

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XVII. Mitteilung

Die binären Lösungsgleichgewichte von Diphenylamin mit Phenolen und ihren Derivaten

Von

Robert Kremann und Rudolf Schadinger

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

(Mit 11 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

Aus den früheren Mitteilungen geht hervor, daß Anilin mit Phenol,¹ den drei isomeren Dioxybenzolen,² mit Pyrogallol,³ von den drei Nitrophenolen mit *m*- und *p*-Nitrophenol,² sowie mit 1, 2, 4-Dinitrophenol⁴ zu Verbindungen zusammentritt.

Es schien uns nun von Interesse zu untersuchen, wie sich in genannten Systemen die Verhältnisse gestalten würden, wenn im Anilin ein Aminwasserstoff durch die Phenylgruppe ersetzt wird, wenn in obgenannten Systemen also jeweils statt Anilin Diphenylamin als die eine Komponente Verwendung

¹ Siehe Schreinemaker's Z. phys. Chem., 29, 581, 1899. Lidbury, daselbst, 39, 401, 1902.

² II. Mitteil. R. Kremann und O. Rodinis, Monatsh. für Chemie, 27, 125, 1906.

³ XIII. Mitteil. R. Kremann und L. Zechner, Monatsh. für Chemie, 39, 1918.

⁴ R. Kremann, Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. Wien, 115, 116, 369, 1906.

findet. Es ist ja ganz klar, daß durch Einführung einer zweiten Phenylgruppe der Unterschied der Heteropolarität zwischen

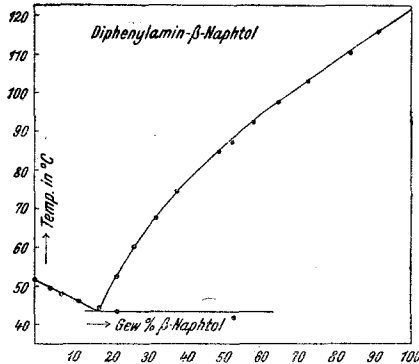


Fig. 1.

den Komponenten der obgenannten Systeme vermindert wird. Von Interesse schien es uns vor allem festzustellen, in welchem Grade diese Verminderung erfolgt.

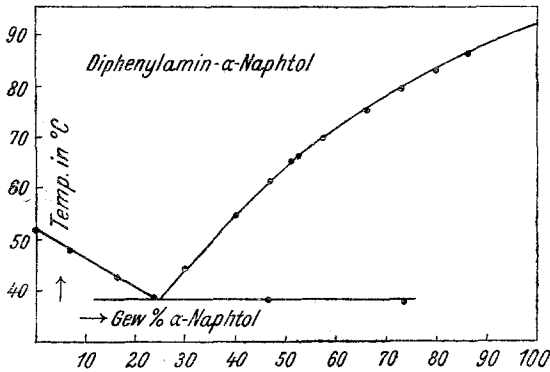


Fig. 2.

Abgesehen von der Verminderung der Heteropolarität der Komponenten sind gewiß auch Ursachen rein sterischer Natur für eine Verminderung der totalen Affinität der Komponenten zueinander mit ins Kalkül zu ziehen.

Hierfür sind den Literaturausgaben gewisse Belege zu entnehmen.

Während also, wie erwähnt, im System Anilin—1, 2, 4-Dinitrophenol eine Verbindung im äquimolen Verhältnis der Kom-

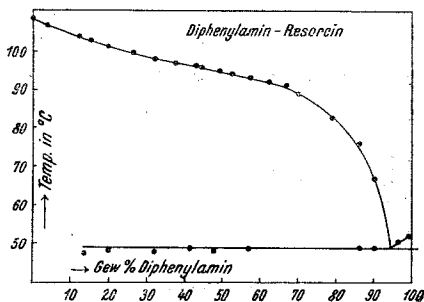


Fig. 3.

ponenten vorliegt, wird die Verbindungsfähigkeit sofort aufgehoben durch Einführung einer Acetylgruppe in das Anilin, indem α -Dinitrophenol und Acetanilid nur ein einfaches Eutektikum geben.¹

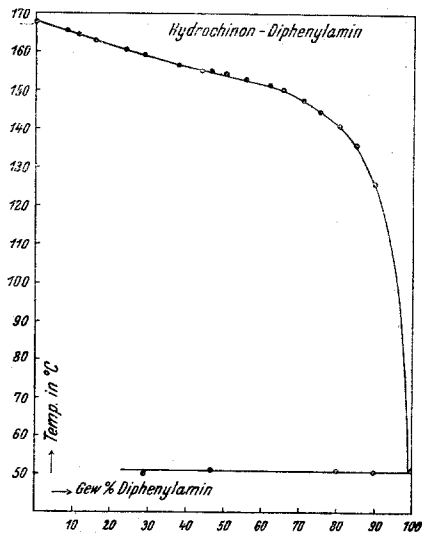


Fig. 4.

Hier ist die Verminderung der Heteropolarität der Komponenten allein gewiß nicht genügend, die Verminderung der Neigung zur Bildung von Verbindungen zu erklären.

¹ Crompton und Witheley, Journ. chem. Soc., 67, 327, 1895.

Durch Einführung zweier Methylgruppen in das Anilin scheint die Verbindungsfähigkeit Phenol gegenüber noch erhalten geblieben zu sein.

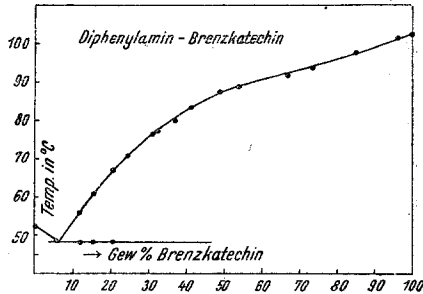


Fig. 5.

Dieser Fall ist jedoch nicht ganz geklärt. Aus dem Verlauf des Zustandsdiagramms schließt R. Kremann¹ auf die Existenz einer Verbindung, die infolge des Mangels an Keimen

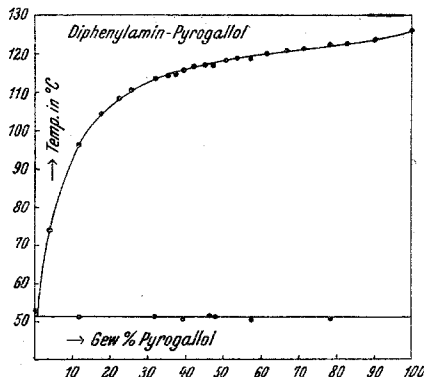


Fig. 6.

aus der viscosen Schmelze nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Für diese Annahme spricht übrigens auch der Kurvenverlauf der inneren Reibung dieses Systems bei höheren Temperaturen sowie bei isothermer Verdünnung

Bramley² hingegen hat im System Dimethylanilin—Phenol nur ein einfaches Eutektikum feststellen können.

¹ Monatsh. für Chemie, 27, 91, 1906.

² Journ. chem. Soc. Lond., 109, 469—496.

Ein gleiches ist der Fall beim System Phenol—Diphenylamin, wie Philip¹ festgestellt hat, sowie nach Bramley im System Diphenylmethylamin—Phenol. Andererseits schien es auf

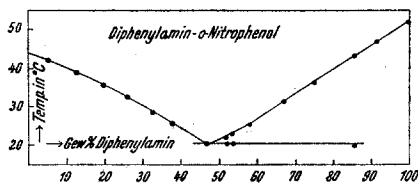


Fig. 7.

Grund vereinzelter Daten von Vignon² nicht unwahrscheinlich, daß beispielsweise Resorcin, α - und β -Naphthol mit Diphenylamin zu Verbindungen zusammentreten. Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, geben jedoch weder α - noch β -Naphthol (siehe

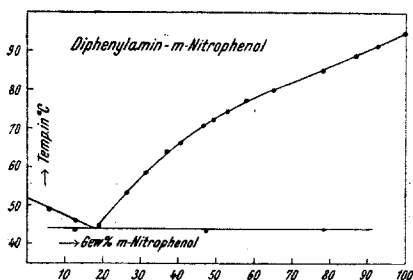


Fig. 8.

Fig. 1 und 2) noch Resorcin, Hydrochinon und Brenzkatechin (siehe Fig. 3 bis 5) noch Pyrogallol (siehe Fig. 6) mit Diphenylamin Verbindungen im festen Zustand, sondern nur einfache Eutektika. Die Schmelzlinien der Dioxybenzole sowie von Pyrogallol weisen stark ausgeprägte Inflexionspunkte auf, woraus sich erklärt, daß die einzelnen, von Vignon bestimmten Punkte im System Resorcin—Diphenylamin den Schluß auf Möglichkeit der Existenz einer Verbindung zulassen. Das Auftreten der Inflexionspunkte bei den Schmelzlinien der drei isomeren Dioxybenzole, die teilweise geradezu in Inflexions-

¹ Journ. Chem. Soc. Lond., 83, 814, 1903.

² Bull. Soc. chim. (3), 6, 656, 1891.

strecken ausarten, haben R. Kremann und E. Janetzky¹ auch schon an den Systemen von Naphtalin und den drei isomeren Dioxybenzolen beobachtet. In beiden Fällen ist der Inflexionspunkt bei dem System mit Brenzkatechin am wenigsten ausgeprägt.

Das Auftreten von Inflexionspunkten kann im allgemeinen bei dem normalen Verhalten der Komponente im flüssigen Zustande dann auftreten, wenn das Verhältnis von molekularer Schmelzwärme Q_0 zur absoluten Schmelztemperatur T_0 , Q/T_0 unter zirka 3·5 liegt.

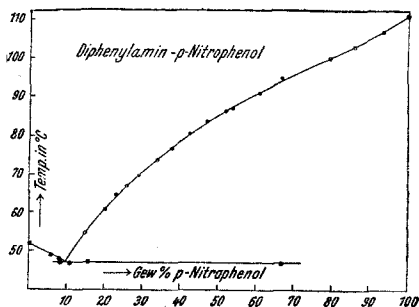


Fig. 9.

Führt man statt einer OH-Gruppe eine Nitrogruppe in das Phenol ein, ist das Ergebnis so ziemlich das gleiche. Nicht nur das *o*-Nitrophenol, von dem es als *o*-Disstitutionsderivat nach den bisherigen Erfahrungen zu erwarten war, sondern auch das *m*- und *p*-Nitrophenol geben, wie die Fig. 7 bis 9 es zeigen, mit Diphenylamin keine Verbindungen im festen Zustande, sondern einfache Eutektika.

Auch bei den Systemen Diphenylamin—*p*-Nitrophenol, beziehungsweise Diphenylamin—*m*-Nitrophenol zeigen (siehe Fig. 8, beziehungsweise Fig. 9) die Schmelzlinien der beiden Nitrophenole Inflexionspunkte, ähnlich, doch nicht in so stark ausgeprägtem Maße, wie es der Fall ist bei den Systemen der Dioxybenzole, beziehungsweise Pyrogallol mit Diphenylamin.

Bei noch weiterer schrittweiser Steigerung der Heteropolarität der Komponenten, also z. B. durch Einführung einer

¹ VI. Mitteil. Monatsh. für Chemie, 33, 1055, 1912.

weiteren Nitrogruppe, bleibt das Resultat das gleiche. Auch im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Diphenylamin liegt keine Verbindung im festen Zustande vor, sondern ein einfaches Eutektikum, wie Fig. 10 es zeigt. Erst durch Einführung einer dritten Nitrogruppe, also beispielsweise im System Trinitrophenol (Pikrinsäure)—Diphenylamin tritt eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten auf, die sich durch einen Umwandlungspunkt auszeichnet (Fig. 11). Beachtens-

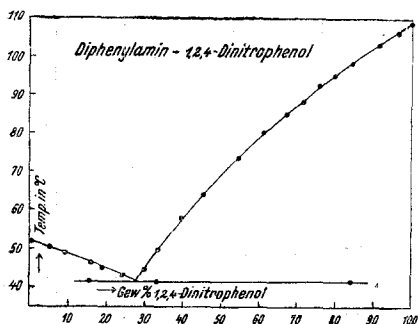


Fig. 10.

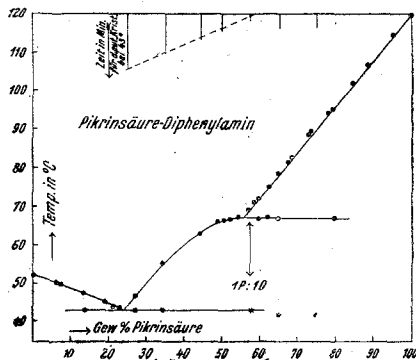


Fig. 11.

wert ist, daß die Bildungsgeschwindigkeit dieser Verbindung besonders aus pikrinsäurereichen Schmelzen verhältnismäßig nicht allzu schnell verläuft, so daß man beim Erstarren dieser bei nicht genügend langsamen Arbeiten auch noch die — etwas deprimierten — eutektischen Haltpunkte beobachtet, die dem Eutektikum mit Diphenylamin entsprechen.

Wegen der Details der Untersuchung dieses Systems sei auf die Ausführungen im experimentellen Teil verwiesen

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme der beiden Naphtole, der drei Dioxybenzole, beziehungsweise Pyrogallol mit Diphenylamin.

Die Versuchsergebnisse mit diesen sechs Systemen sind in den Tabellen I bis VI wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 6 graphisch dargestellt.

Tabelle I.
System Diphenylamin— β -Naphтол.

a) Menge: Diphenylamin 2·851 g.

Zusatz von β -Naphтол	Gesamtmenge	Gewichtsprozente β -Naphтол	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·851	0·0	52·0°
0·127	2·978	4·3	49·5
0·222	3·073	7·2	48·3
0·354	3·105	11·7	46·2 ¹
0·498	3·349	14·9	44·5
0·570	3·421	16·7	44·5
0·809	3·660	22·1	53·1 ²
1·016	3·867	26·3	60·5
1·339	4·190	32·0	68·0
1·722	4·573	37·8	75·0
2·727	5·578	48·9	85·2
3·075	5·926	58·2	87·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·5°
² „ „ „ „ „ 43·8

b) Menge: β -Naphтол 2·023 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozente β -Naphтол	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·023	100·0	121·5°
0·190	2·213	91·4	115·8
0·377	2·400	84·3	110·5
0·754	2·777	72·8	103·5
1·089	3·112	65·0	97·8
1·469	3·492	57·9	92·5
1·820	3·843	52·6	87·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·5°

Tabelle II.
System Diphenylamin— α -Naphtol.

a) Menge: Diphenylamin 2·025 g.

Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·025	0·0	52·0°
0·154	2·179	7·2	48·2
0·404	2·429	16·6	42·7
0·659	2·784	23·7	38·9 ¹
0·875	2·900	30·1	44·5
1·339	3·364	39·8	55·0
1·785	3·810	46·8	61·5 ²
2·116	4·141	51·1	65·2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·5°
² » » » » » 38·0

b) Menge: α -Naphtol 1·687 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·687	100·0	92·0°
0·404	2·091	80·7	84·0

c) Menge: α -Naphtol 2·517 g.

Zusatz von α -Naphtol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente α -Naphtol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·517	100·0	92·0°
0·404	2·921	86·6	86·5
0·633	3·150	80·0	83·0
0·915	3·432	73·3	79·5 ¹
1·278	3·795	66·3	75·5
1·850	4·367	57·6	69·8
2·262	4·779	52·6	66·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·0°

Tabelle III.
System Diphenylamin—Resorcin.

a) Menge: Diphenylamin 4·637 g.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·637	100·0	52·2°
0·172	4·809	96·4	50·5
0·515	5·152	90·0	68·0 ¹
0·779	5·416	86·0	76·0 ²
1·219	5·856	79·2	82·0
1·969	6·606	70·2	88·9
2·648	7·285	66·9	91·2
3·517	8·154	56·9	93·1 ³
4·193	8·830	52·6	94·0
4·791	9·428	49·2	95·1
6·051	10·688	42·9	96·4 ⁴
1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 48·9°		
2	>	>	> 49·2
3	>	>	> 49·2
4	>	>	> 48·9

b) Menge: Resorcin 4·548 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·648	0·0	108·9°
0·630	5·278	11·9	104·1 ¹
0·830	5·478	15·1	103·0
1·159	5·807	20·0	101·5 ²
1·673	6·321	26·5	100·0
2·185	6·833	32·0	97·8 ³
2·803	7·451	37·6	97·2
3·621	8·269	43·8	96·1
4·257	8·905	47·8	95·1 ⁴
7·406	12·054	61·5	92·0
1	Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47·5°		
2	>	>	> 48·2
3	>	>	> 48·2
4	>	>	> 48·4

Tabelle IV.

System Diphenylamin—Hydrochinon.

a) Menge: Diphenylamin 3·642 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·642	0·0	52·0°
0·407	4·049	10·1	126·0 ¹
0·653	4·295	15·2	136·0
0·891	4·533	19·7	141·0 ¹
1·188	4·830	24·6	144·5
1·488	5·130	29·0	147·5
1·888	5·530	34·1	150·5
2·234	5·876	38·0	151·5
2·851	6·493	43·9	153·0
3·559	7·201	49·4	154·0
4·123	7·765	53·1	155·1 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51·0°
² » » » » 50·8

b) Menge: Hydrochinon 4·230 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·230	0·0	168·2°
0·391	4·621	8·5	165·5
0·511	4·741	10·8	164·5
0·810	5·040	16·1	163·0
1·360	5·590	24·3	160·5
1·741	5·971	29·2	160·0 ¹
2·628	6·858	38·3	156·5
3·323	7·553	44·0	155·5
4·292	8·522	50·4	154·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 50·0°

Tabelle V.

System Diphenylamin — Brenzkatechin.

a) Menge: Diphenylamin 5·00 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	5·00	100·0	52·3°
0·28	5·28	94·7	49·0
0·67	5·67	88·2	56·0 ¹
0·90	5·90	84·7	61·0 ¹
1·30	6·30	79·4	67·5 ¹
1·62	6·62	75·5	71·0
2·23	7·23	69·1	77·0
2·96	7·96	62·8	80·0
3·82	8·82	56·7	83·5
5·06	10·06	49·7	87·5
5·83	10·83	46·2	89·0

¹ Sekundäre Krystallisation bei 48·2°

b) Menge: Brenzkatechin 5·00 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	102·8°
0·219	5·219	4·2	101·7
0·897	5·897	15·2	97·8
1·795	6·795	26·4	93·5
2·495	7·495	33·3	91·9 ¹
5·195	10·195	51·0	88·0
7·115	12·115	58·8	83·5
10·393	15·393	67·5	77·6 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46·1°² „ „ „ „ „ 48·5

Tabelle VI.
System Diphenylamin—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 3·135 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·135	100·0	126·0°
0·352	3·487	90·0	123·5
0·667	3·804	82·5	122·5
0·883	4·018	78·1	122·0 ¹
1·268	4·403	71·2	121·5
1·595	4·730	66·3	120·8
1·900	5·035	61·4	119·8
2·363	5·498	57·0	119·0 ¹
2·714	5·849	53·6	118·8
3·079	6·214	50·4	118·5
3·446	6·581	47·6	117·2 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 50·5°
² » » » » 51·0

b) Menge: Diphenylamin 3·360 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·360	0·0	52·0°
0·141	3·501	4·0	74·0
0·434	3·794	11·4	96·5 ¹
0·706	4·066	17·4	104·5
0·947	4·307	21·9	108·5
1·152	4·512	25·5	110·5
1·573	4·933	31·9	113·8 ¹
1·803	5·163	34·9	114·2
1·973	5·333	37·0	115·0
2·149	5·509	39·1	115·7 ²
2·472	5·832	42·4	116·7
2·761	6·121	45·1	116·9

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51·0°
² » » » » 50·5

Wie eingangs erwähnt, liegen in diesen sechs Systemen einfache Eutektika vor. Dieselben haben die folgende Lage:

Im System:

β -Naphthol—Diphenylamin

bei $43\cdot 8^\circ$ und $83\cdot 5$ Gewichtsprozent Diphenylamin;

α -Naphthol—Diphenylamin

bei $38\cdot 5^\circ$ und 76 Gewichtsprozent Diphenylamin;

Resorcin—Diphenylamin

bei $49\cdot 2^\circ$ und 94 Gewichtsprozent Diphenylamin;

Hydrochinon—Diphenylamin

bei $51\cdot 0^\circ$ und 99 Gewichtsprozent Diphenylamin;

Brenzkatechin—Diphenylamin

bei $48\cdot 5^\circ$ und $93\cdot 5$ Gewichtsprozent Diphenylamin;

Pyrogallol—Diphenylamin

bei $51\cdot 0^\circ$ und 99 Gewichtsprozent Diphenylamin.

II. Die Systeme der Mono-, beziehungsweise Polynitrophenole mit Diphenylamin.

Von den untersuchten fünf Systemen geben die Systeme:

o-Nitrophenol—Diphenylamin,

m-Nitrophenol—Diphenylamin,

p-Nitrophenol—Diphenylamin und

1, 2, 4-Dinitrophenol—Diphenylamin

einfache Eutektika. Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen VII bis X wiedergegeben und in den Fig. 7 bis 10 graphisch dargestellt. Die Lage der Eutektika in diesen vier Systemen ist die folgende:

Im System:

o-Nitrophenol—Diphenylamin

bei $20\cdot 5^\circ$ und $41\cdot 5$ Gewichtsprozent Diphenylamin;

m-Nitrophenol—Diphenylamin

bei 44·0° und 82 Gewichtsprozent Diphenylamin;

p-Nitrophenol—Diphenylamin

bei 47·0° und 90 Gewichtsprozent Diphenylamin;

1, 2, 4-Dinitrophenol—Diphenylamin

bei 41·6° und 72 Gewichtsprozent Diphenylamin.

Tabelle VII.

System *o*-Nitrophenol—Diphenylamin.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 5·549 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·549	0·0	43·5°
0·296	5·845	5·0	42·0
0·783	6·332	12·3	38·8
1·341	6·890	19·5	35·5
1·764	7·313	24·1	32·5
2·671	8·220	32·5	28·5
3·691	9·840	37·6	25·5
4·890	10·439	46·8	20·5 ¹
5·936	11·385	52·1	22·0 ²

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
 2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20·5°

b) Menge: Diphenylamin 2·760 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Diphenylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·760	100·0	52·0°
0·259	3·019	91·4	47·3
0·473	3·233	85·4	43·5 ²
1·039	3·799	74·7	36·5
1·359	4·119	67·0	31·5
2·011	2·749	57·7	25·5
2·389	5·149	53·6	23·0 ¹

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20·5°
 2 „ „ „ „ „ 20·0

Tabelle VIII.

System Diphenylamin—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: Diphenylamin 2·899 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·899	0·0	52·0°
0·185	3·084	6·0	49·3
0·438	3·335	13·1	46·2 ¹
0·697	3·596	19·4	45·0
1·047	3·946	26·5	53·5
1·342	4·241	31·6	59·0
1·654	4·553	36·6	64·1
1·964	4·863	40·4	66·5
2·561	5·460	46·9	71·2 ²
3·276	6·175	53·0	74·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°
² > > > > 43·8

b) Menge: *m*-Nitrophenol 3·459 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·459	100·0	94·5°
0·273	3·732	92·7	91·5
0·518	3·977	87·2	89·0
0·959	4·418	78·4	85·5 ¹
1·866	5·325	65·1	80·0
2·482	5·941	58·3	77·5
3·572	7·031	49·4	72·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°

Tabelle IX.

System *p*-Nitrophenol—Diphenylamin.a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·363 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·363	100·0	111·5°
0·237	3·600	93·4	108·0
0·557	3·920	85·8	104·0
0·898	4·261	78·9	100·5
1·660	5·023	67·0	95·3 ¹
2·169	5·532	60·8	91·5
2·917	6·280	53·7	87·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47°

b) Menge: Diphenylamin 2·969 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
1·527	4·496	34·0	74·0°
1·811	4·780	37·9	77·0
2·162	5·131	42·2	80·5
2·657	5·626	47·2	84·0
3·235	6·204	52·1	86·5

c) Menge: Diphenylamin 3·089 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·089	0·0	52·0°
0·197	3·286	5·9	48·8
0·237	3·362	8·1	47·8
0·395	3·484	11·3	— ¹
0·533	3·622	14·7	55·0
0·786	3·857	19·9	61·0 ¹
0·932	4·021	22·8	64·5
1·075	4·164	25·8	67·0
1·235	4·324	29·2	70·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 47°

Tabelle X.
System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Diphenylamin.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 2·496 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·496	100·0	108·0°
0·103	2·599	96·4	106·5
0·237	2·733	91·3	103·0
0·473	2·969	84·1	98·9 ¹
0·636	3·132	79·7	95·5
0·796	3·292	75·8	92·8
0·986	3·482	71·7	88·5
1·200	3·696	67·6	85·3
1·585	4·081	61·2	80·5
2·076	4·572	54·6	74·2
3·051	5·547	45·0	64·0
3·827	6·323	39·5	58·2
4·925	7·421	33·6	50·0 ¹
5·902	8·398	29·7	44·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·5°

b) Menge: Diphenylamin 2·639 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·639	0·0	52·0°
0·135	2·774	4·9	50·5
0·258	2·897	8·9	49·0
0·489	3·128	15·6	46·5 ¹
0·600	3·239	18·5	45·2
0·843	3·482	24·2	42·9

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·6°

Die Versuchsergebnisse mit dem fünften System Pikrinsäure—Diphenylamin sind in Tabelle XI wiedergegeben und in Figur 11 graphisch dargestellt.

Tabelle XI.
System Pikrinsäure—Diphenylamin.

a) Menge: Pikrinsäure 4·533 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·533	100·0	120·5
0·219	4·752	95·3	114·3
0·593	5·126	88·4	106·5
0·813	5·346	84·8	102·0
1·156	5·689	79·6	95·0 ¹
1·670	6·203	73·1	88·5
2·195	6·728	67·4	81·5
2·696	7·229	62·7	75·0 ¹
3·243	7·776	58·3	71·0
3·800	8·333	54·4	67·0
4·410	8·943	50·7	66·2
4·722	9·255	49·0	65·8
5·587	10·120	44·8	62·8

b) Menge: Pikrinsäure 3·401 g.

Zusatz von Diphenylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·645	4·046	84·1	102·0
0·962	4·363	77·8	94·0
1·223	4·624	73·6	89·0
1·546	4·947	68·7	82·5
2·506	5·907	57·6	68·9

¹ Haltpunkt der Umwandlung bei 67·0°

² Diese Schmelzen erstarren bis gegen 41 bis 40° vollständig.

c) Menge: Diphenylamin 3·993 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·993	0·0	52·0°
0·272	4·265	6·4	50·0
0·639	4·632	13·8	47·2 ¹
1·072	5·065	21·2	43·9
1·511	5·504	27·5	46·8 ¹
2·095	6·088	34·4	55·1 ¹
3·215	7·208	44·6	62·5
4·463	8·456	52·8	66·6
5·922	9·915	59·7	72·0 ²
6·561	10·554	62·2	75·1
7·402	11·395	65·0	78·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·0°
² Umwandlungstemperatur bei 66·5°

d) Menge: Diphenylamin 3·917 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·917	0·0	52·0°
0·303	4·220	7·1	49·5
0·599	4·516	13·3	47·5
0·938	4·855	19·3	45·0 ¹
1·178	5·095	23·1	43·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·8°

Wie man sieht, liegt hier eine Verbindung beider Stoffe als Bodenkörper vor, die sich durch einen Umwandlungspunkt bei 67·0° und rund 56 Gewichtsprozent Pikrinsäure auszeichnet.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Diphenylamin liegt bei 43° und einem Gehalt von 24% Pikrinsäure. Die Zusammensetzung der Verbindung ist zweifelsohne die einer äquimolekularen. Abgesehen von dem Umstand, daß bei sehr flacher Einmündung der Schmelzlinie der Verbindung in den Umwandlungspunkt die Zusammensetzung einer solchen Verbindung von 57.5% bereits sehr nahe dem Umwandlungspunkt zu liegen kommt, konvergieren, wie aus den Aufnahmen von Zeitabkühlungskurven konstanter Mengen verschieden zusammengesetzter Mischungen von Pikrinsäure und Diphenylamin (siehe Tabelle XII) hervorgeht, die Haltzeiten der eutektischen Krystallisation bei 43.0° im Konzentrationsbereich von 25 bis 50% Pikrinsäure gegen Null für eine der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung entsprechende Schmelze.

Andrerseits nehmen die Haltzeiten für die Umwandlung mit steigendem Pikrinsäuregehalt ab. Gleichwohl sind diese letzteren Haltpunkte nicht stark ausgeprägt und man beobachtet auffallenderweise in pikrinsäurereicheren Schmelzen, die also bei Einstellung des Gleichgewichtes bei 67° fest werden sollten, auch deutliche Haltpunkte bei etwas tieferen Temperaturen, als dem Eutektikum der Verbindung mit Diphenylamin entspricht, wie man denn überhaupt beobachtet, daß auch die pikrinsäurereicheren Schmelzen über 57% gleichfalls erst gegen 40 bis 41° vollkommen fest werden (siehe Tabelle XI).

Wir erklären uns dieses Verhalten durch eine infolge der verhältnismäßig geringen Bildungsgeschwindigkeit der Verbindung verzögerten Gleichgewichtseinstellung, so daß in den pikrinsäurereicheren Schmelzen während der Erstarrung noch unter 67° bis gegen 41 bis 40° neben der festen Verbindung unverbundene Pikrinsäure und unverbundenen Diphenylamin vorliegen, so daß die Erstarrung erst in einem pseudobinären Eutektikum dieser Komponenten erfolgt, das etwas unterhalb des binären Eutektikums der Verbindung und Diphenylamin liegt. Auch in Konzentrationsgebieten, in denen die Verbindung sich primär abscheidet, beobachtet man aus gleichen Gründen wie oben, bei nicht genügend langsamem Arbeiten, tiefer gelegene primäre (beziehungsweise sekundäre)

Krystallisationspunkte, als sie zur endgültigen Konstruktion des in Fig. 11 gegebenen Zustandsdiagramms Verwendung fanden.

Tabelle XII.

Zeitabkühlungskurven mit Mischungen von Diphenylamin und Pikrinsäure verschiedener Zusammensetzung.

Nr. der Mischung	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Primäre Krystallisation	Haltpunkt der Umwandlung in Grad Celsius	Haltzeit der Umwandlung in Minuten	Haltpunkt der eutektischen Krystallisation in Grad Celsius	Haltzeit derselben in Minuten
1	25·0	44·0	—	—	43·0	14
2	35·0	56·0	—	—	42·9	10
3	44·3	62·5	—	—	43·0	6·5
4	50·0	66·0	—	—	42·6	4·5
5	57·7	69·0	66·0	2	41·0	2
6	65·0	78·5	66·0	1	40·2	4
7	75·0	90·0	66·0	Knick	41·2	4

Unter Festhaltung an obiger Erklärung haben wir demgemäß auf die Wiedergabe dieser zu tief gelegenen, Ungleichgewichtswerten entsprechenden Punkte im allgemeinen verzichtet und die jeweils höchsten Temperaturen als die wahren Gleichgewichtstemperaturen in Tabelle XI aufgenommen, beziehungsweise zur Konstruktion der Fig. 11 verwendet.