

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XIV. Mitteilung

Die binären Lösungsgleichgewichte von Pyrogallol mit aromatischen Aminen, beziehungsweise Säureamiden

Von

Robert Kremann und Ludwig Zechner

Aus der phys. chem. Abt. des Chemischen Institutes der Universität in Graz

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

Aus den in der Reihe der früheren Mitteilungen wiedergegebenen Zustandsdiagrammen von Phenolen und Aminen geht hervor, daß an jeder OH-Gruppe, beziehungsweise an jeder NH<sub>2</sub>-Gruppe sich je ein gelockertes Valenzelektron zu befinden scheint, deren Valenzkraftfelder sich gegenseitig zu binden vermögen, so daß die Verbindungen nachstehender Zusammensetzung dem Normaltypus entsprechen: Verbindungen von je 1 Mol einwertiger Phenole und einwertiger Amine,<sup>1</sup> von 2 Mol einwertiger Phenole und 1 Mol zweiwertiger Amine,<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> R. Kremann, *Monatsh. f. Chemie*, 27, 1906. — Philip, *Journ. chem. Soc.*, 83, 814, 1903.

<sup>2</sup> R. Kremann und Petritschek, XI. Mitt., *Monatsh. f. Chemie*, 38, 405, 1917.

von 1 Mol zweiwertiger Phenole und 2 Mol einwertiger Amine,<sup>1</sup> von je 1 Mol zweiwertiger Phenole und 1 Mol zweiwertiger Amine<sup>2</sup> usf.

Die nicht seltenen Ausnahmen von diesen dem »Normaltypus« entsprechenden Zusammensetzungen der Verbindungen erklären sich zum größten Teil durch eine Art sterischer Valenzbehinderung, indem sich die auf den Molekülen der Einzelkomponenten befindlichen Valenzkraftfelder durch räumliche Behinderung nicht frei in ihrer Gänze betätigen können.

Wir haben nun die binären Lösungsgleichgewichte von Pyrogallol, dem vicinalen Trioxybenzol, zunächst mit einwertigen Aminen (wie Anilin, *p*-Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin) untersucht. Die zugehörigen Zustandsdiagramme sind in den Fig. 1 bis 4 wiedergegeben.

Aus dem eingangs Gesagten ist zu erwarten, daß Pyrogallol als dreiwertiges Phenol mit 3 Molekülen eines einwertigen Amins zu Verbindungen zusammentreten kann, der Normaltypus dieser Verbindungen also der Zusammensetzung



entsprechen würde. Denn es vermag z. B. Pyrogallol auch 3 Moleküle Aceton zu binden, wie aus Versuchen von Schmidlin und Lang<sup>3</sup> hervorgeht.

Andererseits ist nach allen bisherigen Erfahrungstatsachen auf diesem Gebiete zu vermuten, daß gerade beim Pyrogallol, wo die drei OH-Gruppen, die Träger der freien Valenzkraftfelder in unmittelbarer Nachbarschaft sich befinden, für sterische Valenzbehinderungen von allen isomeren Trioxybenzolen die günstigsten, für die Verbindungsfähigkeit mit anderen Stoffen, also die ungünstigsten Bedingungen vorliegen würden.

Treten also solche sterische Valenzbehinderungen mit genügendem Schwellenwert der Neigung zur Bildung von

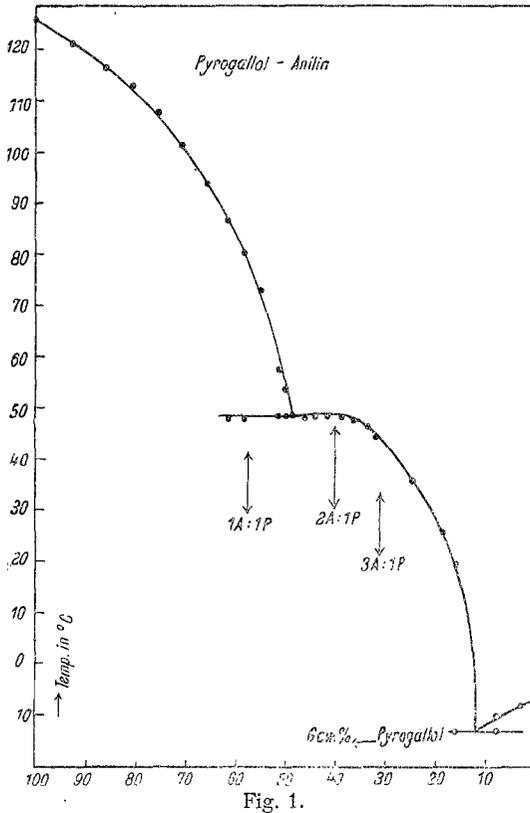
---

<sup>1</sup> Philip und Smith, Journ. chem. Soc., 87, 1735, 1900. — R. Kremann und Rodinis, II. Mitt., Monatsh. f. Chemie, 27, 125, 1906; R. Kremann und W. Csányi, VIII. Mitt., 37, 755, 1916.

<sup>2</sup> R. Kremann und W. Strobschneider, XIII. Mitt., Monatsh. f. Chemie, 39, 1917.

<sup>3</sup> Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch., 43, 2078, 1900.

Verbindungen vom Normaltypus entgegen, ist zu erwarten, daß Pyrogallol nur eine geringere Anzahl von Molekülen des Amins aufzunehmen imstande sein wird, als dem Normaltypus 1 Pyrogallol.3 Amin entspricht.



Wie aus den in den Fig. 1 bis 4 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen hervorgeht, trifft dies denn auch zu, indem Pyrogallol mit nur 2 Molekülen Anilin, *p*-Toluidin oder  $\beta$ -Naphthylamin, beziehungsweise mit nur einem Molekül  $\alpha$ -Naphthylamin Verbindungen im festen Zustand zu bilden vermag.

Man darf sich die Vorstellung machen, daß infolge der räumlichen Nähe der drei OH-Gruppen für die freie Betätigung eines, beziehungsweise zweier der drei auf ihnen befindlichen Valenzkraftfelder der Weg versperrt ist, sobald zwei, beziehungs-

weise ein Molekül des betreffenden Amids durch zwei, beziehungsweise eine OH-Gruppe aufgenommen wurden.

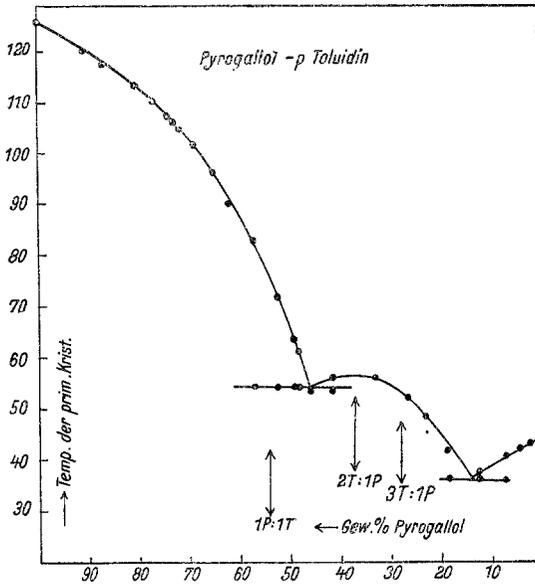


Fig. 2.

Interessant ist das verschiedene Verhalten der beiden Naphtylamine, von denen vom  $\beta$ -Naphtylamin 2 Moleküle, vom  $\alpha$ -Naphtylamin aber nur 1 Molekül von 1 Molekül Pyro-

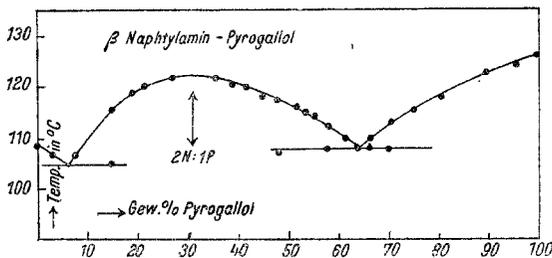


Fig. 3.

gallol (siehe Fig. 4) gebunden werden. Nach den bisherigen Erfahrungen wäre gerade das Umgekehrte zu erwarten, indem  $\beta$ -Naphtylamin gegen eine zweite Komponente mit einer größeren Einzelnaffinität ausgestattet zu sein scheint als das

$\alpha$ -Naphthylamin. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Naphthylamine Pyrogallol gegenüber kann man sich in diesem Falle folgendermaßen verständlich machen.

Wie bereits in der VII. und VIII. Mitteilung ausgeführt, erinnert das  $\beta$ -Naphthylamin, wahrscheinlich wegen der Flügelstellung der Amidogruppe, mehr an das Anilin, das  $\alpha$ -Naphthylamin, in welchem die  $\text{NH}_2$ -Gruppe näher der Kohlenwasser-

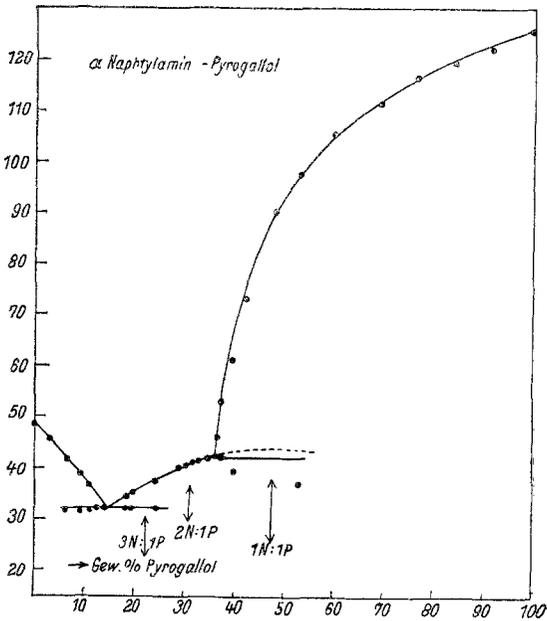


Fig. 4.

stoffbrücke steht, mehr an das Naphtalin selbst, in bezug auf die Neigung zur Bildung von Verbindungen mit einer zweiten Komponente.

Bei der Bindung je eines Moleküls der beiden Naphthylamine durch eine der OH-Gruppen des Pyrogallols wird das  $\alpha$ -Naphthylamin-Molekül räumlich näher den OH-Gruppen zu liegen kommen, als es beim  $\beta$ -Naphthylamin der Fall ist. Im ersteren Falle ist also bereits für die Aufnahme eines zweiten Moleküls  $\alpha$  Naphthylamin der Weg versperrt, während für die Aufnahme eines zweiten Moleküls  $\beta$ -Naphthylamin noch die Möglichkeit geboten ist, und beim  $\beta$ -Naphthylamin die räum-

liche Behinderung erst für die Aufnahme eines dritten Moleküls in Erscheinung tritt.

Im weiteren haben wir die binären Lösungsgleichgewichte von Pyrogallol einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andererseits untersucht.

Nach den eingangs gemachten Darlegungen würde dem Normaltypus von Verbindungen von Pyrogallol und Phenylendiaminen die Zusammensetzung



entsprechen. Aus den Beobachtungen mit den Systemen von Pyrogallol und einwertigen Aminen war aber von vornherein

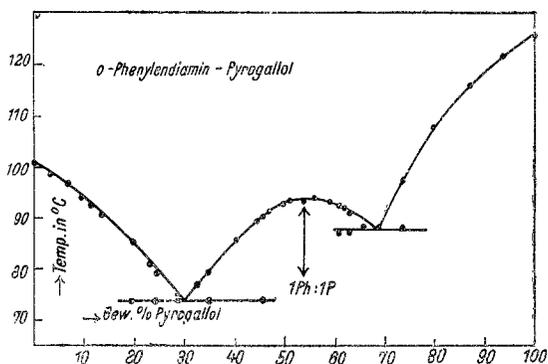
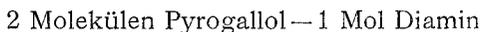


Fig. 5.

zu erwarten, daß 1 Mol Pyrogallol weniger Phenylendiamin zu binden vermag als diesem Normaltypus entspricht. In der Tat ergibt sich aus den in den Fig. 5 bis 7 dargestellten Zustandsdiagrammen, daß alle drei isomeren Phenylendiamine ausnahmslos äquimolekulare Verbindungen mit Pyrogallol liefern, also Verbindungen, in denen gewissermaßen 2 Moleküle Pyrogallol auf nur 2 Moleküle Diamin kommen. Im System *p*-Phenylendiamin-Pyrogallol scheidet sich aus den pyrogallolreichen Mischungen noch eine Verbindung von



ab.

Dies wird ganz verständlich, wenn man daran denkt, daß die beiden Aminogruppen beim *p*-Phenylendiamin von

den drei Isomeren räumlich am weitesten voneinander liegen und weiter voneinander entfernt sind als selbst die endständigen OH-Gruppen im Pyrogallol.

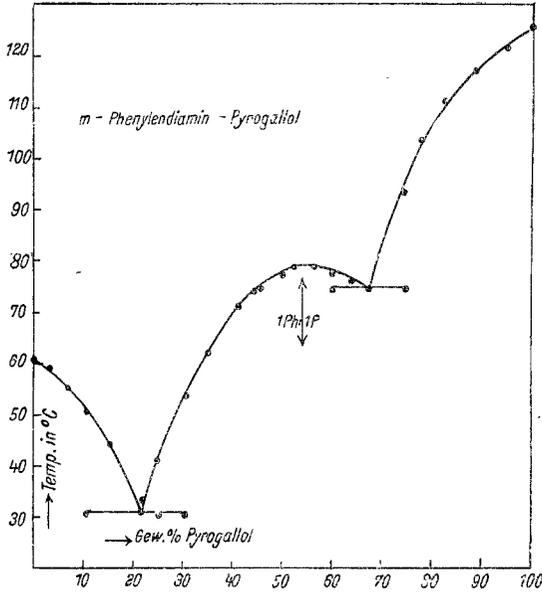


Fig. 6.

Während also wahrscheinlich bei der äquimolekularen Verbindung von Pyrogallol mit *o*-Diamin und vermutlich auch

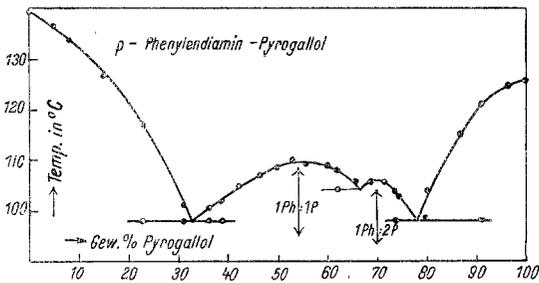


Fig. 7.

mit *m*-Diamin die beiden Amidogruppen an zwei OH-Gruppen des Pyrogallols gebunden sein dürften (in Analogie mit der Aufnahme von 2 Mol einwertiger Amine durch 1 Mol Pyro-

gallol), dürfte bei der äquimolekularen Verbindung von Pyrogallol und *p*-Diamin es infolge der weiten räumlichen Entfernung der beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen nur zur Bindung einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch eine OH-Gruppe kommen.

Ist aber in der Volumseinheit der Schmelze die Pyrogallolkonzentration genügend groß (was in den pyrogallolreichen Schmelzen der Fall sein wird), kann sich die zweite  $\text{NH}_2$ -Gruppe eines Moleküls *p*-Diamin nach Aufnahme eines Moleküls Pyrogallol frei betätigen durch Aufnahme eines zweiten Moleküls Pyrogallol.

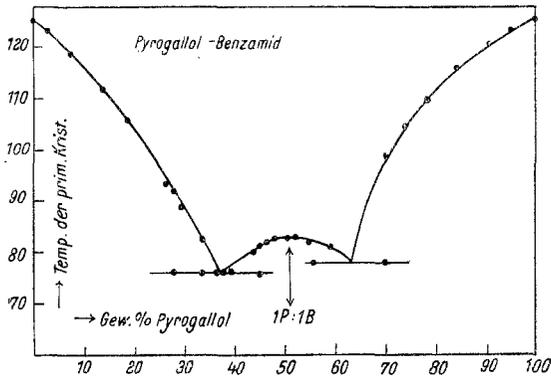


Fig. 8.

Die Bildung einer analogen Verbindung kann aber nach obigen beim *o*- und *m*-Isomeren schwer eintreten. Wenn tatsächlich auch die zweite Aminogruppe des *o*-, beziehungsweise *m*-Diamins an ein Molekül Pyrogallol gebunden ist, müßte erst eine Lösung dieser Bindung eintreten; ist aber eine solche vermutete Bindung von vornherein nicht eingetreten, so sind infolge der räumlichen Nähe der zweiten Amidogruppe zum ersten Pyrogallolmolekül gewiß sterische Behinderungen da, die der Aufnahme eines zweiten Moleküls Pyrogallol entgegenstehen, was beim *p*-Diamin *et. par.* nicht oder in weit untergeordnetem Maße der Fall ist.

Schließlich haben wir noch das Zustandsdiagramm von Pyrogallol mit Benzamid, beziehungsweise mit Acetamid als Vertretern der Säureamide aufgenommen.

Da in Säureamiden zwei Valenzkraftfelder vorhanden sind, die sich an zwei OH-Gruppen (also an zwei Moleküle ein und desselben Phenols oder ein Molekül eines zweiwertigen Phenols) zu binden vermögen, von Pyrogallol andererseits im Maximum zwei OH-Gruppen wirksam zu sein scheinen, ist es naheliegend, zu erwarten, daß 1 Mol Pyro-

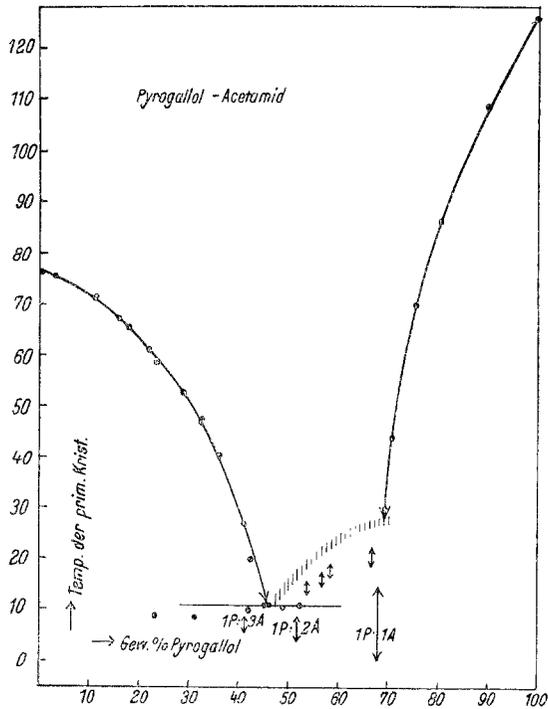


Fig. 9.

gallol mit nur 1 Mol des Säureamids zu Verbindungen zusammenzutreten wird.

In der Tat liegt, wie das Zustandsdiagramm in Fig. 8 es zeigt, im System Pyrogallol—Benzamid eine äquimolekulare Verbindung vor.

Im System Pyrogallol—Acetamid lassen sich nur die Schmelzlinien der beiden Komponenten realisieren, die sich aber keinesfalls in einem einfachen Eutektikum schneiden. Schmelzen des Konzentrationsintervalls von 45 bis 71% Pyro-

gallol (siehe Punkte  $\downarrow$  in Fig. 9) krystallisieren nicht auf Impfung mit Keimen der Komponenten primär.

Es liegt also in diesem Konzentrationsbereich eine Verbindung beider Stoffe als Bodenkörper vor, deren primäre Krystallisation sich infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit nicht beobachten läßt; Krystallisation trat erst bei starker Unterkühlung ein, so daß es in einigen Fällen gelang, die sekundäre eutektische Krystallisation der Verbindung mit Acetamid zu beobachten, nicht aber die primäre der Verbindung. Aus der gegenseitigen Lage der Löslichkeitskurven der Komponente, des Eutektikums der Verbindung mit Acetamid und des Konzentrationsintervalls, in dem die Verbindung sich im stabilen Gleichgewichte primär abscheiden würde, darf man aus Analogiegründen schließen, daß die Schmelzlinie der Verbindung ganz ungefähr den schraffierten Verlauf nehmen würde. Man sieht aus den Fig. 3 bis 9, daß auch in diesem Falle die Annahme einer äquimolekularen Verbindung die größte Wahrscheinlichkeit hat.

## Experimenteller Teil.

### I. Die Systeme von Pyrogallol mit einwertigen Aminien.

Die Versuchsergebnisse mit den vier Systemen von Pyrogallol einerseits, Anilin, Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin andererseits sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 4 graphisch dargestellt.

Wie Fig. 1 zeigt, liegt im System Anilin—Pyrogallol eine Verbindung von einem homogenen maximalen Schmelzpunkt von  $49^\circ$  bei rund 40% Pyrogallol vor. Dieses Maximum entspricht der Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Mol Pyrogallol und 2 Molekülen Anilin, für die sich ein Gehalt von 40·4% Pyrogallol berechnet. Die Verbindungen von 1 Mol Pyrogallol und 1 Mol Anilin, beziehungsweise mit 3 Mol Anilin, für die sich ein Gehalt von 57·5, beziehungsweise 31·1% Pyrogallol berechnet, sind hier ausgeschlossen, da die ihnen entsprechenden Schmelzen an absteigenden Ästen der Schmelzlinien liegen, ohne daß mehr als zwei eutektische Horizontale sich realisieren lassen.

Tabelle I.  
Pyrogallol—Anilin.

Menge Pyrogallol: 3·842 g			
Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·842	100·00	128·0°
0·307	4·149	92·60	121·0
0·613	4·455	86·24	116·4
0·930	4·772	80·51	112·3
1·226	5·068	75·81	107·6
1·594	5·436	70·68	101·1
2·003	5·845	65·73	94·0
2·412	6·254	61·43	86·81
2·739	6·581	58·38	80·31
3·148	6·990	54·96	73·0
3·638	7·480	51·36	57·5 <sup>2</sup>
3·838	7·680	50·03	54·0 <sup>2</sup>
4·042	7·884	48·73	48·5
4·461	8·303	46·27	48·6
4·870	8·712	44·10	48·7
5·339	9·231	41·62	49·0
6·004	9·846	39·02	48·9
6·618	10·460	36·73	48·0
7·573	11·379	33·76	46·6

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48·0°  
2 » » » » 48·4°

Menge Anilin: 4·497 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·497	0·00	— 6·7°
0·121	4·618	2·62	— 8
0·384	4·881	7·87	—12 <sup>1</sup>
0·848	5·345	15·87	+20 <sup>1</sup>
1·041	5·538	18·80	26
1·439	5·936	24·24	36
2·134	6·631	32·18	45

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei —13°

Tabelle II.  
System Pyrogallol—*p*-Toluidin.

Menge Pyrogallol: 3·245 g			
Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·245	100·00	125·5°
0·270	3·515	92·32	120
0·453	3·698	87·75	117
0·781	4·026	80·60	113
1·124	4·369	74·27	107·3
1·266	4·511	71·93	106
1·467	4·712	68·87	101·4
1·974	5·219	52·18	90
2·438	5·683	88·10	83
2·941	6·186	52·46	72 <sup>1</sup>
3·527	6·772	47·92	61 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54·3°

Menge Pyrogallol: 2·802 g			
Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·802	100·00	125·5°
0·828	3·630	77·19	110
1·055	3·857	72·65	106
1·487	4·289	65·33	96
2·082	4·884	57·37	83 <sup>1</sup>
2·890	5·692	49·23	63·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 54·3°

Menge <i>p</i> -Toluidin: 5·391 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·391	0·00	44°
0·122	5·513	2·21	43
0·257	5·648	4·55	42
0·421	5·812	7·24	40·3 <sup>1</sup>
0·769	6·160	12·48	37·5 <sup>1</sup>
1·224	6·615	18·50	42·1 <sup>1</sup>
1·613	7·004	23·03	48·5
1·946	7·337	26·52	52
2·608	7·999	32·60	55·8
3·827	9·218	41·52	55·9 <sup>2</sup>
4·616	10·007	46·09	53·8 <sup>3</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36°  
 2 » » » » 53·8°  
 3 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Tabelle III.

System  $\beta$ -Naphtylamin – Pyrogallol.

Menge $\beta$ -Naphtylamin: 4·702 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·702	0·0	109·0°
0·158	4·860	3·2	107·0
0·382	5·084	7·5	107·0
0·823	5·525	14·9	116 <sup>1</sup>
1·096	5·798	18·9	119·1
1·259	5·961	21·1	120·0
1·759	6·461	27·2	121·5
2·479	7·181	35·4	121·5
2·983	7·685	38·8	120·8
3·326	8·028	41·4	119·9
3·848	8·550	45·0	118·7 <sup>2</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 105°  
 2 » » » » 108·3°

Menge Pyrogallol: 5·190 g			
Zusatz von $\beta$ -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·190	100·0	126·0°
0·228	5·418	95·8	124·6
0·600	5·790	89·8	122·5
1·250	6·440	80·6	118
1·717	6·907	75·1	115·3
2·152	7·342	70·7	113·5 <sup>1</sup>
2·618	7·808	66·5	110·2
3·280	8·420	61·6	110 <sup>1</sup>
4·221	9·411	55·2	114·8
4·561	9·751	53·2	115·2

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 108·3°

Menge Pyrogallol: 2·527 g			
Zusatz von $\beta$ -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
1·434	3·961	63·8	108·0 <sup>3</sup>
1·845	4·372	57·8	112·5 <sup>1</sup>
2·364	4·891	51·7	116·2 <sup>2</sup>
2·676	5·203	48·6	117·9 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 108°  
<sup>2</sup> » » » » 107·6 bis 107·5°  
<sup>3</sup> Gleichzeitige eutektische Krystallisation

Tabelle IV.  
System  $\alpha$ -Naphtylamin—Pyrogallol.

Menge $\alpha$ -Naphtylamin: 4·188 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·188	0·0	48·5°
0·124	4·312	2·8	45·8
0·302	4·490	6·3	41·5
0·601	4·789	12·5	— <sup>1</sup>
0·938	5·126	18·3	32·0
1·356	5·544	24·5	? <sup>1</sup>
2·409	6·597	36·5	46·0 <sup>2</sup>
2·776	6·964	39·9	61 <sup>2</sup>
3·086	7·274	42·4	73

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 31·8°  
<sup>2</sup> > > > > 39·5°

Menge Pyrogallol: 3·416 g			
Zusatz von $\alpha$ -Naphtylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·416	100·00	126·0°
0·313	3·729	91·61	122·8
0·660	4·076	83·81	120·0
1·046	4·462	76·56	116·5
1·517	4·933	69·25	111·9
2·234	5·650	60·46	105·5
3·036	6·452	52·95	97·8 <sup>1</sup>
3·666	7·086	48·23	90·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°

Menge $\alpha$ -Naphtylamin: 3·393 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·393	0·0	48·0
0·361	3·754	9·6	39·1 <sup>1</sup>
0·511	3·904	13·1	32·2
0·765	4·158	18·4	34·0 <sup>2</sup>
1·117	4·510	24·8	37·5
1·423	4·816	29·5	40·0
1·597	4·990	32·0	40·9; 41·2
2·000	5·393	37·1	53 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 31°  
<sup>2</sup>    »                    »                    »                    » 32·2°  
<sup>3</sup> Sekundäre Krystallisation bei 41·7°

Menge $\alpha$ -Naphtylamin: 2·755 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·755	0·0	48·0
0·205	2·960	6·9	41·8
0·338	3·039	10·9	36·9 <sup>1</sup>
0·670	3·425	19·6	35·0 <sup>1</sup>
0·890	3·645	24·4	37·7
1·199	3·954	30·3	40·5
1·323	4·078	32·4	41·5
1·486	4·241	35·0	41·9

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 32°

Das Eutektikum der Verbindung von 2 Mol Anilin und 1 Mol Pyrogallol mit Anilin liegt bei  $-13^{\circ}$  und  $12\%$  Pyrogallol, ihr Eutektikum mit Pyrogallol bei  $48.4^{\circ}$  und  $48\%$  Pyrogallol.

Ganz analoge Verhältnisse liegen im System Pyrogallol—*p*-Toluidin vor, wie Fig. 2 es zeigt. Das Maximum des der Verbindung beider Komponenten entsprechenden Astes liegt bei rund  $57^{\circ}$  und  $37\%$  Pyrogallol, so daß wir auch hier auf eine Verbindung von 1 Mol Pyrogallol mit 2 Mol Toluidin schließen dürfen. Denn für eine solche Verbindung berechnet sich ein Gehalt von Pyrogallol von  $37.1\%$ , während für eine äquimolekulare, beziehungsweise eine Verbindung von 1 Mol Pyrogallol und 3 Molekülen Toluidin sich ein Pyrogallolgehalt von  $54.0$ , beziehungsweise  $28.2\%$  berechnet. Das Eutektikum der Verbindung von 2 Mol *p*-Toluidin mit 1 Mol Pyrogallol mit *p*-Toluidin liegt bei  $14\%$  Pyrogallol und  $36^{\circ}$ , mit Pyrogallol bei  $46\%$  Pyrogallol und  $53.8^{\circ}$ .

Auch im System  $\beta$ -Naphtylamin—Pyrogallol liegt eine Verbindung von 2 Mol  $\beta$ -Naphtylamin. 1 Mol Pyrogallol vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von  $122.5^{\circ}$  vor, indem das Maximum bei der einer solchen Verbindung entsprechenden Zusammensetzung der Schmelze liegt, d. i. bei  $30.7\%$  Pyrogallol. Der äquimolekularen Verbindung entspräche ein Pyrogallolgehalt von  $46.8\%$  der Verbindung von 1 Mol Pyrogallol und 3 Mol  $\beta$ -Naphtylamin ein solcher von  $22.7\%$ . Das Eutektikum der Verbindung Pyrogallol-2  $\beta$ -Naphtylamin mit Pyrogallol liegt bei  $108.3^{\circ}$  und  $64\%$  Pyrogallol, mit  $\beta$ -Naphtylamin bei  $105^{\circ}$  und  $6\%$  Pyrogallol.

Das Zustandsdiagramm des Systems  $\alpha$ -Naphtylamin—Pyrogallol besteht außer den Schmelzlinien der Komponenten aus der Schmelzlinie einer Verbindung beider Komponenten. Da die Zusammensetzung der Verbindungen von 1 Mol Pyrogallol mit 3, beziehungsweise 2 Mol  $\alpha$ -Naphtylamin, mit  $22.7$ , beziehungsweise  $30.7\%$  Pyrogallol je im ansteigenden Ast der Schmelzlinie liegen, kommt also die nächst pyrogallolreichere Verbindung, die äquimolekulare mit  $46.8\%$  Pyrogallol als Bodenkörper in Betracht. Die natürliche Verlängerung der Schmelzlinie der Verbindung (gestrichelte Kurve in Fig. 4) würde, wie man sieht,

auch in der Tat bei dieser Zusammensetzung ein Maximum durchlaufen. Dieser Verbindung entspricht also ein Umwandlungspunkt bei  $41.70^\circ$  und rund 36% Pyrogallol.

Mit steigendem Pyrogallolgehalt der Schmelzen sinkt die beobachtete Umwandlungstemperatur infolge Krystallisationsverzögerung. Deshalb mußte auch der exakte Nachweis der Zusammensetzung der Verbindung aus dem Maximum der Halzeiten bei der Umwandlungstemperatur unterbleiben.

Das Eutektikum der Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthylamin liegt bei  $32.2^\circ$  und bei 14% Pyrogallol.

## II. Die Systeme von Pyrogallol mit den drei isomeren Phenylendiaminen.

Die in den Tabellen V bis VII niedergelegten Versuchsergebnisse sind in den Fig. 5 bis 7 graphisch dargestellt.

Wie man aus den Fig. 5 und 6 sieht, liefern sowohl *o*- als *m*-Phenylendiamin mit Pyrogallol je eine äquimolekulare Verbindung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von  $93.6$ , beziehungsweise  $79^\circ$ , indem das Maximum des der Verbindung zugehörigen Astes bei einer der äquimolekularen Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze liegt, d. i. bei  $53.9\%$  Pyrogallol.

Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung von *o*-Phenylendiamin und Pyrogallol mit *o*-Phenylendiamin liegt bei 30% Pyrogallol und  $74.2^\circ$ , mit Pyrogallol bei 69% Pyrogallol bei  $88^\circ$ ; das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung von *m*-Phenylendiamin und Pyrogallol mit *m*-Phenylendiamin liegt bei  $21.5\%$  Pyrogallol und  $31^\circ$ , mit Pyrogallol bei 67% Pyrogallol und  $75^\circ$ .

Tabelle V.  
System *o*-Phenylendiamin—Pyrogallol.

Menge Pyrogallol: 4·656 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·656	100·0	126·0°
0·305	4·961	93·85	121·7
0·688	5·344	87·12	115·6
1·106	5·762	80·80	108
1·580	6·236	74·66	97·1 <sup>1</sup>
2·085	6·741	69·07	88
2·852	7·508	62·01	92 <sup>1</sup>
3·627	8·283	56·21	93·4

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 88°

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 5·203 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·203	0·0	100·9°
0·182	5·385	3·4	99
0·375	5·578	6·7	97
0·681	5·884	11·6	93
1·017	6·820	23·3	81 <sup>1</sup>
2·145	7·348	29·2	— <sup>1</sup>
2·822	8·025	35·2	79·8
3·585	8·788	40·8	86
4·694	9·897	47·4	92

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74°

Menge Pyrogallol: 2·602 g			
Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
1·007	3·609	72·10	— 3°
1·166	3·768	69·06	88·21
1·616	4·218	61·69	91·9 <sup>2</sup>

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.  
 2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87°  
 3 > > > > 87·6°

Menge <i>o</i> -Phenylendiamin: 3·471 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·471	0·0	100·9°
0·351	3·822	9·2	94·3
0·480	3·951	12·1	92·7
0·580	4·051	14·3	91·0
0·855	4·326	19·8	85·21
1·133	4·604	24·6	79·61
1·708	5·179	33·0	77·5 <sup>2</sup>
2·769	6·240	44·4	89·5
2·958	6·429	46·0	90·81
3·140	6·611	47·5	91·7
3·394	6·865	49·4	92·9
3·660	7·131	51·3	93·4
4·036	7·507	53·8	93·0
4·464	7·935	56·3	93·5
5·116	8·587	59·6	93·0
5·877	9·348	63·0	91·0 <sup>4</sup>
6·741	10·212	66·0	— 3

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74°  
 2 > > > > 73·2°  
 3 > > > > 88·1°  
 4 > > > > 87°

Tabelle VI.  
System Pyrogallol—*m*-Phenylendiamin.

Menge Pyrogallol: 3·399 g			
Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·399	100·0	126·0°
0·193	3·592	94·6	121·8
0·426	3·825	88·9	117·2
0·732	4·131	82·3	111·5
0·992	4·391	77·4	103·5

Menge Pyrogallol: 3·050 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
1·048	4·098	74·4	941°
1·487	4·537	67·2	75·1
1·710	4·760	64·1	76·0
2·010	5·060	60·3	77·8 <sup>1</sup>
2·337	5·387	56·6	79
2·769	5·819	52·4	78·9
3·027	6·077	50·2	77·5
3·654	6·704	45·5	74·7
4·374	7·414	41·1	70·9

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

Menge <i>m</i> -Phenylendiamin: 3·719 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·719	0·00	61°
0·153	3·872	3·95	59
0·284	4·003	7·09	55
0·442	4·161	10·62	51 <sup>1</sup>
0·686	4·405	15·67	44·5
1·044	4·763	21·92	33 <sup>2</sup>
1·268	4·987	25·43	— 1
1·666	5·385	30·94	54 <sup>1</sup>
2·153	5·872	35·19	63
2·916	6·680	44·33	74
3·831	7·550	50·74	77·7

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 30·5°  
<sup>2</sup> » » » » » 31·0°

Tabelle VII.

System *p*-Phenylendiamin—Pyrogallol.

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 3·622 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·622	0·0	139·8°
0·177	3·799	4·7	136·5
0·310	3·932	7·9	134·1
0·675	4·297	15·3	127·0
1·090	4·712	23·1	117·4 <sup>1</sup>
1·624	5·246	31·0	101·3 <sup>1</sup>
2·340	5·962	39·2	101·9 <sup>1</sup>
3·142	6·764	46·6	107·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 98°

Menge Pyrogallol: 3·398 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·398	100·0	126·0
0·117	3·515	96·67	124·9
0·327	3·725	91·22	121 <sup>1</sup>
0·546	3·944	86·15	115
0·824	4·222	80·48	104·2 <sup>1</sup>
1·178	4·576	74·26	103
1·622	5·020	67·69	106
2·193	5·591	60·78	108·6
2·715	6·113	55·59	109·5
3·274	6·672	50·93	108·9

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 98°

Menge Pyrogallol: 3·144 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·144	100·0	126·0
1·126	4·270	73·83	104 <sup>1</sup>
1·239	4·383	71·73	105·8
1·434	4·578	68·68	106
1·656	4·800	65·50	105·7
1·943	5·087	61·80	107·8 <sup>2</sup>
2·117	5·261	59·76	108·9
2·471	5·615	56·0	109·7
2·795	5·939	52·9	109·9

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 98°  
<sup>2</sup> » » » » » 103·9°

Menge <i>p</i> -Phenylendiamin: 0·877 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	0·877	100·0	126°
0·507	1·384	36·6	100·5
0·560	1·437	39·0	102·1
0·638	1·515	42·1	105
0·754	1·631	46·2	107·1

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 98°

Auch im System *p*-Phenylendiamin—Pyrogallol liegt, wie Fig. 7 es zeigt, eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von rund 110° vor, indem dieses Maximum bei 54% Pyrogallol, der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, liegt.

Außerdem weist die Schmelzkurve in diesem System ein zweites Maximum bei 106° und 70% Pyrogallol auf. Einer derart zusammengesetzten Schmelze entspricht eine Verbindung von 1 Mol *p*-Phenylendiamin und 2 Mol Pyrogallol.

Die Existenz einer zweiten Verbindung in diesem System folgt im übrigen aus der Tatsache, daß sich hier eine dritte eutektische Horizontale realisieren ließ, entsprechend dem Eutektikum der beiden oberwähnten Verbindungen, das bei 104° und 66·5% Pyrogallol liegt.

Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit *p*-Phenylendiamin liegt bei 98° und 32·5% Pyrogallol, das Eutektikum der Verbindung von 2 Mol Pyrogallol und 1 Mol Phenylendiamin mit Pyrogallol bei 78% Pyrogallol und 78°

### III. Die Systeme von Pyrogallol und Benzamid, beziehungsweise Acetamid.

Die Versuchsergebnisse mit diesen beiden Systemen sind in den Tabellen VIII und IX wiedergegeben und in den Fig. 8 und 9 graphisch dargestellt.

Aus Fig. 8 sieht man das Benzamid und Pyrogallol eine äquimolekulare Verbindung liefern, indem der der Verbindung entsprechende Ast der Schmelzlinie durch ein Maximum bei 51% Pyrogallol geht, welcher Prozentgehalt der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung entspricht.

Der homogene maximale Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 83°, ihr Eutektikum mit Benzamid bei 37·5% Pyrogallol und 76°, ihr Eutektikum mit Pyrogallol bei 63·5% Pyrogallol und 78°.

Tabelle VIII.

## System Benzamid—Pyrogallol.

a) Menge Benzamid: 4·633 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·633	0·0	124·8°
0·153	4·786	3·2	122·9
0·378	5·011	7·5	119·1
0·774	5·407	14·3	112
1·046	5·679	18·4	106
1·774	6·407	27·7	92 <sup>1</sup>
2·654	7·287	36·4	76 <sup>2</sup>
3·025	7·658	39·5	— 1
3·665	8·298	44·2	80
4·059	8·692	46·7	81·5 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76°  
<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.  
<sup>3</sup> Sekundäre bei 75·5°

b) Menge Benzamid: 1·955 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·703	2·658	26·4	93·3°
0·813	2·768	29·4	89
0·978	2·933	33·3	82·5 <sup>1</sup>
1·177	3·132	37·6	76
1·996	3·951	50·5	82·7

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76°  
 2 Gleichzeitig eutektische Krystallisation

c) Menge Pyrogallol: 3·550 g			
Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·550	100	126·1°
0·173	3·723	95·35	124
0·365	3·915	90·68	121
0·647	4·179	84·58	116
1·024	4·574	74·12	104·9
1·504	5·054	70·24	99·0 <sup>1</sup>
2·415	5·965	59·51	81
2·810	6·360	55·82	82·3 <sup>1</sup>
3·241	6·791	52·28	83
3·843	7·393	48·02	82·9
4·230	7·780	45·63	81·5 <sup>2</sup>

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78°  
 2 » » » » 76°

Tabelle IX.  
System Pyrogallol—Acetamid.

a) Menge Acetamid: 2·647 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·647	0·0	76·5°
0·510	3·157	16·1	67·5
0·815	3·462	23·5	58·4 <sup>1</sup>
1·237	3·884	31·8	46 <sup>2</sup>
1·946	4·593	42·4	20 <sup>3</sup>
2·292	4·939	46·4	11 <sup>4</sup>
2·507	5·154	48·6	11 <sup>4</sup>
3·119	5·766	54·1	— <sup>5</sup>
3·502	6·149	56·9	— <sup>5</sup>

b) Menge Acetamid: 3·678 g			
Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·127	3·805	3·3	75·5°
0·468	4·146	11·3	71·3
0·801	4·479	17·9	65·7
1·084	4·726	22·2	60·9
1·485	5·163	28·8	52·5
1·770	5·448	32·5	47
2·058	5·736	35·9	40
2·569	6·247	41·1	27
3·102	6·780	45·7	11 <sup>4</sup>
4·086	7·764	52·6	11 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre Krystallisation bei 9°

<sup>2</sup> » » » 8·5°

<sup>3</sup> » » » 10°

<sup>4</sup> Krystallisation erfolgt erst nach starker Unterkühlung. Die angegebenen Haltpunkte entsprechen daher einer sekundären eutektischen Krystallisation und lassen sich die Punkte primärer Krystallisation nicht beobachten.

<sup>5</sup> Eine Krystallisation konnte trotz Impfens nicht beobachtet werden. Siehe ↑ in Fig. 9.

c) Menge Pyrogallol: 3·691 g			
Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·691	100·00	126°
0·393	4·084	90·38	108·4
0·891	4·582	80·55	86
1·200	4·891	75·46	70
1·522	5·213	70·80	44
1·831	5·522	66·84	— <sup>5</sup>
2·644	6·335	58·26	— <sup>5</sup>

<sup>1</sup> Eine Krystallisation konnte trotz Impfens nicht beobachtet werden.  
Siehe ↑ in Fig. 9.

Im System Pyrogallol—Acetamid konnte nur die Schmelzlinie der reinen Komponenten realisiert werden. Im Intervall von 46 bis 70% Pyrogallol konnte trotz Impfens mit Keimen der beiden Komponenten keine primäre Krystallisation erzielt werden, woraus zu schließen ist, daß in diesem Konzentrationsintervall dessen stabilem Gleichgewicht primäre Krystallisation einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Hierfür spricht auch der Umstand, daß in acetamidreichen Schmelzen, sowohl solchen, die primär Acetamid abscheiden, als primär die Verbindung abscheiden sollen, die sekundäre eutektische Krystallisation der Verbindung erfolgt und sich also die dem Eutektikum der Verbindung mit Acetamid entsprechende eutektische Horizontale bei 11° realisieren ließ.

Aus deren Schnittpunkt mit der Schmelzlinie von reinem Acetamid läßt sich das Eutektikum der Verbindung mit Acetamid zu 11° und 46% Pyrogallol ableiten. Pyrogallolreichere Mischungen, in Fig. 9 mit ↑ eingezeichnet, lassen sich überhaupt nicht, auch bei starker Unterkühlung und Impfen mit der äquimolekularen Verbindung Benzamid—Pyrogallol nicht, zur Krystallisation bringen. Da sich die Acetamidkurve

bis zu tieferen Temperaturen realisieren läßt als die Pyrogallolkurve, ist anzunehmen, daß die hypothetische Kurve der primären Abscheidung der Verbindung von ihrem Eutektikum mit Acetamid ansteigend gegen die Schmelzlinie des Pyrogallois verlaufen dürfte, also etwa wie der in Fig. 9 schraffiert gezeichnete Teil.

Man sieht, daß unter dieser Annahme auch hier die Existenz einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten am wahrscheinlichsten ist, indem sich für eine solche ein Gehalt von 68% Pyrogallol berechnet.

---