

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXVII. Mitteilung

## Die binären Systeme von *m*- und *p*-Amidophenol mit Phenolen, beziehungsweise Nitrokörpern

Von

Robert Kremann, Egbert Lupfer und Othmar Zawodsky

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut  
der Universität in Graz

(Mit 20 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

Sowohl auf präparativem Wege als in systematischer Weise durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen wurde erkannt, daß ganz im allgemeinen Phenole mit Aminen zu Verbindungen zusammentreten. Die Ursache dieser Fähigkeit ist ganz allgemein im heteropolaren Charakter dieser beiden Stoffgruppen zu suchen. In quantitativer Beziehung läßt sich über die Zusammensetzung dieser Verbindungen sagen, daß im allgemeinen sich je eine OH-Gruppe an je eine NH<sub>2</sub>-Gruppe zu binden vermag, so daß also beispielsweise einwertige Phenole und einwertige Amine äquimolekulare Verbindungen liefern, 2 Mole einwertiger Phenole mit 1 Mol zweiwertiger Amine, und 1 Mol zweiwertiger Amine mit 2 Molen einwertiger Phenole zu Verbindungen zusammentreten.

Abweichungen von dieser einfachen Regel, dahingehend, daß es nicht zur vollen Valenzbetätigung im erörterten Sinne

kommt, sind durch Behinderungen dieser Valenzbetätigung, die der totalen Affinität der beiden heteropolaren Komponenten entgegenwirken, zu erklären. Ihre Ursachen lassen sich, wie in den früheren Mitteilungen dargelegt wurde, vielfach auf sterische Gründe zurückführen.

Hierbei ist es ganz klar, daß diese sterischen Valenzbehinderungen um so stärker ins Gewicht fallen werden, je geringer die totale Affinität der Komponenten sein wird, je geringer der Unterschied ihrer Heteropolarität sein wird.

Während bei größerer totaler Affinität der Komponenten diese sterischen Valenzbehinderungen äußerlich nicht zum Ausdruck kommen, weil die beiden Komponenten ihre noch freien Valenzkraftfelder restlos betätigen können, wird bei verminderter Affinität die sterische Valenzbehinderung durch Änderung der Zusammensetzung der in Frage kommenden Verbindungen, beziehungsweise durch deren Nichtexistenz, äußerlich erkennbar werden. Durch das Studium letzterer Fälle läßt sich dann der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung herauschälen und so das Bild der hier vorliegenden komplizierten Verhältnisse mit steigender Fülle des Versuchsmaterials der Klärung näher bringen.

In dieser Hinsicht schien es uns von Interesse, die Verbindungsfähigkeit von Phenolen und ihren Derivaten, anstatt Anilin gegenüber, mit den Amidophenolen durch Aufnahme der entsprechenden Zustandsdiagramme zu untersuchen.

Zweifelsohne wird der Unterschied der Heteropolarität der Phenole einerseits, Anilin andererseits durch Einführung einer OH-Gruppe in das Anilin, also beim Übergang zu den Aminophenolen vermindert.

Es schien also interessant, zu sehen, in welchem Grade die Negativierung des Anilins durch eine OH-Gruppe dessen Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen mit Phenolen beeinflußt. Hierbei kann es natürlich wieder nicht gleichgültig sein, an welcher Stelle die OH-Gruppe zur NH<sub>2</sub>-Gruppe eintritt, ob in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung.

Wir haben es uns zur Aufgabe gestellt, binäre Systeme der Phenole zunächst mit *m*-, beziehungsweise *p*-Amidophenol zu untersuchen.

Aus dem Zustandsdiagramm in Fig. 1 sieht man, daß *m*-Amidophenol ebenso wie Anilin eine äquimolekulare Verbindung mit Phenol gibt.

Beachtenswert ist hierbei, daß der Dissoziationsgrad dieser Verbindung im Schmelzfluß relativ gering und kaum kleiner sein dürfte als der der Verbindung Phenol—Anilin. Das würde also heißen, daß durch Einführung einer OH-Gruppe in *m*-Stellung im Anilin die totale Affinität gegenüber Phenol keine wesentliche Änderung erfährt.

Wohl tritt eine solche den beiden Naphtolen gegenüber in Erscheinung.

Von den beiden Naphtolen ist das  $\beta$ -Naphtol im allgemeinen mit kräftigeren Affinitäten ausgestattet, mehr zur Bildung von Verbindungen geneigt, als das  $\alpha$ -Naphtol. Dort, wo die totale Affinität der beiden Komponenten erheblich groß ist, geben beide Naphtole je mit einer zweiten Komponente Verbindungen. Bei Verminderung der totalen Affinität der binären Systeme eines Stoffes mit je einem der beiden Naphtole wird häufig der Fall beobachtet, daß wohl das  $\beta$ -Naphtol, nicht mehr aber das  $\alpha$ -Naphtol zu Verbindungen mit der zweiten elektropositiveren Komponente zusammentritt, bevor bei schließlich genügend verminderter Affinität in diesen Systemen keines der beiden Naphtole mehr die Neigung zur Bildung von Verbindungen hat.

J. Philip (Journ. chem. Soc., 83, 814, 1913) hat durch Aufnahme des entsprechenden Zustandsdiagrammes gezeigt, daß *p*-Toluidin und  $\alpha$ -Naphtol eine äquimolare Verbindung liefern. In Hinblick auf den mehrfach beobachteten Fall, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol eine verschiedene Neigung besitzen, mit ein und derselben zweiten Komponente zu Verbindungen zusammenzutreten, schien es von Interesse, auch die Zustandsdiagramme von *p*-Toluidin mit  $\beta$ -Naphtol sowie der beiden Naphtole mit Anilin zu untersuchen.

Was das System *p*-Toluidin— $\beta$ -Naphtol anlangt, so liegen einzelne unvollständige Angaben von Vignon [Bull. Soc. chim. (3), 6, 616; 1891] vor, die nicht streng entscheiden lassen, ob ein einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast

der Schmelzlinie vorliegt, oder aber die Schmelzlinie von  $\beta$ -Naphthol durch einen Wendepunkt verläuft.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, liefert, wie zu erwarten, *p*-Toluidin auch mit  $\beta$ -Naphthol eine äquimolekulare Verbindung. Bezüglich *p*-Toluidin verhalten sich also die beiden Naphthole ganz gleichartig. Auffallenderweise verhalten sich jedoch Anilin gegenüber die beiden Naphthole verschieden. Wie aus den in den Fig. 3 und 4 dargestellten Versuchsergebnissen zu sehen ist, gibt das  $\beta$ -Naphthol mit Anilin nur eine Verbindung, und zwar eine äquimolekulare, ebenso wie das *p*-Toluidin sowohl mit  $\beta$ - als mit  $\alpha$ -Naphthol zu je einer äquimolekularen Verbindung zusammentritt. Mit  $\alpha$ -Naphthol gibt das Anilin hingegen zwei Verbindungen, eine äquimolekulare und eine anilinreichere der Zusammensetzung 2 Mole Anilin : 1 Mol  $\alpha$ -Naphthol.

Wenn wir die Tatsache, daß sich in einem Zwei-Komponentensystem mehr als eine Verbindung bildet, als Zeichen verminderter Totalaffinität ansehen wollen — vgl. XI. Mitteilung von R. Kremann und Petritschek —, so dürfen wir sagen, daß die Beobachtung, daß Anilin mit  $\beta$ -Naphthol nur eine, mit  $\alpha$ -Naphthol hingegen zwei Verbindungen bildet, im Einklang steht mit der oben erwähnten Tatsache, daß das  $\beta$ -Naphthol bei seiner Valenzbetätigung mit stärkeren Affinitäten ausgestattet zu sein scheint als das  $\alpha$ -Naphthol. Wenn dieses unterschiedliche Verhalten *p*-Toluidin gegenüber nicht zum Ausdruck kommt, so ist dies wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der totale Affinitätsunterschied zwischen den Naphtholen und *p*-Toluidin größer sein muß als der zwischen den beiden Naphtholen und Anilin, so daß im ersteren Falle der kleinere Affinitätsunterschied der beiden Naphthole äußerlich zum Ausdruck kommt. Dies ist aber nur dann möglich, wenn wir annehmen, daß das *p*-Toluidin den beiden Naphtholen gegenüber mit einer größeren Einzelnaffinität ausgestattet ist als das Anilin, d. h. durch Einführung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in das Anilin dieses elektropositiviert wird.

Durch Einführung der OH-Gruppe in das Anilin in *m*-Stellung wird der Fall geschaffen, daß, wie die Fig. 5 und 6 es zeigen, wohl das  $\beta$ -Naphthol mit *m*-Amidophenol zu einer

äquimolekularen Verbindung zusammentritt, nicht aber das  $\alpha$ -Naphthol.

Während Anilin mit den Dioxybenzolen und Pyrogallol zu Verbindungen zusammentritt, und zwar beispielsweise 2 Mole Anilin mit 1 Mol Hydrochinon, beziehungsweise 1 Mol Anilin mit 1 Mol Brenzkatechin, 2 Mole Anilin mit 1 Mol Pyrogallol, gibt, wie die Fig. 7 bis 10 es zeigen, *m*-Amidophenol weder mit Brenzkatechin noch mit Resorcin noch mit Pyrogallol, sondern nur mit Hydrochinon eine Verbindung.

Aber auch diese Verbindung ist im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert. Infolge der Verminderung der totalen Affinität zwischen den Dioxybenzolen und Anilin durch Einführung der OH-Gruppe in die *m*-Stellung treten die sterischen Einflüsse bei Einführung einer zweiten OH-Gruppe in das Phenol in Erscheinung.

Man beobachtet diese ja schon in den Systemen Anilin—Brenzkatechin einerseits, Hydrochinon andererseits. Im Brenzkatechin ist bei der Valenzbetätigung infolge der *o*-Stellung nur eine OH-Gruppe wirksam, ähnlich wie beim Pyrogallol von drei OH-Gruppen in *o*-Stellung nur zwei wirksam sind. Beim Hydrochinon, wo die beiden OH-Gruppen in *p*-Stellung sich befinden, können sich beide unabhängig voneinander betätigen und kommt es zur Bildung der Verbindung 2 Anilin. 1 Hydrochinon. Diese sterische Valenzbehinderung führt nun bei den Systemen der Dioxybenzole und Pyrogallol mit *m*-Amidophenol, wo die totale Affinität infolge der Einführung der OH-Gruppe in das Anilin kleiner ist als wie in den Systemen obgenannter Stoffe mit Anilin, dazu, daß weder das Brenzkatechin, noch Resorcin, noch Pyrogallol mit *m*-Amidophenol Verbindungen geben, sondern dies ausschließlich mit dem Hydrochinon der Fall ist.

Doch auch hier betätigt sich nur eine OH-Gruppe dem *m*-Amidophenol gegenüber, indem hier, im Gegensatz zu Anilin, nur eine äquimolekulare Verbindung vorliegt.

Anilin gibt nach den in der II. Mitteilung niedergelegten Untersuchungen von R. Kremann und O. Rodinis mit *m*- und *p*-Nitrophenol äquimolekulare Verbindungen, mit *o*-Nitrophenol infolge sterischer Valenzbehinderung ein einfaches

Eutektikum. Es ist anzunehmen, daß durch Einführung der OH-Gruppe in das Anilin in *m*-Stellung dessen Affinität den Nitrophenolen gegenüber vermindert wird, die sterische Valenzbehinderung in den Systemen von *m*-Aminophenol mit den Nitrophenolen also stärker hervortreten dürfte. Wie aus den Fig. 11 bis 13 ersichtlich, gibt *m*-Amidophenol, wie Anilin, mit *o*-Nitrophenol ein einfaches Eutektikum, mit *p*-Nitrophenol gleichfalls wie Anilin eine äquimolekulare Verbindung, mit *m*-Nitrophenol hingegen, im Gegensatz zu Anilin, ein einfaches Eutektikum.

Diese Beobachtung ist nun sehr interessant, weil sie folgende Schlüsse gestattet:

Der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung nimmt in der Reihe *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol ab.

In den Systemen Anilin—Nitrophenole ist die rein chemische Affinität größer als in den Systemen *m*-Aminophenol—Nitrophenole. Im ersten Falle überwiegt die chemische Affinität die an und für sich kleine, nicht ins Gewicht fallende sterische Valenzbehinderung bei *p*-Nitrophenol, als auch die etwas größere bei *m*-Nitrophenol, so daß die Totalaffinität groß genug bleibt, Verbindungen genannter beider Stoffe in solchen Konzentrationen zu bilden, daß sie sich im festen Zustande abscheiden. Nur beim *o*-Nitrophenol überwiegt Anilin gegenüber die sterische Valenzbehinderung die chemische Affinität, so daß die totale Affinität nicht mehr zur Bildung fester Verbindungen in genügendem Konzentrationsbetrage ausreicht.

In den Systemen der Nitrophenole mit *m*-Amidophenol, wo die chemische Affinität infolge des geringen polaren Unterschiedes der Komponenten kleiner ist als in den Systemen von Anilin mit Nitrophenolen, überwiegt nicht nur in dem System *o*-Nitrophenol—*m*-Amidophenol, sondern auch in dem System *m*-Nitrophenol—*m*-Nitrophenol die sterische Valenzbehinderung, d. h. sie fällt gegenüber der hier geringeren chemischen Affinität stärker in das Gewicht. Die totale Affinität in diesem System ist zu klein, als daß es zur Abscheidung einer Verbindung im festen Zustande käme. Dazu reicht die Totalaffinität bloß im System *p*-Nitrophenol—*m*-Amidophenol noch aus, in welchem System eben, wie erwähnt, der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung nicht erheblich ins Gewicht fällt.

Die Verminderung der totalen Affinität beim Übergang von Anilin zu *m*-Amidophenol kommt noch schärfer als in den Systemen mit den Mononitrophenolen in den Systemen mit Dinitrobenzolen zum Ausdruck.

Während Anilin zwar nicht mit *o*-Dinitrobenzol und 1, 2, 4-Dinitrotoluol, wohl aber mit *m*-Dinitrobenzol eine Verbindung liefert, gibt *m*-Amidophenol mit keinem der drei genannten Stoffe eine Verbindung, wie die Fig. 15 bis 16 es zeigen.

Die einschlägigen Versuche mit *p*-Amidophenol, die sehr interessant gewesen wären, ließen sich nicht systematisch durchführen wegen der Zersetzlichkeit des *p*-Amidophenol bei höheren Temperaturen.

Es ließen sich die Schmelzlinien in den Systemen mit Phenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sowie Resorcin, wie in den Fig. 17 bis 20 ersichtlich, nur bis zu Konzentrationen von *p*-Amidophenol ausarbeiten, die günstigstenfalls 50 Gewichtsprozent wenig überschreiten.

Immerhin läßt sich aus den gewonnenen Resultaten schließen, daß *p*-Dinitrophenol mit den untersuchten Phenolen keine Verbindung im festen Zustande gibt.

Die Ursache hiervon ist aber keineswegs in Affinitätsverminderung der Komponenten in diesen Systemen zu suchen. Denn gerade hier wäre nach den bisherigen Erfahrungen das Gegenteil zu erwarten. Vielmehr meinen wir, daß das Ausbleiben des Auftretens fester Verbindungen dadurch bedingt ist, daß das *p*-Amidophenol eine relativ geringe Löslichkeit zeigt und primär aus den Schmelzen zur Abscheidung kommt, auch in Konzentrationsgebieten, wo die Konzentration allfälliger Verbindungen von *p*-Amidophenol und Phenolen größer ist.

Indem im genannten Konzentrationsgebiet stets die Einzelkomponenten, im besonderen *p*-Amidophenol schwerer löslich sind als allfällige Verbindungen, kommt es nicht zum Auftreten von Ästen der Schmelzdiagramme, die primärer KrySTALLISATION dieser Verbindungen entsprechen.

## Experimenteller Teil.

### I. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit Phenol und den beiden Naphtolen, beziehungsweise von Anilin und *p*-Toluidin mit den beiden Naphtolen.

Die in bekannter Weise aus dem Auftreten und Verschwinden der ersten Krystalle, beziehungsweise den entsprechenden ersten und zweiten Haltpunkten auf den Zeitabkühlungskurven gewonnenen Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen 1 bis 6 niedergelegt und in den Fig. 1 bis 6 graphisch dargestellt.

Im besonderen sieht man aus Fig. 1, daß im System Phenol und *m*-Amidophenol außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten, ein dritter einer Verbindung derselben entsprechender durch ein Maximum gehender Ast des Zustandsdiagrammes und dementsprechend zwei eutektische Horizontalen verschiedener Temperatur vorliegen. Das Maximum bei 76° liegt zwischen 46 und 47 Gewichtsprozent Phenol, entsprechend der Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung mit 46·7 Gewichtsprozent Phenol.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Phenol liegt bei 15° und 69 Gewichtsprozent Phenol, das mit *m*-Amidophenol bei 75° und 44 Gewichtsprozent Phenol.

Im System *p*-Toluidin— $\beta$ -Naphtol liegt außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten eine durch ein Maximum bei rund 43 Gewichtsprozent *p*-Toluidin und 81·2° laufende Schmelzlinie vor. Da sich für die äquimolekulare Verbindung ein Gehalt von 42·6 Gewichtsprozent *p*-Toluidin berechnet, so dürfen wir annehmen, daß diese Verbindung als Bodenkörper längs der durch das Maximum laufenden Schmelzlinie vorliegt. Das Eutektikum der äquimolekularen Verbindung mit  $\beta$ -Naphtol liegt bei 78° und 34 Gewichtsprozent *p*-Toluidin, das Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 38·5° und 88 Gewichtsprozent *p*-Toluidin.

Tabelle I.  
System *m*-Amidophenol—Phenol.

a) Menge: Phenol 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	40·5°
0·085	3·085	97·2	38·5
0·168	3·168	94·7	36·0
0·245	3·245	92·4	34·3
0·365	3·365	89·2	32·0
0·548	3·548	84·6	28·0
0·735	3·735	80·3	25·2
1·012	4·012	74·8	20·5
1·203	4·203	71·4	16·2 <sup>1</sup>
1·355	4·355	68·9	15·4 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 15·4°  
<sup>2</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

b) Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von Phenol.

Zusatz von Phenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·189	3·189	5·9	114·5
0·335	3·335	10·0	112·0
0·472	3·472	13·6	110·0
0·684	3·684	18·6	107·0
1·002	4·002	25·0	101·0
1·182	4·182	28·3	98·0
1·375	4·375	31·4	95·0
1·711	4·711	36·3	89·5 <sup>1</sup>
2·075	5·075	40·9	83·0
2·454	5·454	45·0	76·0
2·745	5·745	47·8	76·0 <sup>2</sup>
3·158	6·158	51·3	71·8
3·448	6·448	53·5	67·0
3·910	6·910	56·6	55·0
4·549	7·549	60·3	45·0
5·803	8·803	65·9	23·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°  
<sup>2</sup> „ „ „ „ 15·0°

Tabelle II.  
System *p*-Toluidin —  $\beta$ -Naphthol.

a) Menge: *p*-Toluidin 1·200 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthol.

Zusatz von $\beta$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·200	100·0	45·0°
0·036	1·236	97·1	44·0
0·104	1·304	92·3	41·3
0·211	1·411	85·1	43·7
0·286	1·486	81·6	51·2 <sup>1</sup>
0·354	1·554	77·4	56·7
0·426	1·626	73·6	61·5
0·570	1·770	67·8	68·2
0·704	1·904	63·1	73·7 <sup>2</sup>
0·928	2·128	56·3	77·7
1·075	2·275	52·7	78·9
1·283	2·483	48·4	80·4
1·566	2·766	43·3	81·2
1·764	2·964	40·5	80·8
2·046	3·246	36·9	80·5
2·461	3·661	32·8	80·4
3·125	4·325	27·7	87·4
3·839	5·039	23·8	93·5 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38·5°  
<sup>2</sup> „ „ „ „ 38·0  
<sup>3</sup> „ „ „ „ 78·0

b) Menge:  $\beta$ -Naphthol 1·500 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·500	0·0	122·0°
0·106	1·606	6·6	116·5
0·249	1·749	14·2	106·0
0·320	1·820	17·6	102·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei zirka 77°

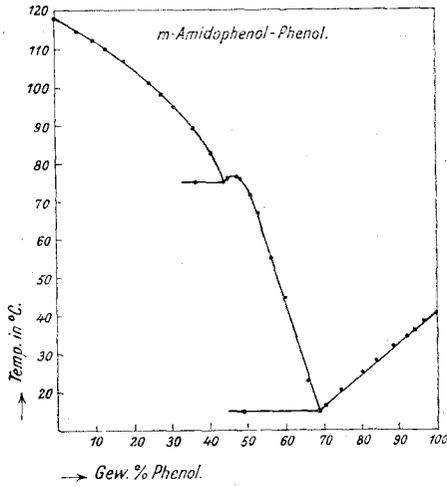


Fig. 1.

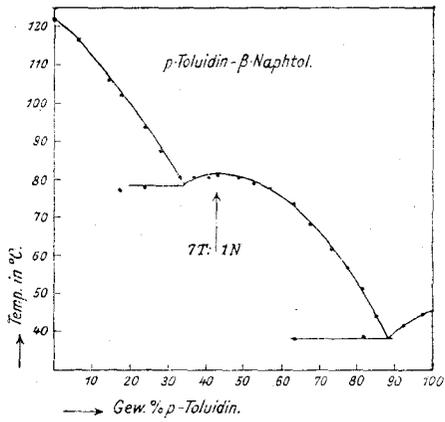


Fig. 2.

Tabelle III.  
System Anilin —  $\beta$ -Naphthol.

a) Menge: Anilin 3·000 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthol.

Zusatz von $\beta$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	— 6·0°
0·110	3·110	96·5	— 6·51
0·262	3·262	92·0	+28·0 <sup>2</sup>
0·367	3·367	89·0	+40·0
0·587	3·587	83·6	+50·0
0·882	3·882	77·3	+60·5
1·367	4·367	68·6	+69·5
1·681	4·681	64·1	+73·6
2·225	5·225	57·4	+78·5
2·877	5·877	51·0	+80·5
3·170	6·170	48·6	+81·0
3·512	6·512	46·1	+81·5
4·362	7·362	40·8	+82·0

<sup>1</sup> Scheinbar gleichzeitig eutektische Krystallisation.  
<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei — 7·0°

b) Menge:  $\beta$ -Naphthol 3·000 g. Zusatz von Anilin.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	121·8°
0·153	3·153	4·8	117·2
0·359	3·359	10·7	110·5
0·565	3·565	15·8	104·2
0·824	3·824	21·6	96·8
1·081	4·081	26·5	87·8 <sup>1</sup>
1·390	4·390	31·6	81·0 <sup>1</sup>
1·699	4·699	36·2	81·3
1·958	4·958	39·5	82·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei +80·0°

## Zu Tabelle III.

c) Menge:  $\beta$ -Naphthol 2·250 g. Zusatz von Anilin.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·750	3·000	25·0	90·5° <sup>1</sup>
0·852	3·102	27·5	85·3
0·955	3·205	29·8	81·9
1·005	3·255	31·0	80·5
1·059	3·309	32·0	81·0° <sup>2</sup>
1·162	3·412	34·0	81·5
1·265	3·515	36·1	81·8
1·471	3·721	39·5	82·2

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei +80·0°  
<sup>2</sup>     >                     >                     >                     > +80·5°

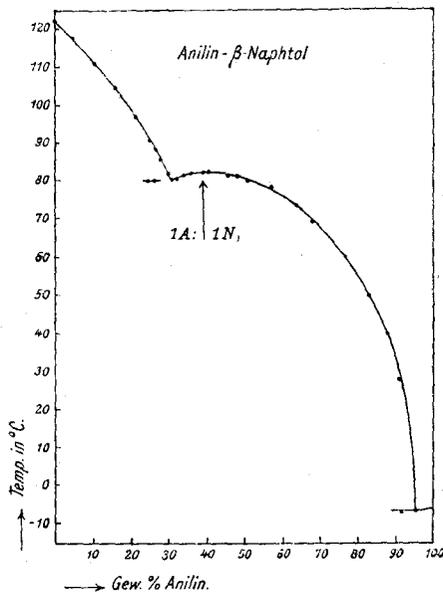


Fig. 3.

Tabelle IV.  
System Anilin— $\alpha$ -Naphthol.

a) Menge: Anilin 3·000 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol.

Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	— 6·0°
0·044	3·044	98·7	— 7·0
0·067	3·067	97·8	— 7·7
0·126	3·126	95·8	— 8·5
0·187	3·187	94·0	—10·0
0·249	3·249	92·3	— <sup>1</sup>
0·410	3·410	88·0	— 8·7
0·527	3·527	85·0	+ 6·0
0·643	3·643	82·4	+11·0 <sup>2</sup>
0·806	3·806	78·7	+16·0
0·893	3·893	77·1	+17·0
1·028	4·028	74·3	+19·5
1·230	4·230	70·9	+22·5
1·534	4·534	66·2	+25·0
1·833	4·833	62·1	+27·2
1·964	4·964	60·5	+27·5
2·321	5·321	56·4	+27·8
2·801	5·801	51·7	+27·2 <sup>3</sup>
3·407	6·407	46·8	+29·9 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Die primäre Krystallisation ist nicht scharf zu beobachten; die sekundäre eutektische Krystallisation erfolgt bei  $-14^{\circ}$ .

<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $-14^{\circ}$ .

<sup>3</sup> Sek. eutekt. Krystallisation der beiden Verbindungen bei  $+26^{\circ}$ .

<sup>4</sup> Primäre Abscheidung der äquimolekularen Verbindung.

b) Menge:  $\alpha$ -Naphthol 3·000 g. Zusatz von Anilin.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	90·5°
0·153	3·153	4·8	86·2
0·359	3·359	10·7	78·5
0·565	3·565	15·8	71·8
0·824	3·824	21·6	62·8
1·081	4·081	26·5	53·5
1·390	4·390	31·6	43·5
1·699	4·699	36·2	31·5
2·112	5·112	41·3	32·0
2·371	5·371	44·1	31·5
2·783	5·783	48·1	30·0
3·402	6·402	53·1	26·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instabile Krystallisation der äquimolekularen Verbindung.

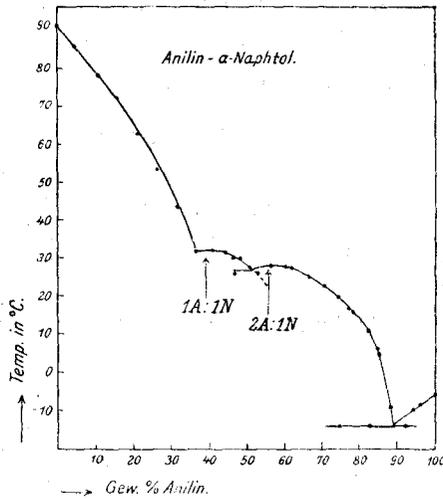


Fig. 4.

Wie man aus Fig. 3 sieht, liegt im System  $\beta$ -Naphtol—Anilin außer den Schmelzlinien der Komponenten eine einer äquimolekularen Verbindung derselben entsprechende dritte durch ein Maximum gehende Schmelzlinie vor. Denn das Maximum bei  $82.2^\circ$  entspricht der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von  $39.2$  Gewichtsprozent Anilin berechnet. Das Eutektikum dieser Verbindung mit  $\beta$ -Naphtol liegt bei  $80.5^\circ$  und  $30$  Gewichtsprozent Anilin, das der Verbindung mit Anilin bei  $-7^\circ$  und  $96$  Gewichtsprozent Anilin.

Wie aus Fig. 4 ersichtlich, liegen im System Anilin— $\alpha$ -Naphtol außer den Schmelzlinien der Komponenten zwei weitere durch je ein Maximum gehende Äste des Zustandsdiagrammes vor. Die beiden Maxima bei  $32^\circ$ , beziehungsweise  $28^\circ$  liegen bei einer Zusammensetzung der Schmelze, wie sie den beiden Verbindungen von

1 Mol Anilin mit 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol,  
beziehungsweise

2 Mole Anilin mit 1 Mol  $\alpha$ -Naphtol

entspricht, für die sich Anilingehalte von  $39.2$ , beziehungsweise  $55.7$  Gewichtsprozent berechnen. Die drei im Falle des

Vorliegens zweier homogen schmelzender Verbindungen theoretisch geforderten Eutektika haben die folgende Lage:

Das Eutektikum zwischen  $\alpha$ -Naphtol und der Verbindung  
1 Anilin.1  $\alpha$ -Naphtol bei  $31.5^\circ$  und  $36.5$  Gewichts-  
prozent Anilin;

der Verbindung 1 Anilin.1  $\alpha$ -Naphtol und der Verbindung  
2 Anilin.1  $\alpha$ -Naphtol bei  $26.5^\circ$  und  $51.5$  Gewichts-  
prozent Anilin;

der Verbindung 2 Anilin.1  $\alpha$ -Naphtol und Anilin bei  $-14^\circ$   
und  $89.0$  Gewichtsprozent Anilin.

Bemerkenswert erscheint noch, daß infolge der Neigung zu Überschreitungserscheinungen die Schmelzlinie der anilinärmeren Verbindungen sich auch unterhalb des Eutektikums beider Verbindungen experimentell realisieren läßt (gestrichelte Kurve in Fig. 4).

Im System  $\beta$ -Naphtol-*m*-Amidophenol liegt gleichfalls außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten ein in einer Verbindung derselben entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes vor. Derselbe geht durch ein ziemlich stark abgeflachtes Maximum bei rund  $57$  Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphtol, entsprechend der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung. Ihr Eutektikum mit  $\beta$ -Naphtol liegt bei  $96^\circ$  und  $74$  Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphtol, ihr Eutektikum mit *m*-Amidophenol bei  $97.5^\circ$  und  $41.5$  Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphtol. Im System  $\alpha$ -Naphtol-*m*-Amidophenol liegen ausschließlich die beiden Komponenten als Bodenkörper vor. Ihr Eutektikum liegt bei  $69^\circ$  und  $70$  Gewichtsprozent  $\alpha$ -Naphtol.

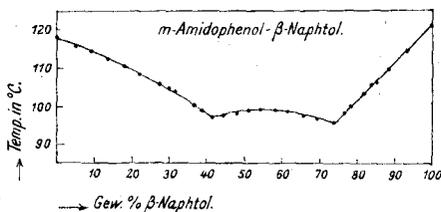


Fig. 5.

Tabelle V.

System *m*-Amidophenol –  $\beta$ -Naphthol.a) Menge:  $\beta$ -Naphthol 5·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\beta$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	121·5°
0·340	5·340	93·6	114·8
0·641	5·641	88·6	109·8
0·838	5·838	85·5	105·8
1·350	6·350	78·7	100·5
1·756	6·756	74·0	96·0
2·194	7·194	69·5	96·8
2·574	7·574	66·0	97·9
3·116	8·116	61·6	98·7
3·619	8·619	58·3	99·0
4·264	9·264	54·0	99·0
4·770	9·770	51·2	98·8
5·447	10·447	47·9	98·0
6·327	11·327	44·1	97·8

b) Menge: *m*-Amidophenol 4·860 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthol.

Zusatz von $\beta$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\beta$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·860	0·0	118·0°
0·240	5·100	4·7	116·0
0·486	5·346	9·1	114·5
0·759	5·619	13·5	112·6
1·061	5·921	17·9	110·8
1·387	6·247	22·2	108·8
1·749	6·609	27·4	106·2
2·053	6·913	29·7	105·2
2·244	7·106	31·6	104·0
2·483	7·343	33·8	103·5
2·780	7·640	36·4	100·0
3·058	7·918	38·6	99·0

## Zu Tabelle V.

c) Menge:  $\beta$ -Naphthol 4·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·750	4·750	84·2	105·5°
0·885	4·885	81·9	103·0
1·238	5·238	76·4	98·0

## Tabelle VI.

System *m*-Amidophenol— $\alpha$ -Naphthol.a) Menge: *m*-Amidophenol 5·000 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol.

Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	118·0°
0·324	5·324	6·1	115·3
0·704	5·704	12·3	112·5
1·058	6·058	17·4	110·0
1·386	6·386	21·7	107·5
1·721	6·721	25·7	106·0
2·275	7·275	31·3	103·1
2·722	7·722	35·2	100·3
3·025	8·025	37·7	98·0
3·406	8·406	50·5	95·5
3·656	8·656	42·2	97·0
4·080	9·080	44·9	93·0
4·447	9·447	47·1	92·0 <sup>1</sup>
6·036	11·036	54·7	84·2
6·631	11·631	57·0	82·0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69·0°<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 69·5°

Zu Tabelle VI.

b) Menge:  $\alpha$ -Naphthol 5·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	92·0°
0·247	5·247	95·3	89·5
0·421	5·421	92·2	87·5
0·529	5·529	90·4	86·0
0·630	5·630	88·8	84·7
0·783	5·783	86·4	82·6
1·007	6·007	83·3	80·0
1·437	6·437	77·7	75·0
1·767	6·767	73·9	72·6
2·105	7·105	70·4	69·3 <sup>1</sup>
4·097	9·097	55·0	83·5

<sup>1</sup> Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

c) Menge:  $\alpha$ -Naphthol 4·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
1·005	5·005	79·9	77·5°
1·485	5·485	72·9	71·5
1·606	5·606	71·4	— 1
1·769	5·769	69·3	— 2
1·945	5·945	67·3	— 2
2·933	6·933	57·7	81·0
3·602	7·602	52·6	86·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69·5°  
<sup>2</sup>       >                       >                       >                       >                       69·0°

## Zu Tabelle VI.

d) Menge: *m*-Amidophenol 3·500 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol.

Zusatz von $\alpha$ -Naphthol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\alpha$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
1·927	5·427	35·5	100·0°
2·481	5·981	41·5	96·0
2·899	6·399	45·3	93·0
3·387	6·887	49·2	89·8
4·113	7·613	54·0	84·5
5·127	8·627	59·4	79·0
5·960	9·460	63·0	76·0
6·625	10·125	65·4	73·0

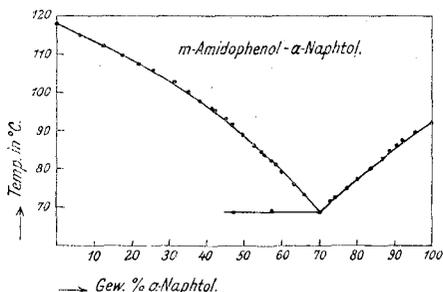


Fig. 6.

II. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit den drei Dioxybenzolen und Pyrogallol.

Die einschlägigen Versuchsergebnisse sind in den vier Tabellen VII bis X wiedergegeben und in den Fig. 7 bis 10 graphisch dargestellt. Wie man sieht, geben Brenzkatechin, Resorcin und Pyrogallol mit *m*-Amidophenol einfache Eutektika.

Dieselben liegen im System

*m*-Amidophenol—Brenzkatechin bei 66° und 54 Gewichtsprozent Brenzkatechin,

*m*-Amidophenol—Resorcin bei 62° und 55 Gewichtsprozent Resorcin,

*m*-Amidophenol—Pyrogallol bei 77° und 48 Gewichtsprozent Pyrogallol.

Im System Hydrochinon—*m*-Amidophenol tritt außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten, wie im besonderen Fig. 9 es zeigt, ein neuer, einer Verbindung entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes auf, der vom Eutektikum mit

*m*-Amidophenol — bei 22 Gewichtsprozent Hydrochinon und 104·5° — mit steigendem Hydrochinongehalt langsam ansteigend in einem Umwandlungspunkt bei 107° und 42 Gewichtsprozent Hydrochinon endet.

Da die Zusammensetzung der Verbindung 2 Amidophenol·1 Hydrochinon mit 33·5 Gewichtsprozent Hydrochinon deutlich am absteigenden Ast der Schmelzlinie liegt, dürfte die Zusammensetzung der Verbindung der äquimolekularen mit 50·1 Gewichtsprozent Hydrochinon entsprechen, wenn man die einfache Zusammensetzung dieser Verbindung bevorzugt. Gleichfalls möglich ist die Zusammensetzung der Verbindung

3 Mole Amidophenol·2 Mol Hydrochinon

mit einem Gehalt von rund 40 Gewichtsprozent Hydrochinon. Jedenfalls zeichnet sich die Verbindung von Hydrochinon·*m*-Amidophenol durch erheblichere Dissoziation im Schmelzfluß aus.

Tabelle VII.

System *m*-Amidophenol—Brenzkatechin.

a) Menge: *m*-Amidophenol 5·000 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	118·0°
0·307	5·307	5·8	115·2
0·417	5·417	7·7	114·2
0·557	5·557	10·0	112·5
0·654	5·654	11·6	111·5
0·879	5·879	14·9	109·2
1·092	6·092	17·9	107·5 <sup>1</sup>
1·373	6·373	21·5	104·5
1·616	6·616	24·4	101·0
1·910	6·910	27·6	98·2 <sup>2</sup>
2·319	7·319	31·7	94·0
2·638	7·638	34·5	90·0

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°  
<sup>2</sup> „ „ „ „ 66·0°

## Zu Tabelle VII.

b) Menge: *m*-Amidophenol 5·000 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
2·990	7·990	37·4	86·5°
3·335	8·335	40·0	81·8
3·904	8·904	43·8	77·0
4·862	9·862	49·3	70·5 <sup>1</sup>
5·252	10·252	51·2	— 1

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·0°.

c) Menge: *m*-Amidophenol 5·000 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	113·0°
0·279	5·279	5·3	115·5
0·549	5·549	9·9	113·5
0·979	5·979	16·4	109·5
1·406	6·406	21·9	104·0
1·770	6·770	26·1	99·5
2·184	7·184	30·4	94·5
2·545	7·545	33·7	91·0
2·909	7·909	36·8	88·0
3·226	8·226	39·1	83·5
3·444	8·444	40·7	81·2

## Zu Tabelle VII.

d) Menge: Brenzkatechin 5·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Brenzkatechin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	101·5°
0·232	5·232	95·6	98·0
0·385	5·385	92·9	96·5
0·580	5·580	89·6	94·0
0·838	5·838	85·7	91·2
1·030	6·030	83·0	89·0
1·332	6·332	79·0	86·5
1·649	6·649	75·2	82·5
1·853	6·853	73·0	80·5
2·198	7·198	69·5	78·0
2·497	7·497	66·7	76·1 <sup>1</sup>
2·852	7·852	63·7	74·0 <sup>1</sup>
3·264	8·264	60·5	71·0
3·731	8·731	57·3	67·2 <sup>1</sup>
4·164	9·164	54·6	— 1
4·592	9·592	52·1	— 1
4·985	9·985	50·1	70·5 <sup>1</sup>
5·501	10·501	47·6	73·0 <sup>1</sup>

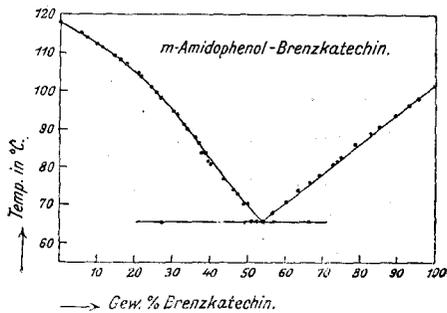
<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·0°

Fig. 7.

Tabelle VIII.

System *m*-Amidophenol—Resorcin.a) Menge: Resorcin 5·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	108·5°
0·118	5·118	97·7	107·0
0·221	5·221	95·8	105·8
0·419	5·419	92·3	103·1
0·628	5·628	88·9	101·2
0·938	5·938	84·2	96·2
1·211	6·211	80·5	93·0
1·422	6·422	77·0	89·8
1·752	6·752	74·1	85·0
2·083	7·083	70·6	81·0
2·463	7·463	67·0	76·0
2·934	7·934	63·0	72·5
3·382	8·382	59·7	67·0
4·052	9·052	55·2	62·0
4·484	9·484	50·7	65·0
5·147	10·147	49·3	70·0
5·695	10·695	46·7	74·0
6·305	11·305	44·3	77·2

## Zu Tabelle VIII.

b) Menge: *m*-Amidophenol 5·000 g. Zusatz von Resorcin.

Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	118·0°
0·312	5·312	5·9	115·0
0·439	5·439	8·1	114·2
0·532	5·532	9·6	113·0
0·716	5·716	12·5	111·0
0·947	5·947	15·9	108·3
1·119	6·119	18·3	106·2
1·263	6·263	20·2	104·3
1·543	6·543	23·6	101·5
1·833	6·833	26·8	98·0
2·312	7·312	31·6	91·8
2·756	7·756	35·5	88·0
3·244	8·244	39·3	84·0
3·549	8·549	41·5	80·0
3·930	8·930	44·0	77·0

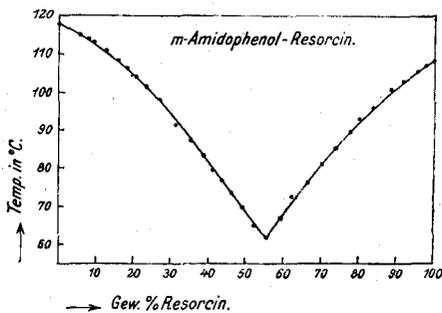


Fig. 8.



## Zu Tabelle IX.

c) Menge: Hydrochinon 4·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Hydrochinon	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	168·0°
0·157	4·157	96·2	166·5
0·357	4·357	91·8	163·5
0·649	4·649	86·0	159·0
1·095	5·095	78·5	153·5
1·395	5·395	74·1	150·0
1·730	5·730	69·8	146·0
2·206	6·206	64·5	141·0

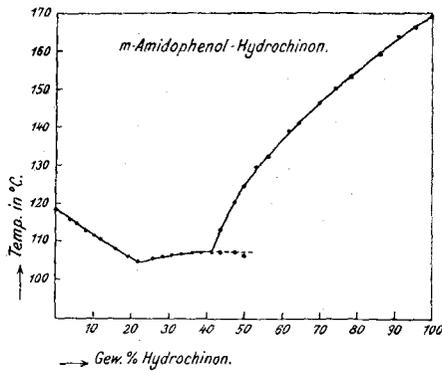


Fig. 9.



## Zu Tabelle X.

b) Menge: Pyrogallol 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Pyrogallol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	129·0°
0·094	3·094	97·0	128·0
0·204	3·204	93·6	125·0
0·358	3·358	89·3	122·0
0·535	3·535	84·9	118·0
0·709	3·709	80·9	114·5 <sup>1</sup>
0·928	3·928	76·4	111·0
1·124	4·124	72·8	110·0
1·350	4·350	69·0	104·0
1·697	4·697	63·9	97·5

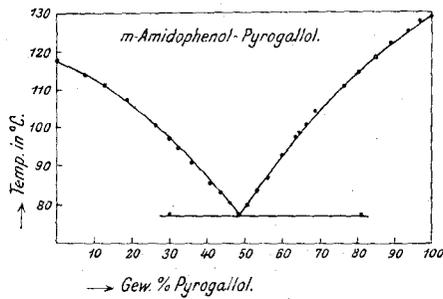
<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77·0°

Fig. 10.

### III. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit Nitrophenolen.

Die Versuchsergebnisse mit den Systemen von *m*-Amidophenol und *o*-, *m*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol sind in den folgenden Tabellen XI bis XIII wiedergegeben und in den Fig. 11 bis 13 graphisch dargestellt.

*o*-Nitrophenol und *m*-Amidophenol liefern ein einfaches Eutektikum bei  $43.5^\circ$  und 98 Gewichtsprozent *o*-Nitrophenol.

Ein gleiches ist der Fall im System *m*-Aminophenol—*m*-Nitrophenol. Das Eutektikum liegt hier bei  $66^\circ$  und 66 Gewichtsprozent *m*-Nitrophenol. Im System *m*-Amidophenol—*p*-Nitrophenol liegt außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein durch ein Maximum gehender, dritter, primärer Abscheidung einer Verbindung entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes vor.

Das Maximum bei  $85^\circ$  liegt bei einer der äquimolekularen Verbindung entsprechend zusammengesetzten Schmelze mit rund 56 Gewichtsprozent *p*-Nitrophenol.

Das Eutektikum der Verbindung mit *p*-Nitrophenol liegt bei  $81^\circ$  und 70 Gewichtsprozent *p*-Nitrophenol, das Eutektikum mit *m*-Amidophenol bei  $83^\circ$  und 51 Gewichtsprozent *p*-Nitrophenol. Hervorgehoben zu werden verdient, daß sich ein instabiler Teil der Schmelzlinie des *m*-Amidophenols unterhalb dieses Eutektikums fortsetzen läßt und man in *m*-amidophenolreicheren Schmelzen das instabile Eutektikum zwischen der reinen Komponenten, bei  $72^\circ$  und 61 Gewichtsprozent *p*-Nitrophenol, realisieren kann.

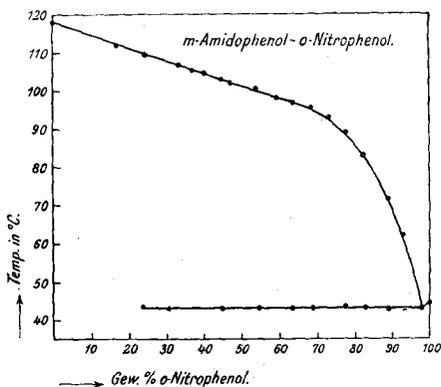


Fig. 11.

Tabelle XI.

System *m*-Amidophenol—*o*-Nitrophenol.a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	44·5°
0·066	3·066	97·8	43·5 <sup>1</sup>
0·204	3·204	93·6	62·5 <sup>2</sup>
0·374	3·374	88·9	72·0 <sup>2</sup>
0·639	3·639	82·4	83·0 <sup>2</sup>
0·869	3·869	77·5	89·0 <sup>2</sup>
1·106	4·106	73·1	93·0
1·386	4·386	68·4	95·5 <sup>2</sup>
1·713	4·713	63·7	97·0 <sup>2</sup>
2·039	5·039	59·5	98·0
2·513	5·513	54·4	100·5 <sup>2</sup>
3·361	6·361	47·2	102·5

<sup>1</sup> Gleichzeitig eutektische Krystallisation<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·0° bis 43·5°.b) Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·617	3·617	17·1	112·0
0·944	3·944	25·9	109·8 <sup>1</sup>
1·513	4·513	33·5	107·0
1·755	4·755	36·9	105·5
1·981	4·981	39·8	104·5
2·453	5·453	45·0	103·0 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·0° bis 43·5°.

Tabelle XII.

System *m*-Amidophenol—*m*-Nitrophenol.a) Menge: *m*-Amidophenol 2·495 g. Zusatz von *m*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·495	0·0	118·5°
0·071	2·566	2·7	117·5
0·283	2·778	10·2	114·3
0·871	3·366	25·9	106·0
1·491	3·986	37·4	97·5
1·743	4·238	41·1	94·5
2·031	4·526	44·9	91·0
2·591	5·086	50·9	84·4
3·501	5·996	58·4	76·0
4·812	7·307	65·9	66·0 <sup>1</sup>
6·177	8·672	71·2	70·0 <sup>2</sup>
8·236	10·731	76·7	75·5
10·784	13·279	81·2	79·5

<sup>1</sup> Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.  
<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·0°

b) Menge: *m*-Nitrophenol 4·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	94·5°
0·105	4·105	97·4	93·0
0·175	4·175	95·8	91·8
0·282	4·282	93·4	90·0
0·365	4·365	91·6	88·2
0·446	4·446	90·0	87·0
0·520	4·520	88·5	85·6
0·655	4·655	85·9	83·8
0·760	4·760	84·0	82·5

Tabelle XIII.

System *m*-Amidophenol—*p*-Nitrophenol.a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	111·5°
0·121	3·121	96·1	107·0
0·253	3·253	92·2	103·0
0·412	3·412	87·9	98·5
0·550	3·550	84·5	95·0
0·721	3·721	80·6	91·5
0·934	3·934	76·3	87·5
1·122	4·122	72·8	83·2
1·290	4·290	69·9	81·0
1·530	4·530	66·2	82·5
1·636	4·636	64·7	83·0
1·870	4·870	61·6	84·3
2·153	5·153	58·2	85·0
2·360	5·360	56·0	85·0

b) Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·144	3·144	4·6	116·0
0·361	3·361	11·1	113·0
0·596	3·596	16·6	109·8
0·808	3·808	21·3	107·5 <sup>1</sup>
1·220	4·220	28·9	103·0
1·573	4·573	34·4	99·0
1·816	4·816	37·7	97·0 <sup>2</sup>
2·176	5·176	42·0	93·0
2·440	5·440	44·8	90·0
2·715	5·715	47·5	88·0
2·903	5·963	49·8	85·0
3·167	6·167	51·3	82·5 <sup>3</sup>
3·550	6·550	54·2	81·0 <sup>3</sup>
4·220	7·220	58·4	84·8

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 71·0°<sup>2</sup> „ „ „ „ „ „ „ „ 72·0°<sup>3</sup> Instabile Krystallisation von *m*-Amidophenol.

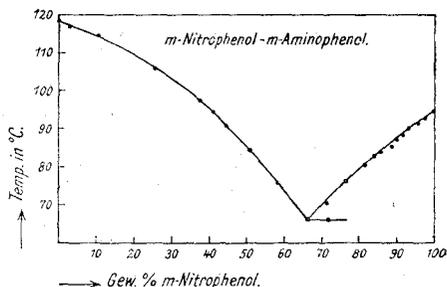


Fig. 12.

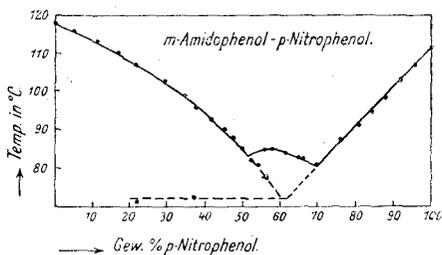


Fig. 13.

#### IV. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit Dinitrobenzolen und 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Wie aus den in den Tabellen XIV bis XVI wiedergegebenen und in den Fig. 14 bis 16 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich ist, geben *m*-Amidophenol mit *o*- und *m*-Dinitrobenzol sowie mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol keine Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika.

Ihre Lage ist die folgende im System:

- m*-Amidophenol—*o*-Dinitrobenzol bei  $89\cdot0^\circ$  und  
55 Gewichtsprozent *o*-Dinitrobenzol;
- m*-Amidophenol—*m*-Dinitrobenzol bei  $74\cdot5^\circ$  und  
77 Gewichtsprozent *m*-Dinitrobenzol;
- m*-Amidophenol—1, 2, 4-Dinitrotoluol bei  $65^\circ$  und  
90 Gewichtsprozent 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Tabelle XIV.

System *m*-Amidophenol—*m*-Dinitrobenzol.a) Menge: *m*-Dinitrobenzol 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·0	3·0	100·0	89·0°
0·126	3·126	96·0	86·5
0·230	3·230	92·9	84·5
0·326	3·326	90·2	82·5
0·489	3·489	86·0	80·5
0·614	3·614	83·0	78·0 <sup>1</sup>
0·826	3·826	78·4	75·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74·5°

b) Menge: *m*-Dinitrobenzol 2·400 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·600	3·000	80·0	76·0° <sup>1</sup>
0·740	3·140	76·4	75·5
0·949	3·349	71·7	78·0 <sup>1</sup>
1·312	3·712	64·7	83·0 <sup>1</sup>
1·439	3·839	62·5	84·5 <sup>1</sup>
1·987	4·387	54·7	89·5

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74·5°

## Zu Tabelle XIV.

c) Menge: *m*-Amidophenol 1·200 g. Zusatz von *m*-Dinitrobenzol.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·600	1·800	33·3	101·0° <sup>1</sup>
1·051	2·251	46·7	94·5
1·318	2·518	52·3	91·0 <sup>2</sup>
2·048	3·248	63·0	84·0 <sup>2</sup>
2·445	3·645	67·1	82·0
2·963	4·163	71·2	79·0
4·115	5·315	77·4	74·5 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74·0°  
<sup>2</sup> » » » » 74·5°  
<sup>3</sup> Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

d) Menge: *m*-Amidophenol 2·50 g. Zusatz von *m*-Dinitrobenzol.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	118·0°
0·127	2·627	4·8	116·0
0·318	2·818	11·3	113·0
0·606	3·106	19·5	109·0
0·949	3·449	27·5	104·0

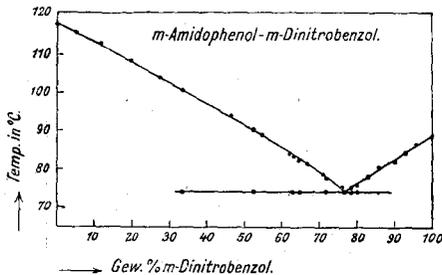


Fig. 14.



Tabelle XVI.

System *m*-Amidophenol—1, 2, 4-Dinitrotoluol.a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrotoluol 3·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	71·0°
0·106	3·106	96·6	68·5
0·238	3·238	92·6	66·5
0·331	3·331	90·1	65·0
0·483	3·483	86·1	73·0 <sup>1</sup>
0·620	3·620	82·9	79·0
0·762	3·762	79·7	83·5
0·883	3·883	77·3	85·0
1·063	4·063	73·8	88·5
1·334	4·334	69·2	92·5 <sup>1</sup>
1·607	4·607	65·1	95·0
1·923	4·923	60·9	97·0 <sup>1</sup>
2·524	5·524	54·3	99·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°

b) Menge: Amidophenol 3·000 g. Zusatz von 1, 2 4-Dinitrotoluol.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·175	3·175	5·5	116·5
0·463	3·463	13·3	114·0
0·809	3·809	21·2	111·5
1·391	4·391	31·7	107·8
1·787	4·787	37·3	105·5
2·460	5·460	45·1	103·0
3·090	6·090	50·7	101·0

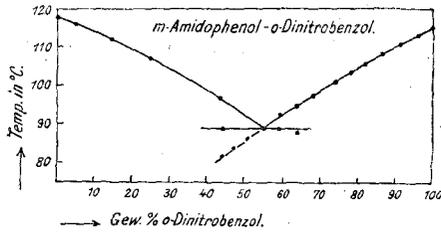


Fig. 15.

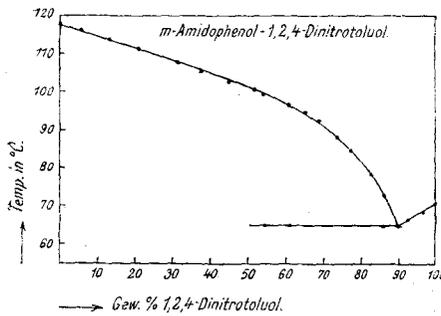


Fig. 16.

## V. Die Systeme von *p*-Amidophenol mit Phenol, Resorcin und den beiden Naphtolen.

Bei den Systemen mit *p*-Amidophenol war es im Hinblick auf die Zersetzungserscheinungen dieses Körpers nur möglich, ausgehend von der tieferschmelzenden Komponente durch schrittweisen Zusatz von *p*-Amidophenol das Zustandsdiagramm bis zu Gehalten von 40 bis 50 Gewichtsprozent *p*-Amidophenol auszuarbeiten. Darüber hinaus fallen infolge der in Betracht kommenden höheren Temperaturen die Zersetzungserscheinungen dermaßen ins Gewicht, daß die Bestimmungen ungenau werden. Untersucht wurden in dieser Hinsicht die Systeme mit Phenol, den beiden Naphtolen und Resorcin.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XVII bis XX wiedergegeben und in den Fig. 17 bis 20 graphisch dargestellt.

Man sieht, daß in allen vier untersuchten Systemen, ausgehend von der niedriger schmelzenden Komponente bei Zu-

satz von *p*-Amidophenol, ein Eutektikum erreicht wird, das in den einzelnen Fällen die folgende Lage zeigt:

Im System:

*p*-Amidophenol—Phenol bei 31° und 87 Gewichtsprozent Phenol;

*p*-Amidophenol— $\alpha$ -Naphtol bei 82° und 86 Gewichtsprozent  $\alpha$ -Naphtol;

*p*-Amidophenol— $\beta$ -Naphtol bei 106° und 83 Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphtol;

*p*-Amidophenol—Resorcin bei 61° und 75 Gewichtsprozent Resorcin.

Vom Eutektikum steigt jeweils die Löslichkeitslinie des *p*-Amidophenols an. Für die primäre Abscheidung von Verbindungen ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte. Bei extrapolatorischer Verlängerung münden diese Kurven ganz natürlich in den Schmelzpunkt von reinem *p*-Amidophenol.

Im besonderen beim System  $\beta$ -Naphtol—*p*-Amidophenol sieht man, daß die realisierte Schmelzlinie den Punkt der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung bei rund 57 Gewichtsprozent  $\beta$ -Naphtol ganz stetig durchläuft.

Tabelle XVII.  
System *p*-Amidophenol—Phenol.

a) Menge: Phenol 3·000 g. Zusatz von *p*-Amidophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	40·5°
0·047	3·047	98·5	39·2
0·157	3·157	95·0	36·5
0·317	3·317	90·4	32·0
0·457	3·457	86·8	31·0 <sup>1</sup>
0·777	3·777	79·4	68·0 <sup>2</sup>
1·007	4·007	74·9	87·0
1·174	4·174	71·9	95·0
1·325	4·325	69·4	103·0
1·684	4·684	64·0	114·0
2·132	5·132	58·5	126·0 <sup>2</sup>

1 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.  
2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 30·5°

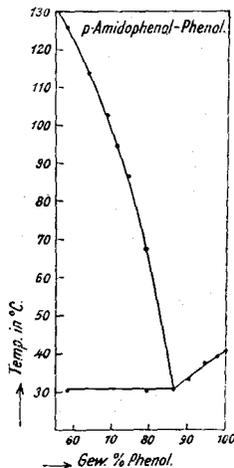


Fig. 17.



Tabelle XIX.

System *p*-Amidophenol— $\beta$ -Naphthol.Menge:  $\beta$ -Naphthol 3·000 g. Zusatz von *p*-Amidophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	121·5°
0·304	3·304	90·8	113·0
0·533	3·533	84·9	107·0
0·703	3·703	81·0	109·0 <sup>1</sup>
0·929	3·929	76·4	117·0 <sup>1</sup>
1·192	4·192	71·6	126·0
1·560	4·560	65·8	133·0
2·017	5·017	59·8	142·0
2·732	5·732	52·3	152·0 <sup>1</sup>
3·304	6·304	47·6	156·0
3·970	6·970	43·0	160·0

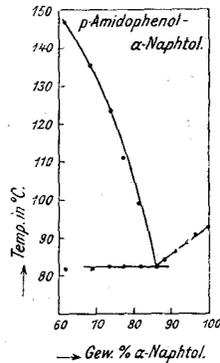
<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

Fig. 19.

Tabelle XX.

System *p*-Amidophenol—Resorcin.

Menge: Resorcin 3·000 g. Zusatz von *p*-Amidophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Resorcin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	108·5°
0·105	3·105	96·4	105·5
0·298	3·298	91·0	100·0
0·452	3·452	86·9	94·0
0·652	3·652	82·2	85·0
0·852	3·852	77·9	74·0
1·000	4·000	75·0	61·0
1·145	4·145	72·4	69·0
1·304	4·304	69·4	77·0
1·588	4·588	62·5	83·5
2·102	5·102	58·8	102·0
2·492	5·492	54·0	112·0
3·150	6·150	48·8	120·0

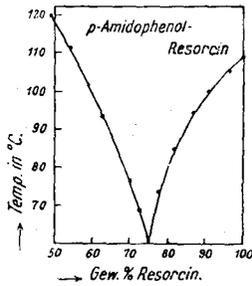


Fig. 20.