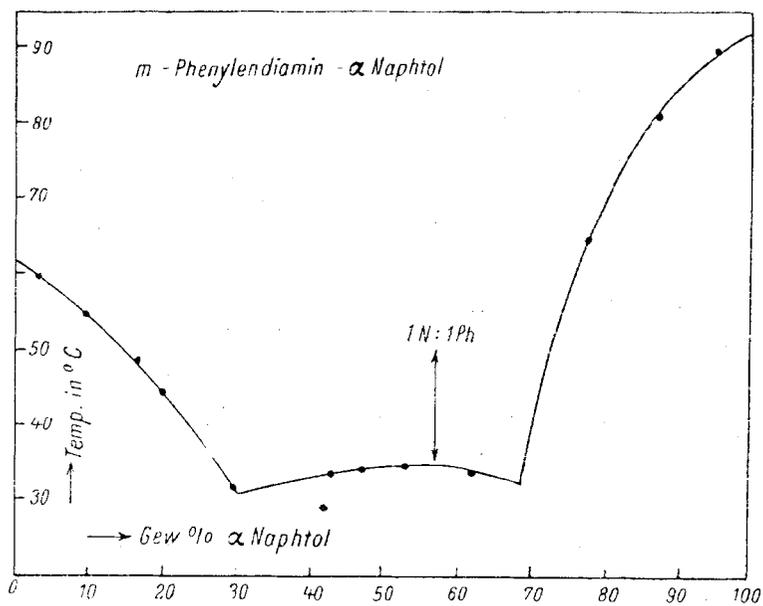


Fig. 3.

isomeren Phenylendiamine zu anderen Phenolen, so den beiden isomeren Naphtolen, den drei isomeren Dioxybenzolen, sowie zu den drei isomeren Dinitrobenzolen durch Aufnahme der entsprechenden Zustandsdiagramme festzustellen.

Das Verhalten der Phenylendiamine gegenüber β - und α -Naphtol schien uns im besonderen im Hinblick auf die von R. Kremann und A. Auer¹ aus dem Verhalten der beiden Naphtole Säureamiden gegenüber erschlossene Tatsache interessant, daß α -Naphtol *cet. par.* eine viel geringere Neigung zeigt, mit Säureamiden zu Verbindungen zusammenzutreten als das β -Naphtol.

¹ Siehe XII. Mitteilung.

Für die hier in Betracht kommenden sechs binären Systeme kommt die in der Reihe $p \rightarrow m \rightarrow o$ -Phenylendiamin einerseits, $\beta \rightarrow \alpha$ -Naphtol andererseits abnehmende Einzelaffinität der Komponenten in Betracht.

Aus den in Fig. 1 bis 6 dargestellten Zustandsschaubildern geht denn auch im Einklang mit obigen Grundsätzen folgendes hervor:

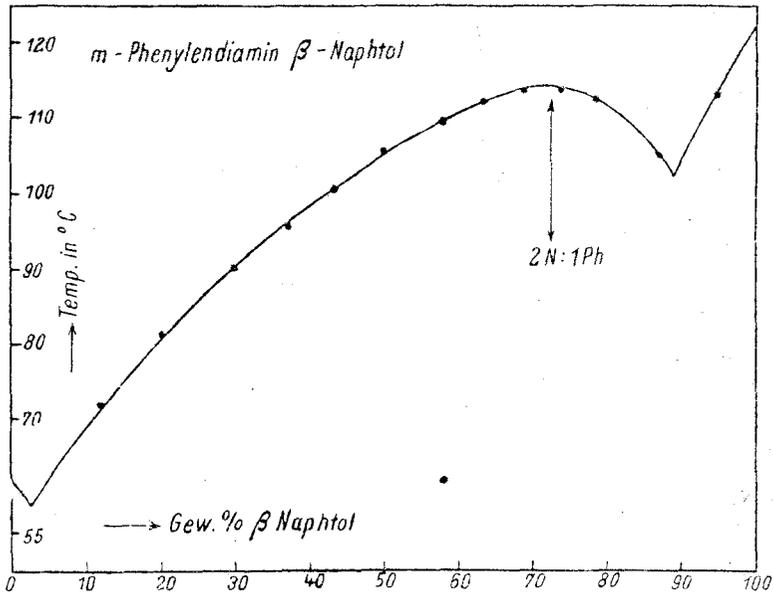
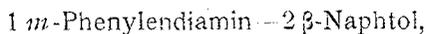


Fig. 4.

I. Das mit den kräftigsten Affinitäten ausgestattete p -Phenylendiamin gibt sowohl mit dem β -, als dem »schwächeren«¹ α -Naphtol je eine Verbindung vom normalen Typus, in der auf 1 p -Phenylendiamin 2 Moleküle Naphtol kommen.

II. Das weniger affine m -Phenylendiamin gibt nur mit kräftigeren β -Naphtol die normal zusammengesetzte Verbindung

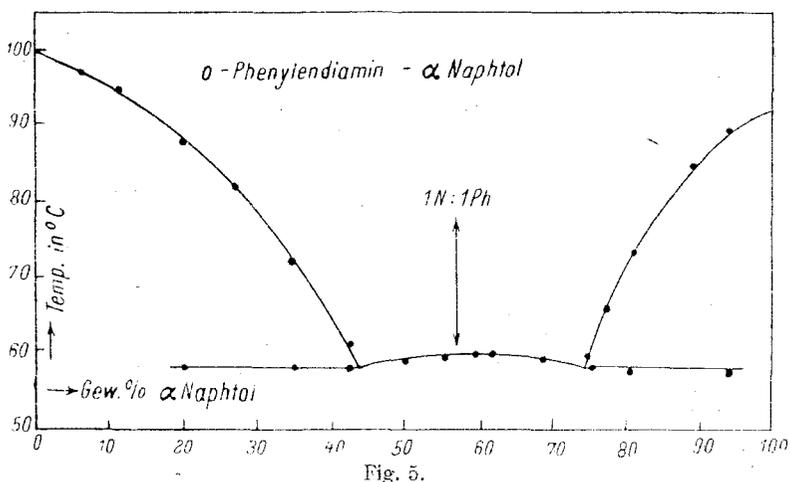


während es von dem »schwächeren« α -Naphtol infolge geringer Totalaffinität der Komponenten nur 1 Mol aufzunehmen vermag.

¹ Schwächer in bezug auf die Neigung zur Bildung von Verbindungen.

III. Das am schwächsten affine *o*-Phenylendiamin vermag sowohl vom β - als vom α -Naphthol nur mehr je 1 Mol aufzunehmen. Insofern zeigt sich aber auch hier der Unterschied die Einzelaffinitäten der beiden Naphthole, indem die Verbindung des α -Naphthols eine weitaus größere Abflachung des Maximums der Schmelzlinie, also größere Dissoziation im Schmelzfluß aufweist als die entsprechende Verbindung des β -Naphthols.

Diese neuerliche Bestätigung des verschiedenen Verhaltens der beiden isomeren Naphthole in bezug auf ihre Verbindungs-



fähigkeit ließ es uns interessant erscheinen, ihr Verhalten gegenüber den beiden isomeren Naphtylaminen zu untersuchen.

Denn auf Grund der in der VII. Mitteilung mitgeteilten Versuche von R. Kremann und G. Grasser¹ ergibt sich, daß auch die beiden Naphtylamine sich in bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit verschieden verhalten, jedoch nimmt hier die Einzelaffinität in umgekehrter Reihenfolge ab, also in der Reihe α -Naphtylamin \rightarrow β -Naphtylamin.

In den vier Systemen der beiden Naphthole und der beiden Naphtylamine wird also von vornherein im System β -Naphthol— α -Naphtylamin die größte, im System α -Naphthol— β -Naphtylamin

¹ Monatsh. f. Chemie, 37, 723 (1916).

die geringste Totalaffinität der Komponenten zu erwarten sein, während die beiden anderen Systeme

α -Naphthol— α -Naphthylamin,

β -Naphthol— β -Naphthylamin

in der Mitte stehen.

Diese rein auf Grund früherer Beobachtung fußenden theoretischen Überlegungen haben die in den Fig. 7 bis 10 dargestellten Zustandsdiagramme geradezu verblüffend bestätigt.

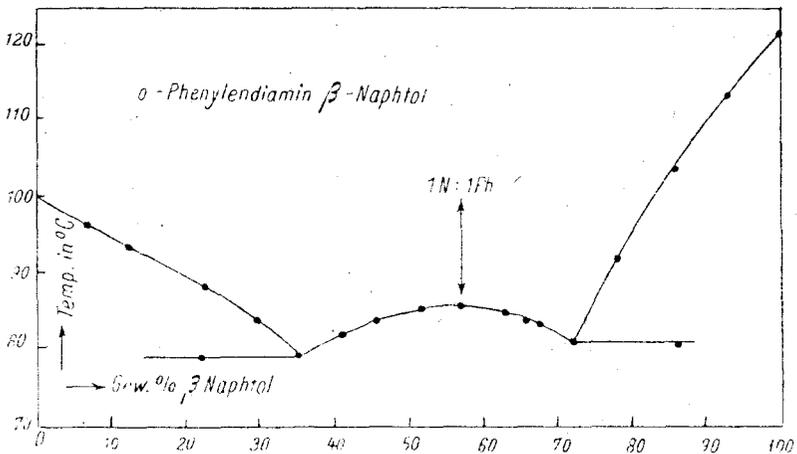


Fig. 6.

Das mit der kräftigsten Totalaffinität ausgestattete System β -Naphthol— α -Naphthylamin, siehe Fig. 9, gibt eine Verbindung und zwar bestehend aus

2 Mol β -Naphthol und 3 Mol α -Naphthylamin,

die in ihrer Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung ziemlich nahe kommt, während in dem System α -Naphthol— β -Naphthylamin, in dem die geringste Totalaffinität der Komponenten vorausgesetzt wurde, wie Fig. 10 es zeigt, es nicht zur Abscheidung irgend einer Verbindung im festen Zustande kommt.

In den Systemen β -Naphthol— β -Naphthylamin und α -Naphthol— α -Naphthylamin liegen gleichfalls Verbindungen vor, die, wie

aus den Fig. 7 und 8 hervorgeht, sich von der in dem mit der kräftigsten Totalaffinität ausgestatteten System α -Naphtylamin— β -Naphtol vorliegenden Verbindung dadurch unterscheiden, daß sie in ihrer Zusammensetzung vom äquimolekularen Verhältnis der Komponenten weit mehr abweichen, und zwar überwiegt in diesen beiden Verbindungen stets die

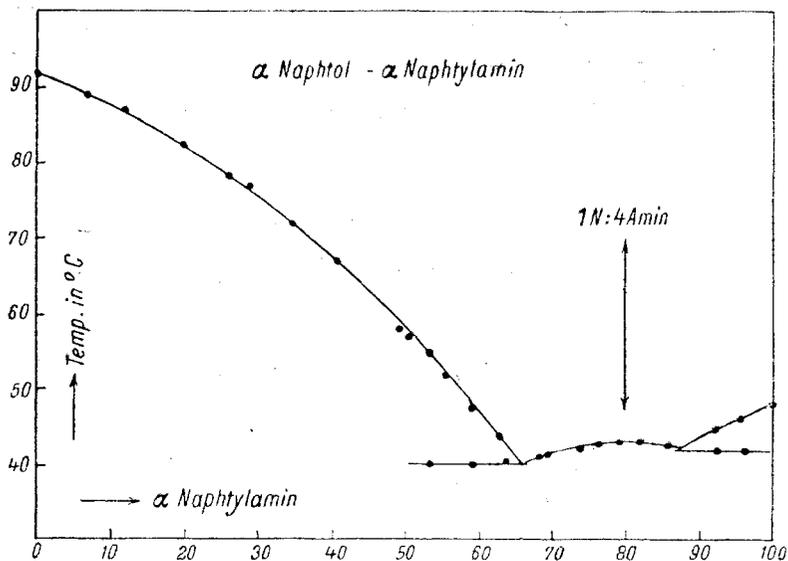
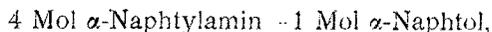
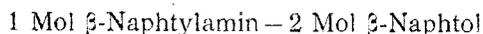


Fig. 7.

Molekülzahl der mit kräftiger Affinität ausgestatteten Einzelkomponente, indem hier die Verbindungen



beziehungsweise



vorliegen.

Da nach Philip¹ α -Naphtol mit *p*-Toluidin eine äquimolekulare Verbindung liefert, ist es nicht wunderlich, daß auch β -Naphtol mit *p*-Toluidin eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnis der Komponenten liefert, wie Fig. 11 es zeigt.

¹ Journ. Chem. Soc., 83, 814 (1903).

Die aus vorstehenden Untersuchungen und den oben erwähnten Versuchen von R. Kremann und A. Auer sich er-

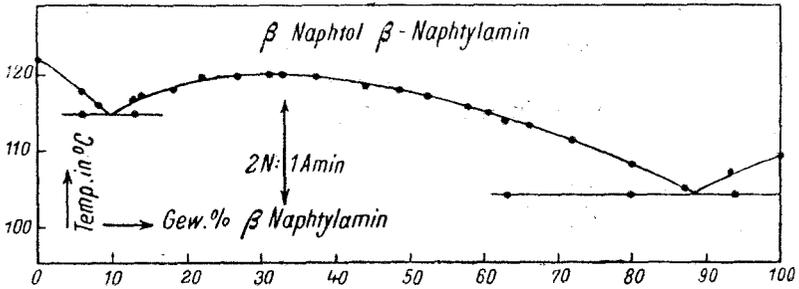


Fig. 8.

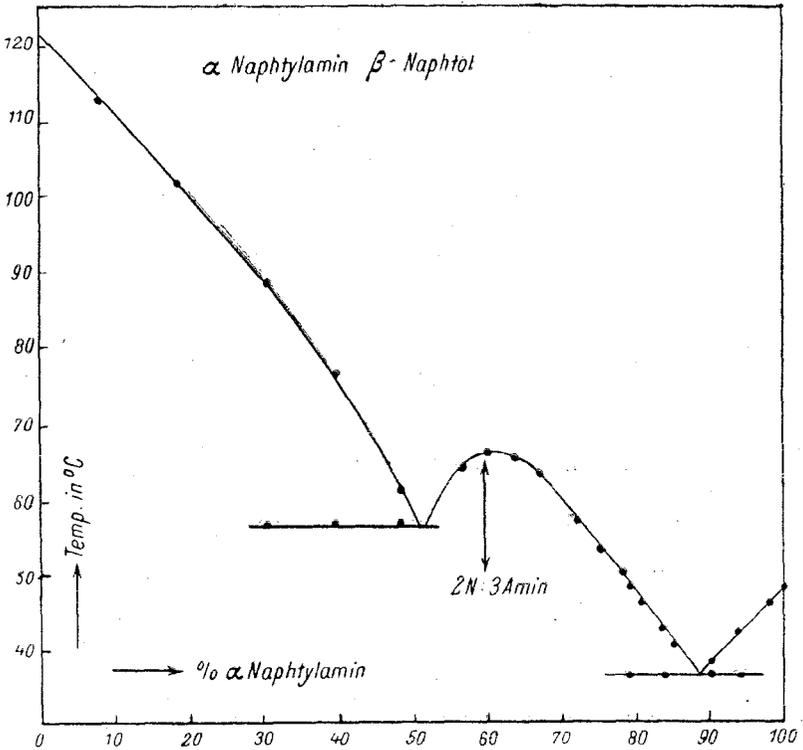


Fig. 9.

gebende Tatsache, daß β -Naphthol Aminen, beziehungsweise Säureamiden gegenüber eine weitaus größere Neigung zur Bildung von Verbindungen hat — ein Unterschied, den die

beiden Naphtole vielleicht auch in ihre Derivate hinübernehmen
 steht möglicherweise im Zusammenhang mit der Tatsache, daß in der Therapie fast ausschließlich β -Naphtol und seine Derivate¹ Verwendung finden, während als einziges α -Naphtol-derivat Alphol (α -Naphtolsalicylsäureester) versucht wurde und E. Frey (Marburg)² α -Naphtol als »giftiger« bezeichnet als β -Naphtol.³

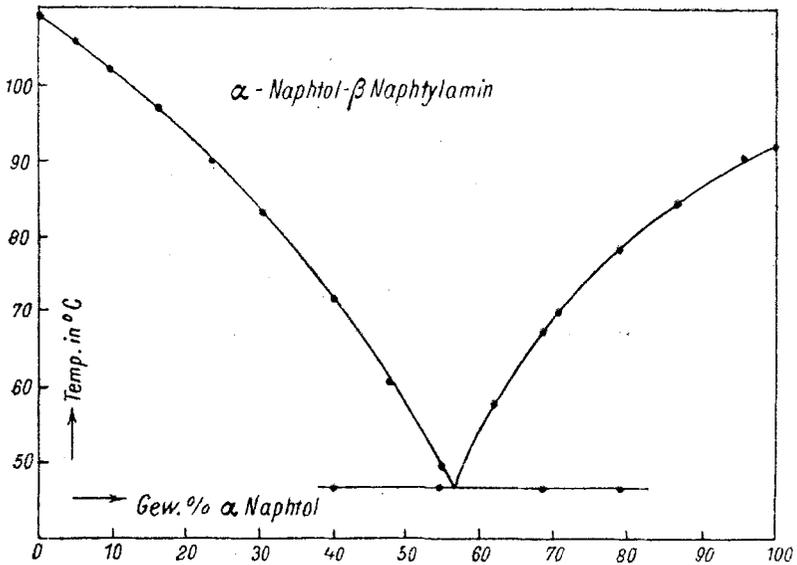


Fig. 10.

Möglicherweise macht sich in dieser Hinsicht eben die größere Neigung des β -Naphtols (und seiner Derivate) zur Bildung von Verbindungen mit den Stoffwechselprodukten des Organismus bemerkbar, wodurch eine mindere aktuelle Wirkung (vielmehr eine Reservoirwirkung) veranlaßt wird als es *et. par.* beim α -Naphtol der Fall ist, indem letzteres zu größerem Betrage in unverbundenem Zustande sich betätigt, id est »giftiger« wirkt.

¹ Siehe Penzholz, Lehrb. der klin. Arzneibehandlung. Fischer's Verlag Jena. 1915. VIII. Aufl., 221 ff.

² In Müller's Therapie des prakt. Arztes, II. Bd. Springer's Verlag Berlin. 1914, p. 145.

³ Obige Literaturnachweise verdanken wir der liebenswürdigen Mitteilung des Herrn k. u. k. Linienschiffsarzt Dr. A. Kraemer.

In weiterer Verfolgung unserer Aufgabe haben wir die neun Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit den drei isomeren Dioxybenzolen untersucht. Man sollte, da beide Komponenten über die gleiche Anzahl (je zwei) gelockelter Valenzelektronen verfügen, erwarten, daß hier der normale

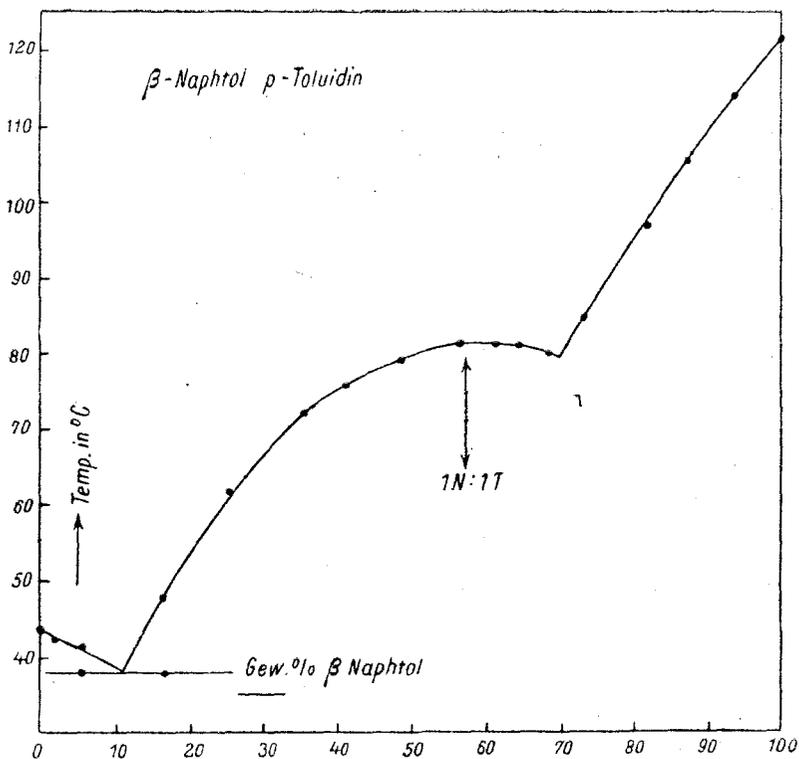


Fig. 11.

Verbindungstypus der äquimolekulare ist, falls nicht sekundäre Valenzbehinderungen (sterischer Natur) das Bild stören.

Wie aus den in den Fig. 12 bis 20 dargestellten Zustandschaubildern dieser neun Systeme ersichtlich ist, liegen in den allermeisten Fällen denn in der Tat auch äquimolekulare Verbindungen vor. Eine Ausnahme machen hier nur diejenigen beiden Systeme, in denen jeweils die beiden OH- oder die beiden NH_2 -Gruppen der Komponenten je am weitesten voneinander entfernt sind, was der Fall ist, wenn eine der beiden

Komponenten die beiden substituierten Gruppen in der Orthostellung hat, die andere hingegen in der Parastellung.

Es sind dies also die Systeme

Brenzkatechin- *p*-Phenylendiamin

und

Hydrochinon- *o*-Phenylendiamin.

Im erstgenannten System liegt eine Verbindung von 3 Molekülen Brenzkatechin mit 2 Mol *p*-Phenylendiamin vor, im zweitgenannten eine Verbindung von 2 Molekülen *o*-Phenylendiamin auf 1 Mol Hydrochinon. Dieses von den übrigen 7 Systemen abweichende Verhalten kann man bildlich leicht übersehen.

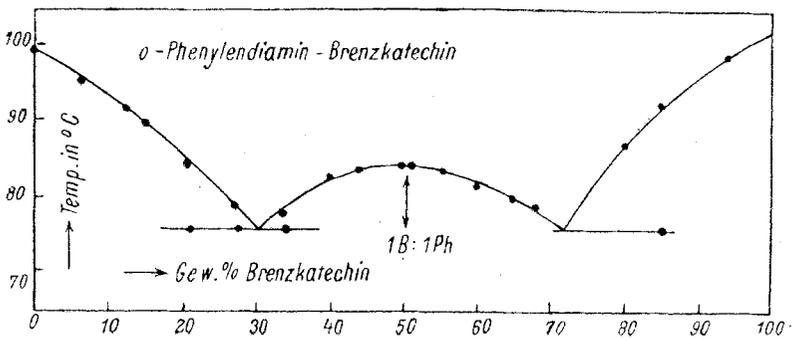


Fig. 12.

Infolge der Nähe der beiden OH-Gruppen im Brenzkatechin können die auf ihnen befindlichen Valenzkraftfelder sich gegenüber den beiden voneinander entfernt liegenden Valenzkraftfeldern der beiden Aminogruppen auf einem Molekül *p*-Phenylendiamins nicht betätigen.

Vielmehr bindet sich nur ein OH-Gruppenkraftfeld mit einem NH₂-Gruppenkraftfeld eines Moleküls Diamin. Während das zweite Valenzkraftfeld auf der zweiten OH-Gruppe des Brenzkatechins infolge seiner unmittelbaren Nähe infolge Überwiegens der sterischen Valenzbehinderung sich nicht mehr betätigen kann, bindet das zweite Valenzkraftfeld in der *p*-Stellung des Phenylendiamins sich an das eine OH-Kraftfeld eines zweiten Moleküls Brenzkatechin. Die zweite OH-

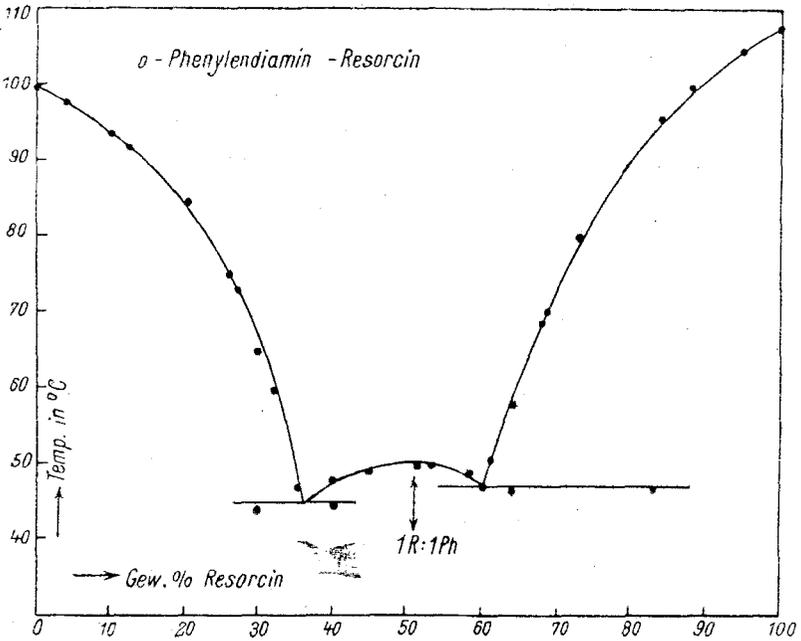
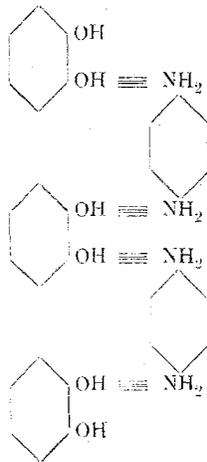


Fig. 13.

Gruppe dieses kann sich nun in gleicher Weise frei gegenüber einem zweiten Molekül *p*-Phenylendiamin betätigen, dessen zweites NH_2 -Kraftfeld noch ein drittes Molekül Brenzkatechin binden kann. Diese bildliche Vorstellung erläutert folgendes Schema:



Einfacher noch liegen die Verhältnisse bei der Bildung der Verbindung von 2 Molekülen *o*-Phenylendiamin mit 1 Molekül Hydrochinon.

Die beiden Valenzkraftfelder der NH_2 -Gruppen des *o*-Phenylendiamin liegen zu nahe, als daß sie beide an je ein Valenzkraftfeld der beiden in der weiter entfernten *p*-Stellung sich

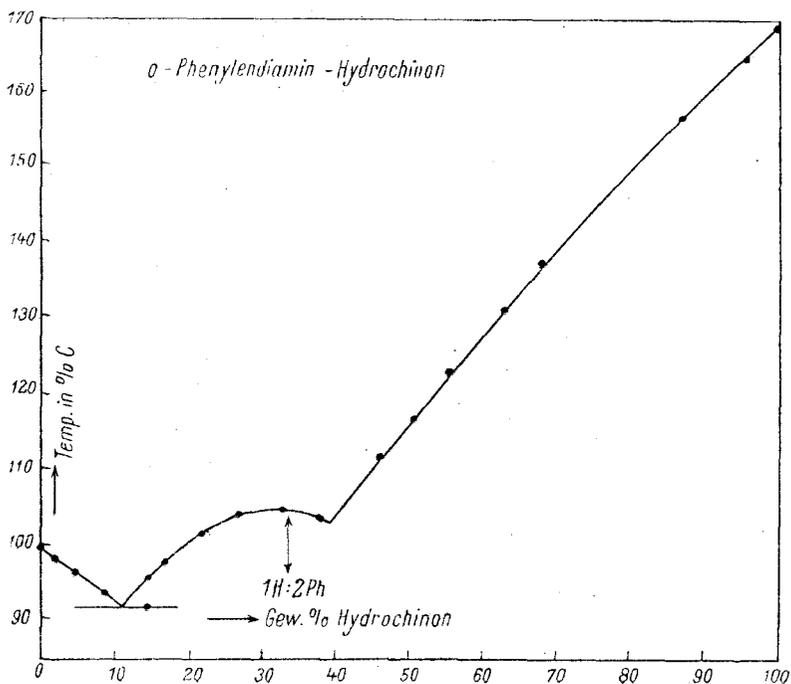
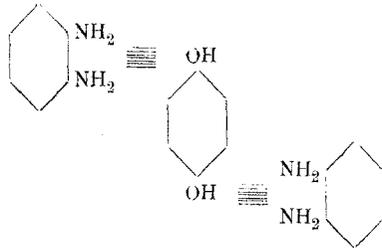


Fig. 14.

befindlichen Kraftfelder der beiden OH-Gruppen sich zu binden vermögen. Es kommt also nur zur Bindung zwischen einer NH_2 -Gruppe eines Moleküls *o*-Phenylendiamin mit der einen OH-Gruppe des Hydrochinons. Die zweite OH-Gruppe des Hydrochinons kann sich infolge ihrer weiteren Entfernung von der ersten (*p*-Stellung) nun unabhängig von ihr frei betätigen und bindet ein zweites Molekül von *o*-Phenylendiamin, was folgendes Schema bildlich wiedergibt:



Die ziemlich klaren, auch nach dem landläufigen Valenzschema übersehbaren Verhältnisse innerhalb der besprochenen 9 Systeme weisen nur insofern noch eine kleine Exzentrizität

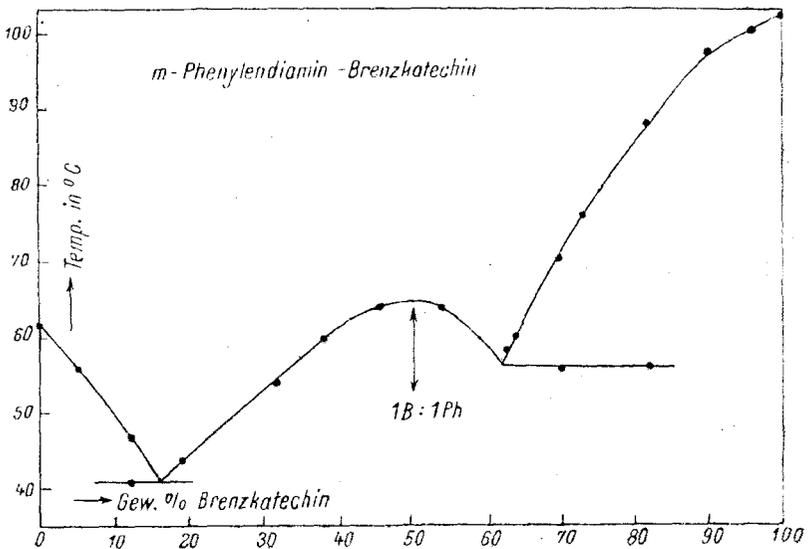


Fig. 15.

auf, als im System Hydrochinon – *p*-Phenyldiamin außer der äquimolekularen Verbindung noch eine solche bestehend aus 3 Molekülen Hydrochinon und 1 Mol *p*-Phenyldiamin vorliegt.

Schließlich haben wir die Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Phenyldiamine mit den drei isomeren Dinitrobenzolen und dem uns zurzeit von den Dinitrotoluolen zugänglichen 1, 2, 4-Dinitrotoluol untersucht.

Auf Grund früherer Beobachtungen¹ war festgestellt worden, daß Anilin nur mit *m*-Dinitrobenzol eine Verbindung in festem Zustand liefert, während mit *o*-Dinitrobenzol, *p*-Dinitrobenzol und 1, 2, 4-Dinitrotoluol nur je einfache Eutektika vorliegen.

Wir waren der Meinung, daß durch Einführung einer zweiten Aminogruppe die totale Affinität zwischen den Phenylen-

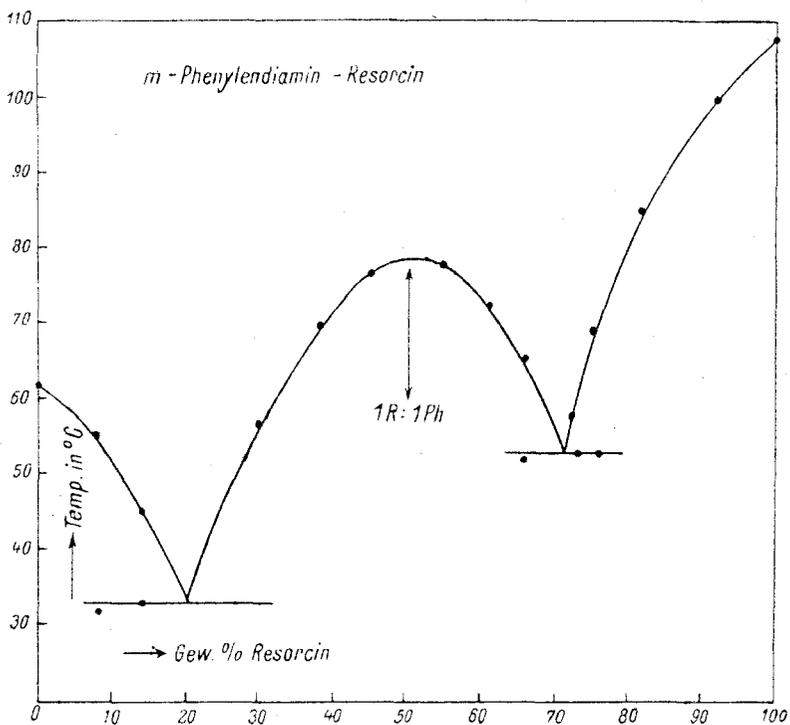


Fig. 16.

diaminen, und zwar in der Reihe *o*, *m*, *p* in steigendem Maße, gegenüber den obengenannten Dinitrokörpern größer sein würde, als zwischen diesen und Anilin, damit also in einzelnen Fällen Verbindungen mit den Phenylendiaminen in festem Zustande sich abscheiden würden, in denen *et. par.* mit Anilin nur einfache Eutektika vorliegen.

¹ Siehe Literatur bei R. Kremann und G. Grasser, Monatsb. f. Chemie, 37, 726 (1916), VII. Mitteilung.

Wie man aus den in folgenden Fig. 21 bis 31 dargestellten Zustandsdiagrammen sieht, hat sich diese Vermutung im allgemeinen nicht bestätigt, indem sich die drei isomeren

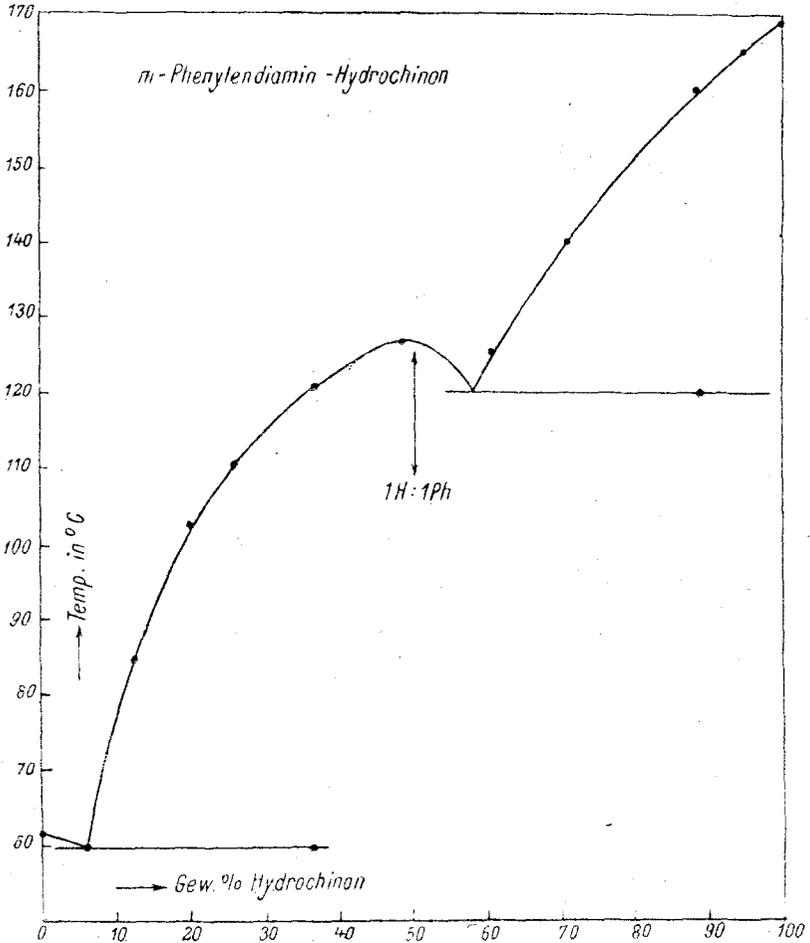


Fig. 17.

Phenyldiamine fast ausnahmslos wie Anilin verhalten. Die vermutete Steigerung der Einzelaffinität durch Einführung einer zweiten Amidogruppe in das Anilin kommt scheinbar nicht oder in zu geringem Betrage zur Geltung.

Fig. 21 bis 23 zeigen, daß 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit allen drei isomeren Phenylendiaminen ebenso wie mit Anilin¹ nur je ein einfaches Eutektikum liefern. Ebenso wie Anilin und

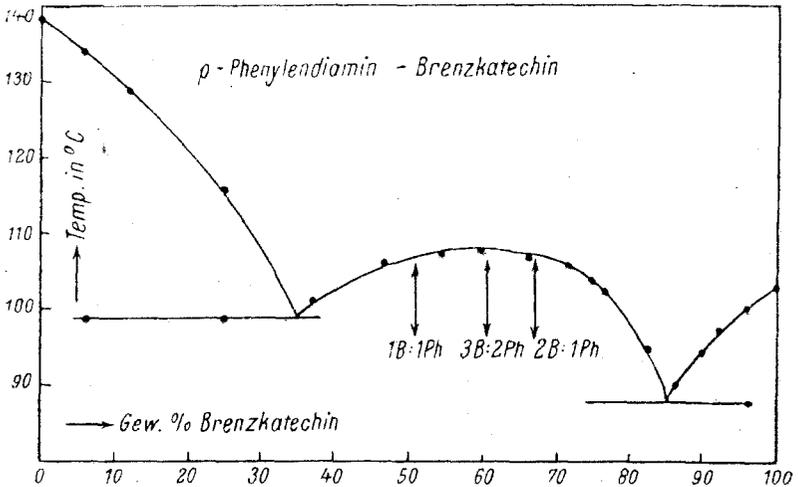


Fig. 18.

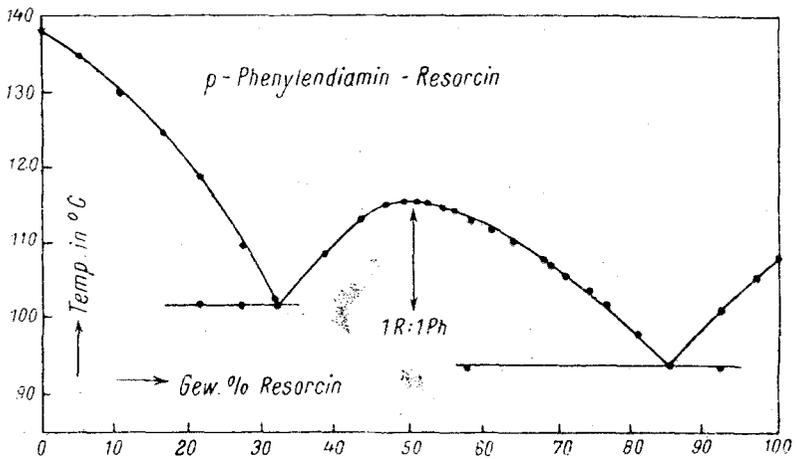


Fig. 19.

o-Dinitrobenzol² geben, wie Fig. 24 und 25 es zeigen, weder *o*- noch *m*-Phenyldiamin mit *o*-Dinitrobenzol Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika.

¹ I. Mitteilung: R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, 25, 1271 (1904).

² II. Mitteilung: R. Kremann und O. Rodinis, *ibid.*, 27, 125 (1906).

Das *m*-Dinitrobenzol gibt mit Anilin eine äquimolekulare Verbindung.

Ähnlich wie Anilin verhalten sich, wie die Fig. 26 und 27 es zeigen, das *o*-Phenylendiamin und das *m*-Phenylendiamin.

Beide Diamine geben mit *m*-Dinitrobenzol Verbindungen derart weitgehender Dissoziation und geringen primären Existenzbereiches, daß das den Verbindungen zugehörige Stück

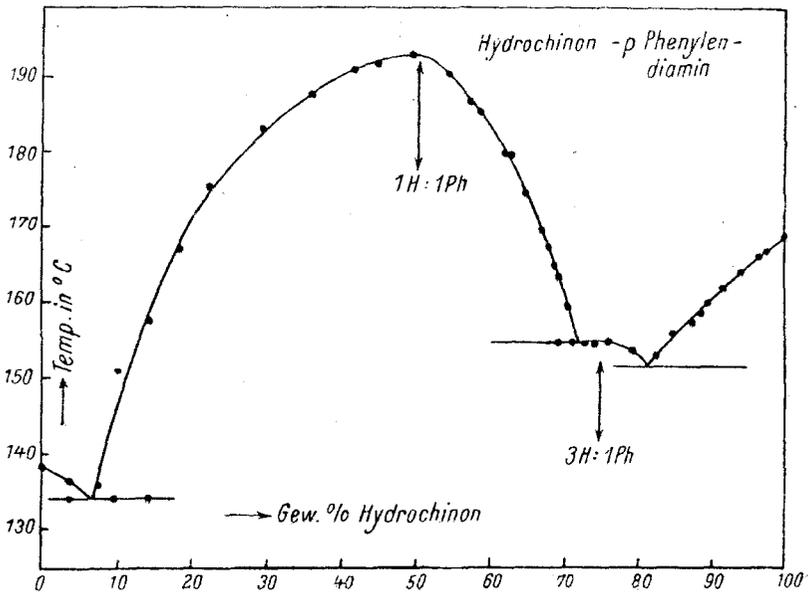


Fig. 20.

der Schmelzlinie nahezu eine Horizontale darstellt. Diese beiden Systeme geben also das vierte und fünfte Beispiel dieses von R. Kremann zuerst beobachteten Falles.¹

Infolge dieser weitgehenden Dissoziation läßt sich die Zusammensetzung dieser Verbindungen nicht ganz einwandfrei feststellen.

¹ Am Beispiel Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol. I. Mitteilung: Monatsh. f. Chemie, 25, 1271 (1904). — Das zweite Beispiel wurde am System β -Naphthylamin-1, 2, 4-Dinitrophenol von R. Kremann und G. Grasser, VII. Mitteilung, Monatsh. f. Chemie, 37, 734 (1196), das dritte Beispiel am System *m*-Nitrophenol—Benzamid von R. Kremann und A. Auer, XI. Mitteilung, Monatsh. f. Chemie, aufgefunden.

Ziemlich sicher scheint die Verbindung von *m*-Dinitrobenzol und *m*-Phenylendiamin sich aus 2 Molekülen Phenylen-

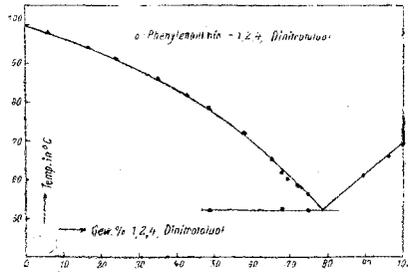


Fig. 21.

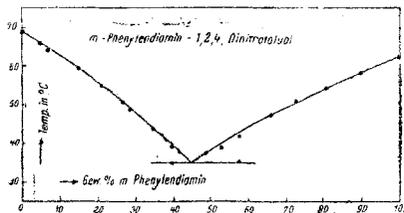


Fig. 22.

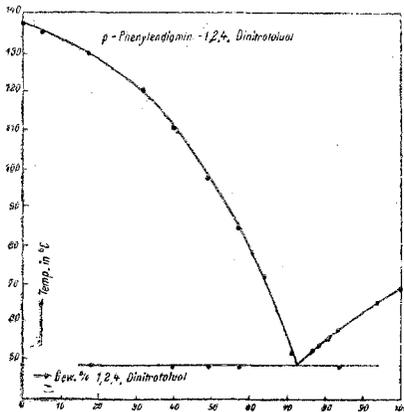


Fig. 23.

diamin und 1 Molekül *m*-Dinitrobenzol zusammensetzen, während für die Verbindung von *m*-Dinitrobenzol mit

o-Phenylendiamin auf Grund des Zustandsdiagrammes die Molekularzusammensetzung

3 Mol *m*-Dinitrobenzol : 2 Mol Phenylendiamin

am wahrscheinlichsten ist, wenngleich hier auch die Existenz der Verbindung von 2 Mol *m*-Dinitrobenzol und 1 Mol Phenylendiamin nicht unmöglich wäre.

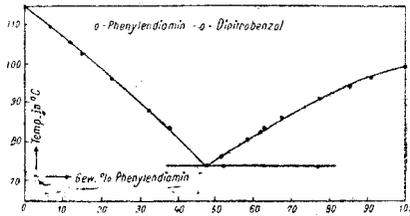


Fig. 24.

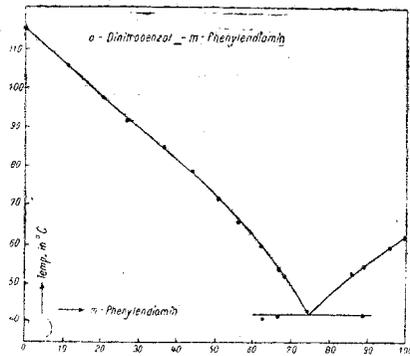


Fig. 25.

Mit *p*-Phenylendiamin gibt hingegen auffallenderweise *m*-Dinitrobenzol keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum.

Die Totalaffinität in den Systemen *m*-Dinitrobenzol und den drei isomeren Phenylendiaminen scheint also nicht in der Reihe $p \rightarrow m \rightarrow o$ abzunehmen, sondern vielmehr in der Reihe



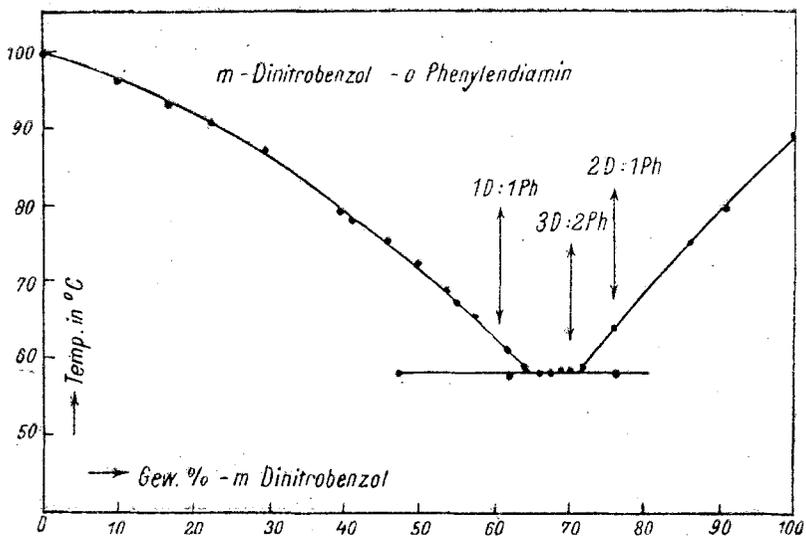


Fig. 26.

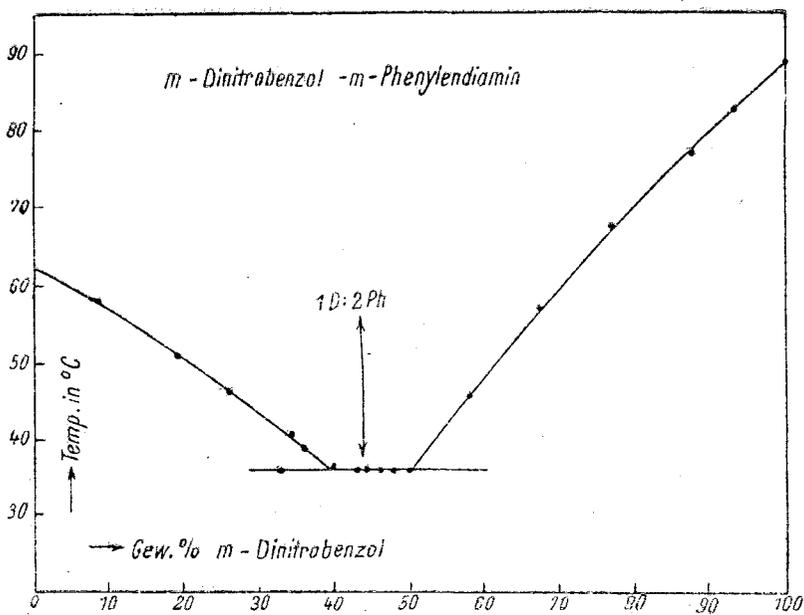


Fig. 27.

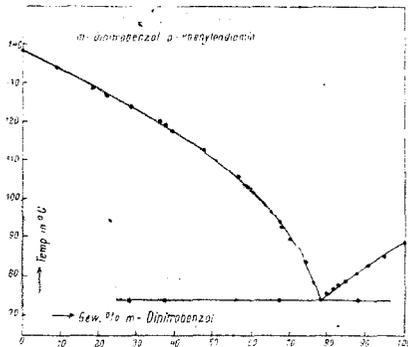


Fig. 28.

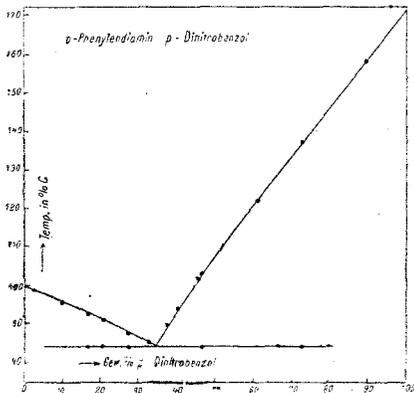


Fig. 29.

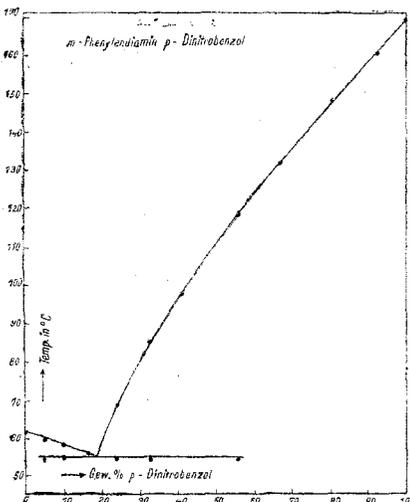


Fig. 30.

Hingegen scheint die normale Reihenfolge abnehmender Totalaffinität $p \rightarrow m \rightarrow o$ zu Recht zu bestehen für die Systeme von p -Dinitrobenzol und den drei isomeren Phenyldiaminen. Denn hier geben weder o - noch m -Phenyldiamin, ebenso wie Anilin, wie aus den Zustandsdiagrammen in den Fig. 29 bis 31 ersichtlich, mit p -Dinitrobenzol eine Verbindung, während im System p -Phenyldiamin — p -Dinitrobenzol eine homogen schmelzende Verbindung analoger Zusammensetzung vorliegt wie im System m -Dinitrobenzol — m -Phenyldiamin, in der also auf 1 Molekül p -Dinitrobenzol 2 Moleküle p -Phenyldiamin kommen.

Die Existenz dieser Verbindung macht also den grundsätzlichen Unterschied im Verhalten der Phenyldiamine gegenüber den genannten Dinitrokörpern im Gegensatz zu

Anilin aus und verweist darauf, daß durch Einführung einer zweiten Amidogruppe in das Anilin doch eine, wenn auch nicht hervorstechende Steigerung der Einzelaflinität eintritt.

Daß gerade im System mit *p*-Phenylendiamin die Steigerung der Totalaffinität so groß ist, daß es zum Auftreten einer Verbindung im festen Zustande kommt, ist nicht verwunderlich, indem ja in der Regel von den Phenylendiaminen

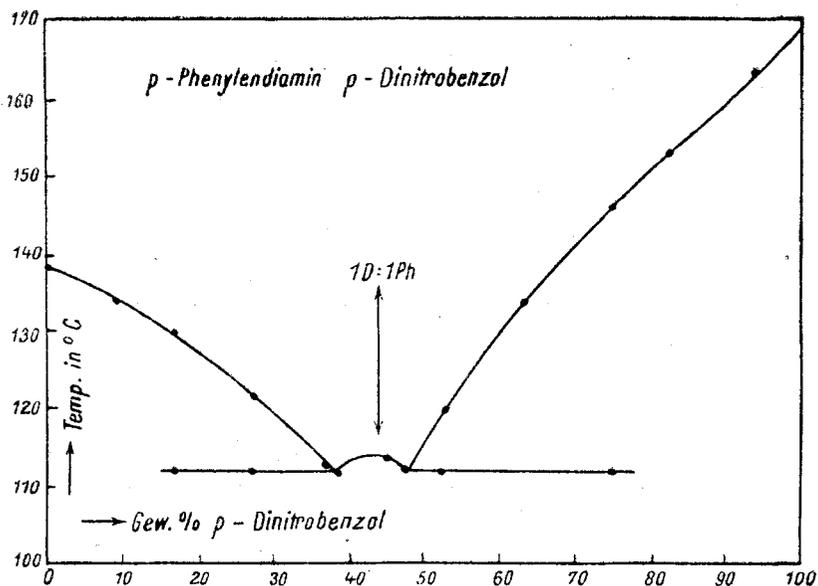


Fig. 31.

bezüglich ihrer Einzelaflinität in das *p*-Isomere oben steht. Für die Tatsache, daß andererseits gerade das *p*-Dinitrobenzol es ist, das hier zur Bildung einer Verbindung führt, findet sich im bisherigen Versuchsmaterial gleichfalls ein Analogon.

Während mit Naphtalin sowohl das *m*- als *p*-Dinitrobenzol (nicht das *o*-Dinitrobenzol) äquimolekulare Verbindungen liefert,¹ gibt Phenanthren nur mehr mit *p*-Dinitrobenzol, nicht aber mit *m*- und *o*-Dinitrobenzol Verbindungen.²

¹ I. Mitteilung R. Kremann, *Monatsh. f. Chemie*, 25, 1215 (1904), und II. Mitteilung R. Kremann und O. Rodinis, *dieselbst*, 27, 125 (1906).

² III. Mitteilung R. Kremann, *dieselbst*, 29, 363 (1908).

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit α -, beziehungsweise β -Naphtol.

Die Versuchsergebnisse mit diesen sechs Systemen sind in den Tabellen I bis VI wiedergegeben, die in den Fig. 1 bis 6 des theoretischen Teiles ihre graphische Darstellung gefunden haben.

Man sieht, daß in allen sechs Fällen Verbindungen vorliegen, die homogen schmelzen und durch ein Maximum in dem ihnen zugehörigen Teil der Schmelzlinie sich auszeichnen. Bei den Systemen *p*-Phenylendiamin— α -Naphtol, beziehungsweise β -Naphtol und im System *m*-Phenylendiamin— β -Naphtol entspricht dieses Maximum einer Zusammensetzung von rund 73% Naphtol, es liegen also in diesen drei Systemen Verbindungen vor, die auf 1 Mol Phenylendiamin 2 Mol Naphtol enthalten, indem einer solchen Verbindung ein Gehalt von 72·7% Naphtol entspricht.

In den übrigen drei Systemen liegt das Maximum der Schmelzlinie bei einer Zusammensetzung der Schmelze von rund 58% Naphtol, entspricht also äquimolekularen Verbindungen, für die sich ein Gehalt von 57·5% Naphtol berechnet. In den genannten sechs Systemen liegen folgende nonvarianten Gleichgewichtspunkte außer den Schmelzpunkten der reinen Komponenten vor:

Eutektikum zwischen <i>p</i> -Phenylendiamin und der Verbindung	}	bei 95°	und 50% ₀	Naphtol.	
1 <i>p</i> -Phenylendiamin—2 α -Naphtol					
Schmelzpunkt der Verbindung	}	< 110°	>	72·7% ₀	>
1 <i>p</i> -Phenylendiamin . 2 α -Naphtol					
Eutektikum zwischen der Verb. 1 <i>p</i> -Phenylendiamin—2 α -Naphtol und α -Naphtol	}	> 84°	>	93% ₀	>
Eutektikum zwischen <i>p</i> -Phenylendiamin und der Verbindung	}	> 117°	>	26% ₀	>
1 <i>p</i> -Phenylendiamin . 2 β -Naphtol					
Schmelzpunkt der Verbindung	}	> 150·5°	>	72·7% ₀	>
1 <i>p</i> -Phenylendiamin . 2 β -Naphtol					
Eutektikum zwischen der Verb. 1 <i>p</i> -Phenylendiamin—2 β -Naphtol und β -Naphtol	}	> 120°	>	98% ₀	>

Tabelle II.
System *p*-Phenylendiamin— β -Naphthol.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 4·021 g			
Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·021	0·0	138 °
0·312	4·333	7·2	133 1
0·508	4·529	10·2	131·5
1·189	5·210	22·6	123·5 ¹
2·070	6·091	34·0	122·0
3·389	7·410	45·5	137·0
3·880	7·901	49·0	140·0
5·038	9·059	55·5	145·0
6·292	10·313	61·0	148·0
7·387	11·408	64·7	149·0
9·206	13·227	69·6	150·1
10·595	14·616	72·0	150·5
14·203	18·224	78·0	148·0
18·174	22·195	82·0	145·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117°

Menge β -Naphthol: 5·990 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·990	100·0	122·0 ⁰
0·249	6·239	96·0	115·5 ¹
0·611	6·601	91·0	133·0
1·229	7·219	83·5	144·0
1·902	7·892	76·0	149·0
3·545	9·535	63·0	149·0
5·101	11·091	56·5	146·0
6·770	12·760	47·0	138·0

¹ Instabile Gleichgewichtstemperatur mit β -Naphthol als Bodenkörper; dem stabilen Gleichgewicht entspräche primäre Krystallisation der Verbindung.

Tabelle III.

System *m*-Phenylendiamin— α -Naphтол.

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 5·862 g			
Zusatz von α -Naphтол	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphтол	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·862	0·0	62°
0·219	6·081	3·6	60
0·652	6·514	10·0	55
1·222	7·084	17·4	49
1·551	7·413	20·9	45
2·012	7·874	25·6	?
2·602	8·464	30·6	32

¹ Krystallisation erfolgt erst nach starker Unterkühlung (Abkühlung oft mehrere Stunden bis -10° und Impfen).

Menge α -Naphтол: 6·251 g			
Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphтол	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·251	100·0	92 °
0·319	6·570	95·0	89·5
0·928	7·179	87·2	81·0
1·764	8·015	78·0	64·5
2·666	8·917	70·1	35·0
3·802	10·053	62·5	34·0
5·398	11·649	54·0	35·0
7·006	13·257	47·4	34·5
8·319	14·570	43·0	34·0

Tabelle IV.

System *m*-Phenylendiamin— β -Naphthol.

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 4·917 g			
Zusatz von Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·917	0·0	62·00
0·193	5·110	3·8	59·0
0·670	5·587	12·0	72·1
1·188	6·105	19·8	81·5
2·043	6·960	29·5	91·0

Menge β -Naphthol: 6·086 g			
Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·086	100·0	122·00
0·330	6·416	94·8	113·5
0·922	7·008	86·9	106·0
1·678	7·764	78·5	113·0
2·215	8·301	73·4	114·0
2·754	8·840	69·0	114·0
3·592	9·678	62·8	112·5
4·527	10·613	57·5	110·0
6·126	12·212	50·0	106·0
8·124	14·210	42·8	101·0
10·331	16·417	37·0	96·0

Tabelle V.
System *o*-Phenylendiamin— α -Naphthol.

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 5·035 g			
Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·035	0·0	99·8 ⁰
0·308	5·343	5·8	97·0
0·634	5·669	11·2	95·0
1·282	6·317	20·2	88·0 ¹
1·850	6·885	27·0	82·0
2·690	7·725	34·9	72·3 ²
3·726	8·761	42·5	61·0 ³
5·102	10·137	50·1	59·0
5·948	10·983	54·5	59·8
7·062	12·097	59·0	60·0
8·144	13·179	62·0	59·8
11·176	16·211	68·5	59·1
14·716	19·751	75·0	60·0 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58·2°
² > > > > 58·2°
³ > > > > 58·0°

Menge α -Naphthol: 6·368 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·368	100·0	92·0 ⁰
0·322	6·690	94·0	89·5 ¹
0·791	7·159	89·0	85·0
1·505	7·873	81·0	73·0 ²
1·871	8·239	77·5	66·0
2·173	8·541	74·6	58·0
3·044	9·412	67·7	59·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 57·2°
² > > > > 57·6°

Tabelle VI.

System —*o*-Phenylendiamin— β -Naphтол.

Menge — <i>o</i> -Phenylendiamin: 5·922 g			
Zusatz von β -Naphтол	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphтол	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·992	0·0	99·8 ⁰
0·438	6·430	6·8	96·5
0·879	6·871	12·7	93·5
1·742	7·734	22·6	88·0 ¹
2·542	8·534	29·8	84·0
3·210	9·202	34·9	79·0
4·163	10·155	41·1	82·0
5·208	11·200	46·5	84·0
6·413	12·405	51·5	85·5
8·026	14·018	57·3	86·0
10·293	16·285	63·0	85·0
11·466	17·485	65·5	84·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79·0°

Menge β -Naphтол: 6·080 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente β -Naphтол	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·080	100·0	122·0 ⁰
0·428	6·508	93·5	113·0
0·986	7·066	86·2	103·5 ¹
1·708	7·788	78·2	92·0
2·337	8·417	72·2	81·0
2·773	8·853	67·7	83·5
3·568	9·648	63·1	85·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80·5°

Eutektikum zwischen <i>m</i> -Phenylendiamin und der Verbindung 1 <i>m</i> -Phenylendiamin—2 β -Naphtol	} bei 59° rund 30% Naphtol.		
Schmelzpunkt der Verbindung 1 <i>m</i> -Phenylendiamin—2 β -Naphtol		} > 114	> 72·7
Eutektikum zwischen der Verbindung 1 <i>m</i> -Phenylendiamin—2 β -Naphtol und β -Naphtol	} > 103	>	> 89
Eutektikum zwischen <i>m</i> -Phenylendiamin und der Verbindung 1 <i>m</i> -Phenylendiamin—1 α -Naphtol		} > 31	>
Schmelzpunkt der Verbindung 1 <i>m</i> -Phenylendiamin—1 α -Naphtol	} > 35		>
Eutektikum zwischen der Verbindung 1 <i>m</i> -Phenylendiamin—1 α -Naphtol und α -Naphtol	} > 32	>	> 69
Eutektikum zwischen <i>o</i> -Phenylendiamin und der Verbindung 1 <i>o</i> -Phenylendiamin—1 α -Naphtol		} > 58·2	>
Schmelzpunkt der Verbindung 1 <i>o</i> -Phenylendiamin—1 α -Naphtol	} > 60		>
Eutektikum zwischen der Verbindung 1 <i>o</i> -Phenylendiamin—1 α -Naphtol und α -Naphtol	} > 58	>	> 74
Eutektikum zwischen <i>o</i> -Phenylendiamin und der Verbindung 1 <i>o</i> -Phenylendiamin—1 β -Naphtol		} > 79	>
Schmelzpunkt der Verbindung 1 <i>o</i> -Phenylendiamin—1 β -Naphtol	} > 86		>
Eutektikum zwischen der Verbindung 1 <i>o</i> -Phenylendiamin—1 β -Naphtol und β -Naphtol	} > 80·5	>	> 72

II. Die Systeme der beiden Naphtole mit α -, beziehungsweise β -Naphtylamin und von β -Naphtol mit *p*-Toluidin.

Die Versuchsergebnisse mit diesen fünf Systemen geben die Tabellen VII bis XI wieder.

Wie Fig. 7 es zeigt, gibt α -Naphtol und α -Naphtylamin eine bei 43·0° homogen schmelzende Verbindung. Das Maximum des dieser Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie liegt bei rund 80% α -Naphtylamin. Dies entspricht einer Zusammensetzung der Verbindung von 1 Mol α -Naphtol und 4 Mol α -Naphtylamin, der ein Gehalt von 79·8% α -Naphtylamin entspricht. Das Eutektikum mit α -Naphtol liegt bei 40·5° und 66% Naphtylamin, mit α -Naphtylamin bei 42° und 87% Naphtylamin. Fig. 8 zeigt, daß im System β -Naphtol— β -Naphtylamin ein über ein weites Konzentrationsgebiet sich erstreckender, einer Verbindung beider Stoffe entsprechender Ast der Schmelzlinie vorliegt, der durch ein Maximum bei 33% β -Naphtylamin und 120·3° läuft.

Tabelle VII.
System α -Naphthol - α -Naphthylamin.

Menge α -Naphthol: 2·925 g			
Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·952	0·0	92·00
0·212	3·137	6·8	89·0
0·406	3·331	12·2	87·0
0·722	3·647	19·8	82·5
1·045	3·970	26·2	78·5
1·191	4·116	29·0	77·0
1·536	4·461	34·4	72·0
1·995	4·920	40·5	67·0
2·537	5·462	46·4	61·5
2·944	5·869	50·0	57·0
3·265	6·190	52·8	55·0 ¹
3·743	6·668	56·4	51·0
4·206	7·131	58·9	47·5 ¹
5·042	7·967	63·4	43·7 ¹
6·304	9·229	68·3	41·0
8·408	11·333	74·1	42·0
11·047	13·972	79·2	43·0
13·229	16·154	82·0	43·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 40·5°

Menge α -Naphthylamin 3·768 g			
Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·768	100·0	48·0 ⁰
0·157	3·925	96·0	46·2 ¹
0·320	4·088	92·1	44·5 ¹
0·628	4·396	85·6	42·5
0·830	4·598	82·0	43·0
1·197	4·965	76·0	42·5
1·632	5·400	69·8	41·5
2·225	5·993	63·0	44·0
3·037	6·805	55·4	52·0
3·909	7·677	49·0	58·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·0°

Tabelle VIII.

System β -Naphthol— β -Naphthylamin.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
Menge β -Naphthol 2·016 g			
0·000	2·016	0·0	122·00
0·180	2·196	8·2	116·0
0·331	2·347	14·1	117·0
0·454	2·470	18·4	118·0
0·717	2·733	26·2	120·0
0·929	2·945	31·6	120·2
1·225	3·241	37·6	120·0
1·590	3·606	44·3	118·5
2·222	4·238	52·5	117·5
3·045	5·061	60·3	115·0
3·925	5·941	66·0	113·5
Menge β -Naphthol 2·652 g			
0·000	2·652	0·0	122·00
0·178	2·830	6·3	118·01
0·402	3·054	13·2	117·01
0·752	3·404	22·1	119·5
1·262	3·914	33·0	120·3
1·746	4·398	39·7	119·0
2·496	5·148	48·5	118·0
3·658	6·310	57·9	116·0
5·009	7·661	65·5	114·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 115°

Menge β -Naphthylamin: 2·927 g			
Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·927	100·0	109·00
0·198	3·125	94·0	106·7
0·437	3·364	87·0	104·8
0·728	3·655	80·0	108·01
1·125	4·052	72·2	111·0
1·737	4·664	62·8	114·01

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 104°

Tabelle X.

System α -Naphthol— β -Naphthylamin.

Menge β -Naphthylamin: 3·603 g			
Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·603	0·0	109·0 ⁰
0·160	3·763	4·3	105·8
0·367	3·970	9·3	102·3
0·697	4·300	16·2	97·0
1·098	4·701	23·2	90·2
1·589	5·192	30·4	83·5
2·385	5·988	39·8	72·0 ¹
3·201	6·804	47·0	61·0
4·359	7·962	54·6	50·5 ¹
5·891	9·494	62·1	58·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47·0°

Menge α -Naphthol: 3·553 g			
Zusatz von α -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·553	100·0	92·0 ⁰
0·196	3·749	95·4	90·0
0·562	4·115	86·5	84·5
0·968	4·521	79·0	78·5 ¹
1·503	5·056	70·5	70·0
2·165	5·718	68·3	68·0 ¹
2·958	6·511	54·5	50·0
3·989	7·542	47·0	61·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47·0°

Tabelle XI.

System β -Naphthol - *p*-Toluidin.

Menge <i>p</i> -Toluidin: 5·217 g			
Zusatz von β -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·217	0·0	43·5 ⁰
0·102	5·319	1·9	42·5
0·290	5·507	5·3	41·3 ¹
1·024	6·241	16·6	48·0 ²
2·078	7·295	25·5	62·0
2·885	8·102	35·6	72·0
3·654	8·871	41·0	75·5
4·908	10·125	48·5	79·0
6·798	12·015	56·5	81·5
8·229	13·446	61·4	81·3
9·361	14·578	64·5	81·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·0°
² » » » » 38·2°

Menge β -Naphthol: 4·051 g			
Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·051	100·0	122·0 ⁰
0·246	4·315	94·0	113·8
0·532	4·583	88·5	105·5
0·916	4·967	81·7	97·0
1·476	5·527	73·5	85·0
1·869	5·920	68·5	80·0
2·597	6·648	61·0	81·2

Demgemäß hat die Verbindung eine Zusammensetzung von 2 Molekülen β -Naphthol und 1 Molekül β -Naphthylamin, indem einer solchen Verbindung ein Gehalt von 32·9 Gewichtsprozenten β -Naphthylamin entspricht. Das Eutektikum dieser Verbindung mit β -Naphthol entspricht einem Gehalt von 9% β -Naphthylamin und 115°, das Eutektikum mit β -Naphthylamin 104° und 88% β -Naphthylamin.

Im System α -Naphthylamin-- β -Naphthol liegt, wie Fig. 9 es zeigt, eine durch einen weitaus geringeren Dissoziationsgrad im Schmelzfluß ausgezeichnete Verbindung vor als die beiden früher erwähnten Verbindungen, die eine weitaus größere Abflachung des Maximums der Schmelzkurve zeigen. In diesem System liegt das Maximum der Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie bei 66° und 60% α -Naphthylamin. Hieraus leitet sich die Zusammensetzung der Verbindung zu 2 Mol β -Naphthol--3 Mol α -Naphthylamin ab, der ein Gehalt von 59·8 Gewichtsprozenten α -Naphthylamin entspricht.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit β -Naphthol liegt bei 56·2° und 51% α -Naphthylamin, das Eutektikum mit α -Naphthylamin bei 36° und 89% α -Naphthylamin.

Wie Fig. 10 zeigt, geben α -Naphthol und β -Naphthylamin keine Verbindung, sondern ein einfaches Eutektikum bei 56·5% Naphthylamin und 47°.

Wie Fig. 11 zeigt, liefern β -Naphthol und *p*-Toluidin eine äquimolekulare Verbindung, indem bei einer dieser Verbindung entsprechenden Zusammensetzung, d. i. bei 57·5% β -Naphthol die Schmelzkurve durch ein Maximum, und zwar bei 87·5° geht. Das Eutektikum dieser Verbindung mit *p*-Toluidin liegt bei 38·2° und 11% β -Naphthol, das Eutektikum mit β -Naphthol bei 80° und 60% β -Naphthol.

III. Die Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit den drei isomeren Dioxybenzolen.

Die einschlägigen Versuchsergebnisse mit den einschlägigen neun Systemen sind in den Tabellen XII bis XX wiedergegeben und in den Fig. 12 bis 20 graphisch dargestellt.

Aus den in den Fig. 12 und 13 dargestellten Zustandsdiagrammen sieht man, daß in den Systemen *o*-Phenylendiamin—Brenzkatechin und *o*-Phenylendiamin und Resorcin äquimolekulare Verbindungen vorliegen, da der der Verbindung zugehörige Teil der Schmelzlinie in beiden Fällen durch ein Maximum bei 50·5% Dioxybenzol geht, was der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entspricht. Die Maxima in den Schmelzkurven entsprechen Temperaturen von 84·5°, beziehungsweise 50·1°.

Das Eutektikum von *o*-Phenylendiamin mit der äquimolekularen Verbindung mit Brenzkatechin liegt bei 76° und 30% Brenzkatechin, das mit der äquimolekularen Verbindung mit Resorcin bei 45° und 36% Resorcin.

Das Eutektikum der Verbindung mit Brenzkatechin mit Brenzkatechin selbst liegt bei 76° und 72% Brenzkatechin, das der Verbindung mit Resorcin mit Resorcin selbst bei 47° und 60% Resorcin.

Wie Fig. 14 zeigt, liegt im System Hydrochinon—*o*-Phenylendiamin das Maximum des der Verbindung entsprechenden Astes der Schmelzlinie bei 105° und bei einer Zusammensetzung der Schmelze von 33·7% Hydrochinon, was einer Zusammensetzung der Verbindung von 1 Molekül Hydrochinon und 2 Molekülen *o*-Phenylendiamin entspricht.

Das Eutektikum der Verbindung mit *o*-Phenylendiamin liegt bei 91·8° und 11% Hydrochinon, das Eutektikum mit Hydrochinon bei 103° und 39·5% Hydrochinon.

In den Systemen der drei isomeren Dioxybenzole mit *m*-Phenylendiamin, deren Zustandsdiagramme in den Fig. 15 bis 17 dargestellt sind, liegt das Maximum des der Verbindung beider Komponenten entsprechenden Astes in allen drei Fällen bei 50·5% Dioxybenzol. Es liegen also in allen drei Fällen äquimolekulare Verbindungen vor. Die hier vorliegenden nonvarianten Gleichgewichtspunkte entsprechen folgenden Temperatur- und Konzentrationspaaren.

Tabelle XII.

System *o*-Phenylendiamin—Brenzkatechin.

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 5·479 g			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·479	0·0	99·8°
0·383	5·862	6·5	95
0·777	6·256	12·4	92
1·003	6·482	15·5	90
1·494	6·973	21·2	84·5
2·062	7·541	27·2	79·5
2·802	8·281	34·0	78 ¹
3·654	9·133	40·0	83
4·328	9·809	44·0	84
5·528	11·007	50·0	84·5
6·776	12·255	55·5	84
8·446	13·925	60·2	82
11·786	17·265	68·0	79

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

Menge Brenzkatechin: 4·926 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·926	100·0	102·7°
0·297	5·223	94·3	99·0
0·830	5·756	85·1	92·5 ¹
1·386	6·312	80·1	87·0
2·599	7·525	65·1	80·0
4·663	9·589	51·2	84·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

Zu Tabelle XIII.

Menge Resorcin: 4·002 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·002	100·0	108·50
0·552	4·554	88·0	100
1·444	5·446	73·5	80
2·253	6·255	64·2	58 ¹
2·664	6·666	60·0	47
2·944	6·946	57·6	49·0 ²
3·651	7·653	52·4	50

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46·5°
² „ „ „ „ „ 47·0°

Menge Resorcin: 6·028 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·028	100·0	108·50
0·303	6·331	95·0	105
0·792	6·820	88·2	100
1·691	7·719	84·0	96 ¹
2·702	8·730	69·0	70

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47°

Tabelle XIV.
System *o*-Phenylendiamin—Hydrochinon.

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 5·942 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·942	0·0	99·8°
0·110	6·052	1·8	98·8
0·306	6·248	4·9	96·5
0·640	6·582	9·7	93·8
0·983	6·925	14·3	95·5 ¹
1·250	7·192	17·3	98·0
1·689	7·631	22·0	102
2·242	8·184	27·2	104
2·967	8·909	33·1	105
3·900	9·842	38·8	104
5·174	11·116	46·5	112
6·173	12·115	51·0	117
7·714	13·656	56·5	123
10·092	16·043	62·9	131

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·8°

Menge Hydrochinon: 5·203 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·203	100·0	169 ⁰
0·228	5·431	95·7	165
0·756	5·959	87·0	157
2·398	7·601	68·2	137
4·048	9·251	56·5	123

Tabelle XV.

System *m*-Phenylendiamin—Brenzkatechin.

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 5·188 g			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·188	0·0	62·0°
0·277	5·465	5·1	56·0
0·715	5·903	12·1	47·0 ¹
1·210	6·398	19·1	44·0
2·327	7·515	32·3	54·0
3·248	8·436	38·2	60·0
4·372	9·560	45·6	64·0
6·138	11·326	54·0	64
8·704	13·892	63·0	58·2
12·074	17·262	70·0	70·0 ²
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41° ² „ „ „ „ „ 56°			

Menge Brenzkatechin: 5·976 g			
Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·976	100·0	102·7°
0·236	6·212	96·2	100·2
0·690	6·666	90·0	97
1·346	7·322	81·8	88 ¹
2·233	8·209	73·0	76
3·358	9·334	64·0	60
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 56·0°			

Tabelle XVI.

System *m*-Phenylendiamin—Resorcin.

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 5·002 g			
Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·002	0·0	62·00
0·430	5·432	7·9	55 1
0·825	5·827	14·2	45 2
2·200	7·202	30·3	57
3·162	8·164	38·7	70
4·141	9·143	45·3	77·0
6·039	11·041	55·0	78
7·663	12·665	61·0	73
9·688	14·690	66·2	65·53
13·308	18·310	73·0	58 4
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°			
2	>	>	> 33°
3	>	>	> 52·2°
4	>	>	> 52·6°

Menge Resorcin: 5·936 g			
Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·936	100·0	108·50
0·493	6·429	92·2	100
1·313	7·249	82·0	85 0
1·857	7·793	76·0	69·51
2·273	8·209	72·0	— 2
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53·0°			
2	>	>	> 52·9°

Tabelle XVII.

System *m*-Phenylendiamin - Hydrochinon.

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 5·200 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·200	0·0	62·0 ⁰
0·348	5·548	6·3	60·0 ¹
0·747	5·947	12·6	85
1·317	6·517	20·2	103
1·916	7·116	25·9	111
3·082	8·282	37·1	121 ²
4·892	10·092	48·5	127
12·909	18·109	71·4	140

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation
2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 59·7°

Menge Hydrochinon: 5·230 g			
Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·230	100	169 ⁰
0·267	5·497	95·0	165
0·679	5·909	88·6	160 ¹
2·029	7·259	72·2	141
3·333	8·563	61·0	125

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 119·8°

Tabelle XVIII.
System Brenzkatechin—*p*-Phenylendiamin.

Menge Phenylendiamin: 3·618 g			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·618	0·0	138°
0·239	3·857	6·2	134 ¹
0·504	4·122	12·2	129
1·171	4·789	24·5	116 ²
2·117	5·735	36·8	101
3·297	6·915	47·5	106·5
4·384	8·002	54·6	107·5
5·441	9·059	60·1	108·0
7·188	10·806	66·5	107·3
9·526	13·144	72·7	106
11·977	15·595	77·0	103
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99·0° ² > > > > 98·8°			

Menge Brenzkatechin: 4·461 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·461	100·0	102·8°
0·175	4·636	96·5	100·0 ¹
0·375	4·836	92·5	97·0
0·487	4·948	90·2	94·5 ²
0·710	5·171	86·3	90·0
0·953	5·414	82·5	95·0
1·505	5·966	75·0	104
2·994	7·455	60·0	108
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5° ² > > > > 87·3°			

Tabelle XIX.

 System *p*-Phenylendiamin - Resorcin.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 4·228 g			
Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·228	0·0	138·0°
0·211	4·439	4·8	135·0
0·490	4·718	10·3	130·5
0·824	5·052	16·3	125·0
1·148	5·376	21·2	119·0 ¹
1·574	5·802	27·1	110·0 ¹
2·015	6·243	32·2	102·0
2·621	6·849	38·4	108·8
3·224	7·452	43·3	113·5
4·021	8·249	48·8	116·0
5·360	9·588	56·0	114·5
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 102°			
Menge Resorcin: 5·920 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·920	100·0	108·5°
0·214	6·134	97·0	105·3
0·482	6·402	92·5	101·0 ¹
1·048	6·968	85·0	94·0 ¹
1·395	7·315	81·0	98·0
2·666	8·586	69·0	107·0
4·420	10·340	57·5	113·5
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 93·5°			

Zu Tabelle XIX.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 3·772 g			
Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
3·317	7·089	46·8	115·5 ⁰
3·594	7·366	48·7	115·9
3·965	7·737	51·2	115·9
4·466	8·238	54·2	115·2
5·176	8·948	58·0	113·1 ¹
5·901	9·673	61·0	112·0
6·710	10·482	64·0	110·5
7·897	11·669	67·8	108·0
9·121	12·893	70·6	106·0
10·808	14·580	74·0	104·0
12·110	15·882	76·1	102·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 93·5°

Tabelle XX.

System *p*-Phenylendiamin-Hydrochinon.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 4·605 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·605	0·0	138·0 ⁰
0·368	4·973	7·4	136·0
2·605	7·210	36·0	188·0
3·808	8·413	45·2	191·5
10·507	15·112	69·7	164·0

Menge Hydrochinon: 4·017 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·017	100·0	169·0 ⁰
0·133	4·150	96·5	166·0
0·344	4·361	92·0	162·1 ¹
0·816	4·833	83·0	154·0 ¹
0·956	4·973	80·6	153·8 ¹
1·049	5·066	79·2	154·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 152°

Zu Tabelle XX.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 2·760 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·087	2·847	3·4	136·6°
0·286	3·046	9·4	1
0·454	3·214	14·2	160·0 ¹
0·796	3·556	22·4	175·0
2·735	5·495	50·0	193·0
3·365	6·125	55·0	190·5
3·908	6·668	58·6	185·5
4·489	7·249	62·0	180·0
5·257	8·017	65·5	174·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 134°

Menge Hydrochinon: 7·344 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·192	7·536	97·2	167·0 ⁰
0·470	7·814	94·0	164·5
0·861	8·205	89·5	160·0 ¹
0·948	8·292	88·5	159·2
1·062	8·406	87·5	158·3
1·283	8·627	85·0	156·0 ¹
1·530	8·874	82·5	153·0
1·925	9·269	79·5	154·0
2·598	9·942	74·0	155·0
3·004	10·348	71·2	160·0 ²
3·315	10·659	69·2	165·0 ²
3·508	10·852	68·0	167·0
3·629	10·973	67·4	170·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 152°
² » » » » » » 155°

Zu Tabelle XX.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 2·245 g			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
2·752	4·997	55·0	190·5°
3·015	5·260	57·4	187·0
3·817	6·062	63·0	180·0
5·023	7·268	69·2	164·0
6·014	8·259	73·0	154·8
7·203	9·448	76·0	155·0

Menge Hydrochinon: 2·175 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
2·262	4·437	49·0	193·0°
2·933	5·108	42·5	192·0
3·974	6·149	35·4	188·0
5·263	7·438	29·6	183·0
7·474	9·649	22·4	175·0
10·062	12·237	18·6	167·0
12·810	14·985	14·6	158·0

Eutektikum zwischen <i>m</i> -Phenylendiamin und der Verbindung	} bei 41° und 11 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
1 Mol. Brenzkatechin — 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin	
Schmelzpunkt der Verbindung von	} bei 64·5° und 50·5 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
1 Mol. Brenzkatechin — 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin	
Eutektikum zwischen Brenzkatechin und der Verbindung	} bei 56° und 57 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
1 Mol. Brenzkatechin — 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin	
Eutektikum zwischen <i>m</i> -Phenylendiamin und der Verb. 1 Mol. Resorcin — 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin	} bei 33° und 20 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
Schmelzpunkt der Verbindung von	
1 Mol. Resorcin — 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin	} bei 79° und 50·5 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
Eutektikum zwischen der Verbindung	
1 Mol. Resorcin — 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin und Resorcin	} bei 53° und 72 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
Eutektikum zwischen <i>m</i> -Phenylendiamin und der Verbindung von	
1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin — 1 Mol. Hydrochinon	} bei 60° und 6 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
Schmelzpunkt der Verbindung	
1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin — 1 Mol. Hydrochinon	} bei 127° und 50·5 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol
Eutektikum zwischen der Verb. 1 Mol. <i>m</i> -Phenylendiamin — 1 Mol. Hydrochinon und Hydrochinon	
	} bei 120° und 58 ⁰ / ₁₀ Dioxybenzol

In dem System *p*-Phenylendiamin—Brenzkatechin, dessen Zustandsdiagramm in Fig. 18 dargestellt ist, liegt das Maximum der Schmelzlinie bei 108°, das dem homogenen Schmelzpunkt der Verbindung beider Komponenten entspricht, bei rund 60% Brenzkatechin. Wir müssen also auf eine Zusammensetzung der hier vorliegenden Verbindung von

3 Molekülen Brenzkatechin und 2 Molekülen *p*-Phenylendiamin schließen, der ein Gehalt von 60·5% Dioxybenzol entspricht, indem die Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung mit 50·5% sowie die der Verbindung von 2 Molekülen Brenzkatechin und 1 Molekül Phenylendiamin mit 67·1% Dioxybenzol je am absteigenden Ast der Schmelzlinie liegen. Das Eutektikum der hier vorliegenden Verbindung von 3 Molekülen Brenzkatechin und 2 Molekülen Phenylendiamin mit *p*-Phenylendiamin liegt bei 99° und 35% Brenzkatechin, das mit Brenzkatechin bei 87·5° und 85% Brenzkatechin.

Im System *p*-Phenylendiamin—Resorcin liegt, wie das Zustandsdiagramm in Fig. 19 es zeigt, wieder eine äquimolekulare Verbindung vor, weil bei einer einer solchen Verbindung ent-

sprechend zusammengesetzten Schmelze, das ist bei einem Gehalt von 50·5% Resorcin, die Schmelzlinie durch ein bei 116° liegendes Maximum geht. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung *p*-Phenylendiamin—Resorcin mit *p*-Phenylendiamin liegt bei 102° und bei 32·5%, das Eutektikum mit Resorcin bei 94° und 85% Resorcin.

Auch im System Hydrochinon—*p*-Phenylendiamin liegt, wie das Zustandsdiagramm in Fig. 20 es zeigt, eine äquimolekulare Verbindung vor, indem bei einer dieser Verbindungen entsprechend zusammengesetzten Schmelze, das ist bei einem Gehalt von 50·5% Hydrochinon, die Schmelzlinie durch ein Maximum bei 193° geht. Außerdem liegt aber hier ein zweiter, einen neuen Bodenkörper anzeigender Ast der Schmelzlinie vor, der bei 155° und einer Zusammensetzung der Schmelze von zirka 75·6% Hydrochinon durch ein Maximum geht, was einer Zusammensetzung dieser zweiten Verbindung von 3 Molekülen Hydrochinon und 1 Molekül Phenylendiamin entspricht.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 152° und 81% Hydrochinon, das Eutektikum mit der äquimolekularen Verbindung bei rund 155° und 72% Hydrochinon. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit *p*-Phenylendiamin liegt bei 7% Hydrochinon und entspricht einer Temperatur von 134°.

IV. Die Systeme der drei isomeren Phenylendiamine mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol und mit den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Wie aus den in den Tabellen XXI bis XXV niedergelegten und in den Fig. 21 bis 25 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen hervorgeht, gibt weder 1, 2, 4-Dinitrotoluol noch *o*-Dinitrobenzol mit den untersuchten Phenylendiaminen Verbindungen in festem Zustande, sondern nur einfache Eutektika.

Die Lage derselben entspricht folgenden Temperaturkonzentrationspaaren:

Tabelle XXI.

System Dinitrotoluol—*o*-Phenylendiamin.

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 4·337 g			
Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·337	0·0	99·80
0·295	4·632	6·3	98·0
0·905	5·242	17·2	94·1
1·404	5·741	24·4	91·0
2·380	6·717	35·3	86·2
3·248	7·585	42·8	82·0
4·144	8·481	48·7	78·5 ¹
5·897	10·234	57·6	72·1
7·897	12·234	65·0	65·0
8·463	12·800	66·1	63·2
9·256	13·593	68·0	62·0 ¹
9·946	14·283	69·6	60·0
11·046	15·383	71·8	58·8
12·356	16·693	74·5	56·2 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51·9°

Menge Dinitrotoluol: 4·770 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·770	100·0	69·00
0·190	4·960	96·2	66·0
0·556	5·326	89·6	61·0
1·275	6·045	78·8	52·1
1·814	6·584	72·4	58·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51·8°

Tabelle XXII.

System 1, 2, 4-Dinitrotoluol—*m*-Phenylendiamin.

Menge Dinitrotoluol: 6·508 g			
Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·508	0·0	69·2°
0·301	6·809	4·4	65·7
0·456	6·964	6·5	63·7
0·990	7·498	14·4	59·3
1·585	8·093	21·1	55·1
2·616	9·124	28·6	49·1
3·469	9·977	34·7	44·0
4·286	10·794	39·7	39·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°

Menge Phenylendiamin: 5·084 g			
Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·084	100·0	62·0°
0·565	5·649	90·0	58·2
1·221	6·305	80·7	54·3
1·941	7·025	72·4	50·8
2·631	7·715	65·9	47·7
3·761	8·845	57·5	41·8 ¹
4·521	9·605	53·0	39
5·374	10·458	48·7	37·8
7·226	12·310	41·3	38
8·304	13·388	38·0	41·0
13·897	18·981	26·8	51·0

Tabelle XXIII.

System *p*-Phenylendiamin – 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 4·922 g			
Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·922	0·0	138·0 ⁰
0·282	5·204	5·4	135·5
1·032	5·954	17·7	130·0 ¹
2·345	7·267	32·2	121·0
3·327	8·249	40·3	111·0
4·735	9·657	49·0	98·0 ²
6·509	11·431	57·0	85·0 ³
8·551	13·473	63·8	72·0
12·497	17·419	71·0	52·0
16·115	21·037	76·5	53·0
20·765	25·687	81·0	56·5 ⁴
1			Sekundäre eutektische Krystallisation bei 49·0°
2	»	»	» 48·7°
3	»	»	» 48·9°
4	»	»	» 48·8°

Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 4·021 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·021	100·0	69·0 ⁰
0·264	4·285	94·0	66·0
0·789	4·810	83·7	58·2 ¹
1·152	5·173	78·0	54·0
2·607	6·628	60·6	78·8
1			Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48·8°

Tabelle XXIV.
System *o*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin.

Menge <i>o</i> -Dinitrobenzol: 3·820 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·820	0·0	115·0 ⁰
0·286	4·106	6·9	109·8
0·514	4·334	11·8	106·0
0·688	4·508	15·2	103·0
1·157	4·977	23·1	96·5
1·660	5·480	33·0	88·0
2·368	6·188	38·2	83·8
3·512	7·332	48·0	74·0
4·277	8·097	52·8	77·2 ¹
5·393	9·213	58·5	81·0
6·505	10·325	63·0	84·0
7·856	11·676	67·6	87·1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74·1°

Menge Phenylendiamin: 2·760 g			
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·760	100·0	99·8 ⁰
0·265	3·025	91·2	97·0
0·465	3·225	85·5	95·1
0·791	3·551	77·7	91·5 ¹
1·682	4·442	62·3	83·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73·8°

Tabelle XXV.

System *o*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin.

Menge <i>o</i> -Dinitrobenzol: 3·078 g			
Zusatz von Diamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·078	0·0	115·0 ⁰
0·375	3·453	10·8	106·0
1·101	4·179	26·5	92·2
1·797	4·877	36·8	85·0
2·421	5·501	44·0	79·0
3·222	6·302	51·1	72·0
3·980	7·060	56·3	66·0
5·152	8·231	62·5	60·0 ¹
5·901	8·981	65·7	54·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·2°
² > > > > 42·0°

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 3·965 g			
Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·965	100·0	62·9
0·247	4·212	94·1	59·5
0·441	4·406	88·5	55·1
0·881	4·846	85·9	52·5
1·059	5·336	74·3	43
1·847	5·812	68·2	52

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·9°

Im System:

1, 2, 4-Dinitrotoluol— <i>o</i> -Phenylendiamin	51·9°	und	78·5%	Dinitrotoluol.
»	— <i>m</i> -	»	35·0°	» 55%
»	— <i>p</i> -	»	49·0°	» 72%
<i>o</i> -Dinitrobenzol— <i>o</i> -		»	74·1°	» 48% <i>o</i> -Phenylendiamin.
»	— <i>m</i> -	»	42·0°	» 74% <i>m</i> -

Die Untersuchung des Systems *o*-Dinitrobenzol—*p*-Phenylendiamin mußte deshalb unterbleiben, weil in diesem System infolge des Eintretens einer sekundären chemischen Reaktion allzstarke »Verschmierungserscheinungen« eintraten, die die Feststellung des primären Krystallisationsvorganges unmöglich machten.

Die Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse in den drei Systemen von *m*-Dinitrobenzol und den drei isomeren Phenylendiaminen sind in den Tabellen XXVI bis XXVIII wiedergegeben und in den Fig. 26 bis 28 graphisch dargestellt.

Man sieht aus Fig. 26, daß im System *m*-Dinitrobenzol—*o*-Phenylendiamin der der Verbindung entsprechende Ast des Schmelzdiagrammes ein nahezu horizontales Stück darstellt. Infolge der dieses Verhalten bedingenden weitgehenden Dissoziation der Verbindung im Schmelzfluß ist es nun ungemein schwer feststellbar, ob auf diesem Stück ein Maximum vorliegt oder dieses Stück gegen einen Umwandlungspunkt ansteigt.

Wenn man aber nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen bevorzugt, darf man aus der Tatsache, daß eine Zusammensetzung der Schmelze von 70·0%, die einer Verbindung von 3 Mol. Dinitrobenzol und 2 Mol. *o*-Phenylendiamin entspricht, noch in die primäre Abscheidungskurve der Verbindung fällt, während die nächststehenden einfach zusammengesetzten Verbindungen von 2 Mol. Dinitrobenzol—1-Phenylendiamin mit 75·8% Dinitrobenzol, beziehungsweise die äquimolekulare Verbindung mit 60·8% Dinitrobenzol Schmelzen entsprechen, die bereits in die Löslichkeitskurven der beiden reinen Komponenten fallen, dürfen wir mit größter Wahrscheinlichkeit schließen, daß die hier vorliegende Verbindung die Zusammensetzung von 3 Molekülen *m*-Dinitrobenzol und 2 Moleküle *o*-Phenylendiamin hat.

Tabelle XXVI.
System *o*-Phenylendiamin *m*-Dinitrobenzol.

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 4·271 g			
Zusatz von <i>m</i> -Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·271	0·0	99·8 ⁰
0·514	4·785	10·7	96·0
0·878	5·149	17·0	93·5
1·258	5·529	22·7	91·0
1·780	6·051	29·4	87·2
2·792	7·063	39·5	79·0
3·046	7·317	41·1	78·0
3·629	7·900	45·9	75·2 ¹
4·302	8·573	50·1	72·5
4·884	9·155	53·3	69·0
5·820	10·091	57·6	66·0
6·941	11·212	61·9	61·1 ²
7·641	11·912	64·1	59·0 ²
8·369	12·640	66·2	58·2 ³
9·576	13·840	69·1	58·0 ³
10·560	14·824	71·2	58·5 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58·2°
² » » » » 57·5°
³ Deutliches Auftreten einer neuen Krystallart.

Menge <i>m</i> -Dinitrobenzol: 4·188 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·188	100·0	89·0 ⁰
0·432	4·611	90·8	79·7
0·668	4·856	86·2	74·8
1·297	5·485	76·3	63·9 ¹
1·677	5·865	71·4	59·0
2·028	6·216	67·3	58·0 ³
2·617	6·805	61·5	61·7 ²
3·377	7·565	55·3	67·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58·0°
² » » » » 61·7°
³ Deutliches Auftreten einer neuen Krystallart.

Tabelle XXVII.
System *m*-Phenylendiamin – *m*-Dinitrobenzol.

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 4·769 g			
Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·769	0·0	61·9 ⁰
0·388	5·157	7·5	58·0
1·047	5·816	18·0	51·0
1·628	6·397	25·4	46·0
2·601	7·370	35·2	39·0 ¹
3·756	8·525	44·0	36·2
4·453	9·222	48·2	36·2
6·572	11·341	57·9	46·2 ¹

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36°

Menge Dinitrobenzol: 6·588 g			
Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·588	100·0	89·0 ⁰
0·463	7·051	93·5	82·8
0·932	7·520	87·7	77·1
1·996	8·584	76·8	67·5
3·232	9·820	67·1	57·2
4·895	11·483	57·4	46·0
6·612	13·200	50·0	36·0 ¹
7·138	13·726	47·9	36·2 ²
7·753	14·341	45·9	36·2 ²
8·862	15·450	42·6	36·0
9·895	16·483	39·8	36·7 ³
12·788	19·376	34·0	41·0 ³

1 Primäre Krystallisation des Eutektikums.
2 Seine Krystallisation einer neuen Krystallart der Verbindung.
3 Primäre Krystallisation von Diamin.

Tabelle XXVIII.
System *m*-Dinitrobenzol — *p*-Phenylendiamin.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 2·952 g			
Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·952	0·0	138·0 ⁰
0·671	3·623	18·3	129·0
1·207	4·159	29·0	124·0 ¹
1·780	4·732	37·6	119·5 ¹
2·674	5·626	47·5	113·0
3·835	6·787	56·5	106·0
5·555	8·507	65·2	97·0
6·181	9·133	67·6	94·0 ¹
6·911	9·863	70·0	90·0
8·568	11·520	74·3	84·0
9·547	12·499	76·3	79·0
10·676	13·628	78·3	74·0
13·432	16·384	81·9	77·0
16·800	19·752	85·0	79·0
21·009	23·961	88·0	81·0 ¹
28·996	31·948	90·7	83·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74°

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 4·052 g			
Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·052	0·0	138 ⁰
0·410	4·462	9·2	134
1·159	5·211	22·2	127
1·785	5·837	36·0	120
2·632	6·682	39·5	118
4·225	8·277	51·0	110
6·714	10·766	62·7	100
16·046	20·098	80·0	75·5

Menge <i>m</i> -Dinitrobenzol: 6·121 g			
Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	6·121	100·0	89·0 ⁰
0·319	6·440	95·0	85·5
1·257	7·378	83·0	78·0
2·860	8·981	68·0	93·0

Das Eutektikum dieser Verbindung mit *m*-Phenylendiamin liegt dann bei 58° und 65% *m*-Dinitrobenzol, das Eutektikum mit Dinitrobenzol bei 58° und 71% *m*-Dinitrobenzol.¹

Auch im System *m*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin stellt das einer Verbindung entsprechende Stück beider Stoffe der Schmelzlinie infolge weitgehender Dissoziation derselben im Schmelzfluß ein nahezu horizontales Stück der Schmelzlinie dar. Da so ziemlich in die Mitte desselben die Zusammensetzung einer Schmelze mit 43·8% Dinitrobenzol fällt, die einer Verbindung von 1 Molekül *m*-Dinitrobenzol und 2 Molekülen *m*-Phenylendiamin entspricht, während die Zusammensetzungen der übrigen einfacher zusammengesetzten Verbindungen weit außer das horizontale Stück der Schmelzlinie fallen, dürfen wir schließen, daß hier die obengenannte Verbindung als Bodenkörper vorliegt.

Ihr Eutektikum mit *m*-Phenylendiamin liegt bei 36° und 40% *m*-Dinitrobenzol, mit *m*-Dinitrobenzol bei 36° und 50% *m*-Dinitrobenzol.

Mit *p*-Phenylendiamin gibt *m*-Dinitrobenzol keine Verbindung, wie das Zustandsdiagramm in Fig. 28 es zeigt, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 74° und 78% *m*-Dinitrobenzol.

Die Versuchsergebnisse mit den Systemen von *p*-Dinitrobenzol und den drei isomeren Phenylendiaminen geben die Tabellen XXIX bis XXXI wieder. Wie man aus der graphischen Darstellung der Zustandsdiagramme in den Fig. 29 und 30 sieht, gibt weder *o*-Phenylendiamin noch *m*-Phenylendiamin mit *p*-Dinitrobenzol eine Verbindung, sondern es liegen hier einfache Eutektika bei 84·3°, beziehungsweise 55·0° und bei 35%, beziehungsweise 19% *p*-Dinitrobenzol vor.

¹ Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Zusammensetzung dieser Verbindung bereits nahe dem Eutektikum mit Dinitrobenzol liegt, wäre es auch möglich, daß längs des horizontalen Astes der Schmelzlinie die Verbindung 2 *m*-Dinitrobenzol—1 *o*-Phenylendiamin als Bodenkörper vorliegt. Das Eutektikum auf der dinitrobenzolreichen Seite hätte also diesfalls den Charakter eines Umwandlungspunktes. Weniger wahrscheinlich sind die gleichen Überlegungen für die äquimolekulare Verbindung.

Tabelle XXIX.

System *o*-Phenylendiamin—*p*-Dinitrobenzol.

Menge *o*-Phenylendiamin: 4·344 g

Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·344	0·0	100·00
0·124	4·468	2·7	99·0
0·478	4·822	9·8	95·5
0·871	5·215	16·7	93·0 ¹
1·134	5·478	20·6	91·0 ¹
1·666	6·010	27·6	88·0 ¹
2·190	6·534	33·5	85·5
2·606	6·950	37·4	90·0
2·927	7·271	40·0	94·5
3·618	7·962	45·4	102·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84·3°

Menge *p*-Dinitrobenzol: 2·851 g

Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·851	100·0	169·90
0·318	3·169	90·0	158·0
1·066	3·917	73·0	137·0 ¹
1·790	4·641	61·6	122·0
3·290	6·150	46·4	103·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84·3°
² > > > > 84·5°

Tabelle XXX.

System *p*-Dinitrobenzol—*m*-Phenylendiamin.

Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 2·323 g			
Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·323	100·0	170°
0·175	2·498	93·0	160·5
0·555	2·878	81·0	148
1·155	3·478	67·0	132
1·833	4·156	56·0	119 ° ¹
3·293	5·616	41·5	97·8
5·158	7·481	31·0	82·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54·5°

Menge Phenylendiamin: 4·333 g			
Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·333	0·0	62·0°
0·218	4·551	4·8	60·0 ¹
0·485	4·818	10·1	58·5 ²
0·844	5·177	16·3	56·0
1·384	5·717	24·2	69·0 ¹
2·127	6·460	32·8	85·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54·5°
² » » » » » 55·0°

Tabelle XXXI.

System *p*-Dinitrobenzol—*p*-Phenylendiamin.

Menge Phenylendiamin: 1·568 g			
Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·568	0·0	138°
0·160	1·728	9·3	134
0·320	1·888	17·1	130 ¹
0·596	2·164	27·6	122 ¹
0·993	2·561	38·6	112 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 112°
² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Menge <i>p</i> -Dinitrobenzol: 1·568 g			
Zusatz von <i>p</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·568	100·0	170 °
0·098	1·666	164·0	94·0
0·324	1·892	153·0	82·5
0·531	2·090	145·8 ¹	75·0
0·870	2·438	134·0	63·5
1·424	2·992	120·0 ¹	52·3
1·741	3·309	112·0	47·4
1·921	3·488	114·0	45·0
2·633	4·201	113·0	37·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 112°

Nur im System *p*-Phenylendiamin – *p*-Dinitrobenzol liegt, wie das Zustandsdiagramm der Fig. 31 es zeigt, außer den Löslichkeitskurven der reinen Komponenten ein einer Verbindung derselben entsprechender, durch ein Maximum laufender Ast der Schmelzlinie vor.

Aus der Lage des Maximums dürfen wir hier als Bodenkörper die Verbindung 1 *p*-Dinitrobenzol—2 *p*-Phenylendiamin ansprechen, der ein Gehalt von 43·8% Dinitrobenzol entspricht.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit *p*-Phenylendiamin liegt bei 112° und 38·5% *p*-Dinitrobenzol, das Eutektikum mit *p*-Dinitrobenzol bei 112° und 47·5% *p*-Dinitrobenzol.