

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XVIII. Mitteilung

Die binären Lösungsgleichgewichte zwischen Nitrosodimethylanilin und einigen Aminen

Von

Robert Kremann und Otto Wlk

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

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1918)

Aus der Aufnahme von Zustandsdiagrammen hat R. Kremann¹ gezeigt, daß Nitrosodimethylanilin mit einwertigen Aminen zu Verbindungen zusammentritt. Was die Zusammensetzung dieser, sich zumeist durch einen ein scharf definiertes Maximum aufweisenden Ast der Schmelzlinie auszeichnenden Verbindungen anlangt, so werden von einem Molekül eines einwertigen Amins in dem einfachsten Falle zwei Moleküle Nitrosodimethylanilin aufgenommen, wie dies die Existenz der l. c. nachgewiesenen Verbindungen:

- 2 Nitrosodimethylanilin—1 Anilin,
- 2 Nitrosodimethylanilin—1 *p*-Toluidin,
- 2 Nitrosodimethylanilin—1 *o*-Toluidin

zeigt.

Wir müssen annehmen, daß beide Moleküle Nitrosodimethylanilin durch das Valenzkraftfeld ihrer Aminogruppe

¹ Monatsh. für Chemie, 25, 1312, 1904.

gebunden werden, und zwar an dem Valenzkraftfeld der Aminogruppe des einwertigen Amins. Die Nitrosogruppe im Nitrosodimethylanilin bewirkt nur sekundär den Unterschied der Heteropolarität der beiden Komponenten, die das Nitrosodimethylanilin zur Bildung von Verbindungen mit Aminen befähigt, ohne primär an der gegenseitigen Bindung sich zu betätigen, indem Nitrosobenzol mit Aminen, wie Anilin, wie R. Kremann¹ zeigte, keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum liefert.

Man sieht also, daß in den obgenannten Verbindungen von 2 Molen Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Amin am Valenzkraftfeld des Amins zwei Moleküle des mit verhältnismäßig großem Molekularvolumen ausgestatteten Nitrosodimethyl-

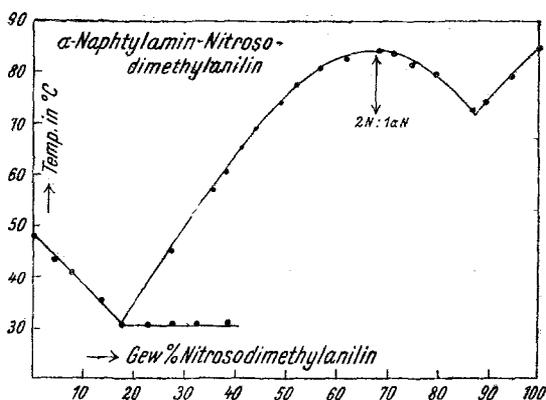


Fig. 1.

anilins hängen. Es wird also das Valenzkraftfeld des Amins ziemlich vollkommen belegt sein durch die Valenzkraftlinien der beiden Moleküle Nitrosodimethylanilin. Die Aufnahme von zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin durch ein Mol Amin wird überhaupt nur unter besonders günstigen Bedingungen möglich, wie genügend hohe Totalaffinität der Komponenten zueinander, beziehungsweise verhältnismäßig kleines Molekularvolumen des Amins, wodurch eben bewirkt wird, daß sich, bildlich gesprochen, die Valenzkraftlinien der Aminogruppe des Amins innerhalb eines größtmöglichen Sektors betätigen können.

¹ Monatsh. für Chemie, 25, 1312, 1904.

Jede Verminderung dieser günstigen Bedingungen muß naturgemäß die Folge haben, daß weniger als zwei Moleküle Nitrosodimethylanilin aufgenommen werden.

Dies ist bereits der Fall beim System *m*-Xylidin—Nitrosodimethylanilin, bei dem sich aus xylidinärmeren Schmelzen eine Verbindung von 3 Molekülen *m*-Xylidin und 2 Mol Nitrosodimethylanilin abscheidet, aus xylidinreicheren Schmelzen eine Verbindung von zwei Molekülen *m*-Xylidin und 1 Mol Nitrosodimethylanilin.

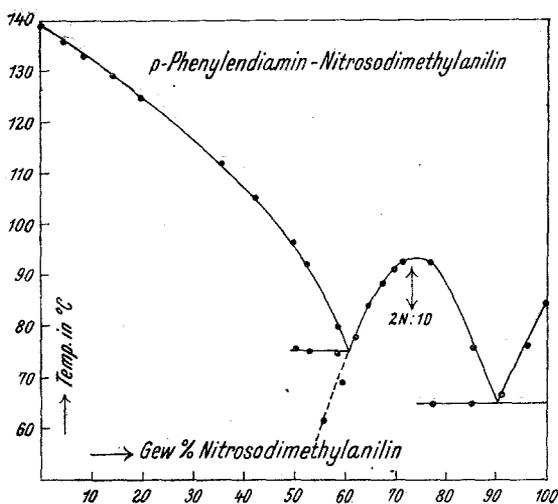


Fig. 2.

Eine der erstgenannten Verbindung analoge Verbindung der Zusammensetzung von 2 Moleküle Nitrosodimethylanilin und 3 Molekülen β -Naphthylamin liegt auch im System β -Naphthylamin—Nitrosodimethylanilin als alleinige Verbindung außer der reinen Komponenten vor.

Diese Abweichung in der Zusammensetzung der Verbindungen von β -Naphthylamin und *m*-Xylidin, mit Nitrosodimethylanilin vom Normaltypus der Verbindungen einwertiger Amine und Nitrosodimethylanilin, in denen also 2 Mol Nitrosodimethylanilin auf 1 Mol Amin kommen, dürfte nach obigem auf eine durch Vermehrung des Molekularvolumens der betreffenden beiden Amine gegenüber den früher erwähnten drei Aminen (Anilin, *o*-, beziehungsweise *p*-Toluidin) bedingte

Verminderung der Totalaffinität der Komponenten zurückzuführen sein. Aus früheren Mitteilungen geht hervor, daß von den beiden Naphtylaminen, das α -Naphtylamin einer zweiten elektronegativen Komponente gegenüber¹ eine größere Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigt als *cet. par.* das β -Naphtylamin.

Es wäre demnach nicht unwahrscheinlich, daß im System α -Naphtylamin — Nitrosodimethylanilin infolge der höheren Totalaffinität wieder der normale Verbindungstypus vorliegt. Wie Fig. 1 es zeigt, geht aus dem Zustandsdiagramm in der Tat hervor, daß hier außer den Komponenten wieder eine

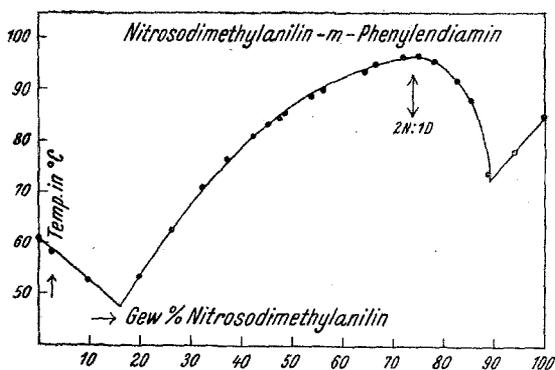


Fig. 3.

Verbindung von 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 1 Mol α -Naphtylamin vorliegt. Im weiteren schien es uns von Interesse, die Zustandsdiagramme von Nitrosodimethylanilin einerseits, den drei isomeren Phenylendiaminen andererseits zu untersuchen. Dem Normaltypus würden hier Verbindungen von 4 Molekülen Nitrosodimethylanilin auf 1 Molekül Diamin entsprechen.

Von vorneherein ist jedoch nach dem bisherigen eine solche Molekularanhäufung aus sterischen Gründen kaum zu erwarten. In der Tat geben denn auch (siehe Fig. 2 und 3) *p*- und *m*-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin Verbin-

¹ Siehe VII. Mitteilung, Monatsh. für Chemie 37, 732; VIII. Mitteilung, 39, 758; XIII. Mitteilung daselbst.

dungen, von 2 Moleküle Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Diamin, d. h. diese beiden zweiwertigen Amine, verhalten sich zu Nitrosodimethylanilin in bezug auf die Zusammensetzung der Verbindungen wie einwertige Amine. Es ist aber zu vermuten, daß hier an jede der beiden NH_2 -Gruppen des Diamins je 1 Molekül Nitrosodimethylanilin sich anlagert. Dies wird vor allem auf Grund der interessanten Tatsache wahrscheinlich, daß das *o*-Phenylendiamin, wie Fig. 4 es zeigt, mit Nitrosodimethylanilin nur mehr eine äquimolekulare Verbindung gibt. In diesem Fall behindert die in *o*-Stellung befindliche zweite Amidogruppe sterisch wiederum die Aufnahmefähigkeit der ersten Amidogruppe.

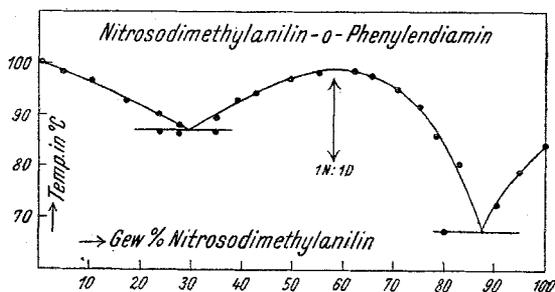


Fig. 4.

Wir dürfen also auch aus diesem Beispiele, was die Einzelaffinität der drei Diamine anlangt, wiederum schließen, daß diese in der Reihe $\begin{matrix} p \\ m \end{matrix} \nearrow o$ abnimmt, wie dies aus einer Reihe anderer Beispiele in den früheren Mitteilungen hervorgeht.

Säureamide wie Acetamid und Benzamid verhalten sich ebenso wie die einfachen einwertigen Amine, indem sie vermutlich infolge ihres linearen strukturellen Aufbaues, gleichfalls mit je 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin zu Verbindungen in festem Zustande zusammenzutreten vermögen, wie aus den Zustandsdiagrammen in Fig. 5 und 6 zu ersehen ist.

Vergleicht man das Verhalten der beiden Säureamide bei der Bildung von Verbindungen, so sieht man in allen bislang untersuchten Fällen, daß das Benzamid stets die

geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen aufweist als das Acetamid. Vergleicht man die Zustandsdiagramme in Fig. 5 und 6, so sieht man, daß ein gleiches der Fall ist beim Verhalten dieser beiden Säureamide Nitrosodimethylanilin gegenüber. Bei nur unwesentlich verschiedenen Tem-

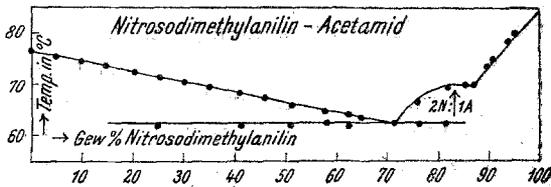


Fig. 5.

peraturen ist die Verbindung von 1 Mol Acetamid und 2 Mol Nitrosodimethylanilin in weitaus geringerem Maße dissoziiert als die Verbindung von 1 Mol Benzamid und 2 Mol Nitrosodimethylanilin, der infolge besonders hoher Dissoziation im

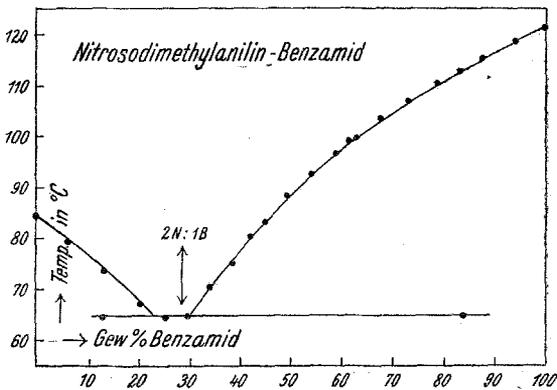


Fig. 6.

Schmelzfluß ein nahezu horizontales Stück der Schmelzlinie der Verbindung entspricht. Wir haben also mit diesem System ein neuerliches Belegbeispiel für diesen bisher nicht allzu häufigen Fall auffinden können.

Schließlich haben wir die binären Systeme von Nitrosodimethylanilin mit zyklischen Aminbasen, wie Pyridin, beziehungsweise Chinolin und Akridin untersucht.

Die Versuchsergebnisse sind in den Fig. 7 bis 9 wiedergegeben.

Man sieht im allgemeinen, daß die Verbindungen, wenn sich solche abscheiden, weitaus nitrosodimethylanilinärmer sind, als dem eingangs erwähnten Normaltypus entspricht. Im System Pyridin—Nitrosodimethylanilin liegt eine Verbindung vor, die sich durch einen homogenen maximalen Schmelzpunkt auszeichnet und der Zusammensetzung von 1 Mol Nitrosodimethylanilin und 4 Molekülen Pyridin entspricht.

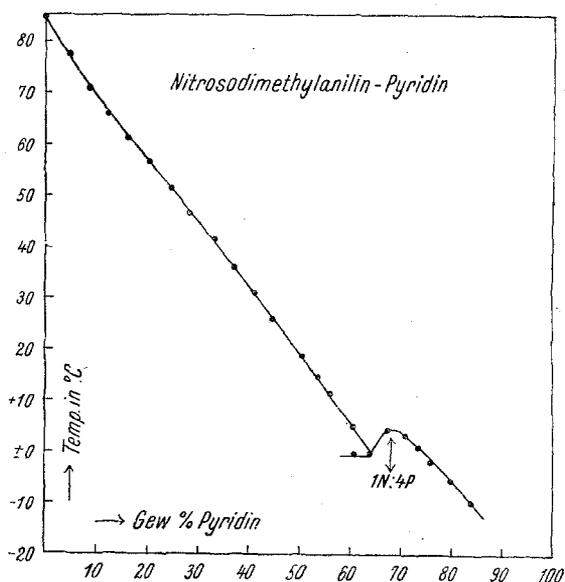


Fig. 7.

Mischungen mit mehr als 84% Pyridin konnten nicht in den Bereich der Untersuchungen gezogen werden, da uns die äußeren Hilfsmittel infolge der Kriegsverhältnisse mangelten.

Ein gleiches gilt für die binären Mischungen mit mehr als 76 Gewichtsprozent Chinolin. In diesem System liegt im gesamten untersuchten Gebiet bis 76 Gewichtsprozent Chinolin lediglich Nitrosodimethylanilin als Bodenkörper vor.

Das Auftreten von Verbindungen beider Komponenten konnte innerhalb dieses Gebietes nicht festgestellt werden.

Interessant ist das System Nitrosodimethylanilin—Akridin.

Hier liegt, wie Fig. 9 es zeigt, eine Verbindung beider Komponenten vor, die im Schmelzfluß jedoch so weitgehend dissoziiert ist, daß der ihr entsprechende Teil der Schmelzlinie ein nahezu horizontales Stück des Diagramms darstellt. Von den einfacher zusammengesetzten Verbindungen fällt die Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung mit einem Gehalt von 54 Gewichtsprozent Akridin ziemlich weit außer die Schmelzlinie der Verbindung.

Die Annahme einer äquimolekularen Verbindung als Bodenkörper in diesem System ist demnach höchst unwahr-

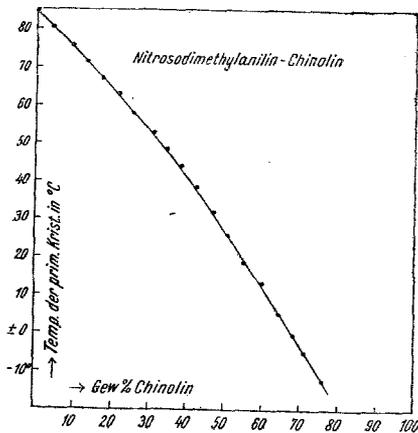


Fig. 8.

scheinlich. Die größte Wahrscheinlichkeit hat die Annahme einer Verbindung von:

3 Mol Nitrosodimethylanilin—2 Mol Akridin,

da dieser Verbindung ein Gehalt von 44·3% Akridin entspricht. Eine diesem Gehalt entsprechend zusammengesetzte Schmelze liegt ungefähr in der Mitte des horizontalen der Verbindung als Bodenkörper entsprechenden Astes des Schmelzdiagramms.

Ins Bereich der Möglichkeit fällt natürlich auch die Annahme einer Verbindung vom Normaltypus, bestehend aus 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Akridin. Die einer solchen Verbindung entsprechend zusammengesetzte Schmelze

weist einen Akridingehalt von 37.4% aus und fällt gerade in den Anfang der Schmelzlinie der Verbindung, so daß bei dieser Annahme der Schmelzpunkt der Verbindung und ihr Eutektikum mit Nitrosodimethylanilin praktisch zusammenfallen würden.

Ein strenger Entscheid zwischen der Annahme für eine Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Akridin,

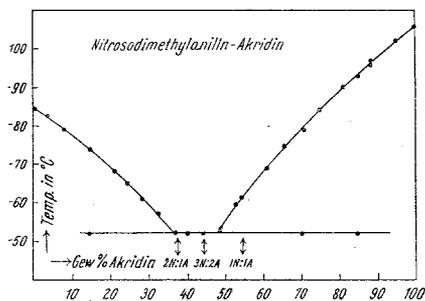


Fig. 9.

oder eine solche von 3 Mol Nitrosodimethylanilin und 2 Mol Akridin läßt sich mittels der thermischen Analyse nicht geben. Auch auf präparativem Wege dürfte infolge der hohen Dissoziation der Verbindung bereits im Schmelzfluß sich aller Voraussicht nach eine Entscheidung gleichfalls kaum treffen lassen.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von α -Naphthylamin, beziehungsweise den drei isomeren Phenylendiaminen mit Nitrosodimethylanilin.

Die Versuchsergebnisse mit dem System α -Naphthylamin—Nitrosodimethylanilin sind in Tabelle I wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, liegt hier eine Verbindung mit homogenem, maximalem Schmelzpunkt von 84° vor, das Maximum liegt bei der Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Molekülen Nitrosodimethylanilin und 1 Mol α -Naphthylamin, die einem Gehalt von 67.6% Nitrosodimethylanilin entspricht.

Tabelle I.
System Nitrosodimethylanilin— α -Naphthylamin.

a) Menge α -Naphthylamin: 2·990 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·990	0·0	48·1°
0·132	3·122	4·2	43·8
0·246	3·236	7·6	40·9
0·456	3·446	13·2	35·1
0·629	3·619	17·3	30·5 ¹
0·847	3·837	22·1	nicht beob. ²
1·147	4·137	27·7	45·0
1·447	4·437	32·6	nicht beob. ²
1·744	4·734	37·7	nicht beob. ²

¹ Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 30·5°.

b) Menge Nitrosodimethylanilin: 2·894 g.

Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·894	100·0	84·5°
0·163	3·057	94·4	79·0
0·336	3·230	89·6	74·0
0·452	3·346	86·5	72·5
0·734	3·628	79·8	79·5
0·959	3·853	75·1	82·1 ¹
1·169	4·063	71·2	83·5
1·324	4·218	68·6	84·0 ¹
1·536	4·430	65·7	83·8
1·838	4·732	61·2	82·5
2·208	5·102	56·8	80·5
2·647	5·541	52·2	77·5
3·007	5·901	49·1	74·2
3·519	6·413	45·1	69·0
4·084	6·978	41·5	65·5
4·696	7·590	38·1	60·5
5·190	8·084	35·8	57·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 30·5°.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Nitrosodimethylanilin liegt bei 87·5% Nitrosodimethylanilin und 72°, das Eutektikum mit α -Naphthylamin bei 30·5° und 12% Nitrosodimethylanilin. Die Versuchsergebnisse mit den beiden Systemen von Nitrosodimethylanilin mit *p*-, beziehungsweise *m*-Phenylendiamin sind in den Tabellen II und III dargestellt und in Fig. 2 und 3 graphisch wiedergegeben. In beiden Fällen läuft der einer Verbindung beider Komponenten entsprechende Ast der Schmelzkurve durch ein Maximum bei 93°, beziehungsweise 96·5°, das bei rund 73% Nitrosodimethylanilin liegt, eine Zusammensetzung der Schmelze, wie sie einer Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Diamin entspricht (73·4%).

Cet. par. zeichnet sich das Maximum der Verbindung mit *m*-Diamin durch eine weitaus stärkere Abflachung aus, woraus wir schließen dürfen, daß die Verbindung 2 Nitrosodimethylanilin . 1 *p*-Phenylendiamin cet. par. in weitaus geringerem Maße dissoziiert ist als die Verbindung 2 Nitrosodimethylanilin . 1 *m*-Phenylendiamin.

Das Eutektikum der erstgenannten Verbindung mit Nitrosodimethylanilin liegt bei 90% Nitrosodimethylanilin und 65°, das mit *p*-Phenylendiamin bei 61% Nitrosodimethylanilin und 75·5°.

Zu bemerken wäre noch, daß, wenn man von nitrosodimethylanilinreichen Schmelzen ausgeht und *p*-Phenylendiamin zusetzt, man in Gebieten, in denen dem stabilen Gleichgewicht bereits primäre Krystallisation von *p*-Phenylendiamin entspricht, primär instabile Krystallisationen der Verbindung beobachtet (gestrichelte Kurve der Fig. 2). Die Punkte stabilen Gleichgewichtes erhält man, ausgehend von Schmelzen, die von allem Anfang primär *p*-Diamin ausscheiden, bei schrittweiser Zugabe von Nitrosodimethylanilin. Das Eutektikum der Verbindung 2 Nitrosodimethylanilin . 1 *m*-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin liegt bei 89% Nitrosodimethylanilin und 73·5°, mit *m*-Phenylendiamin bei 16% Nitrosodimethylanilin und 48°.

Tabelle II.
System Nitrosodimethylanilin — *p*-Phenylendiamin.

a) Menge *p*-Phenylendiamin: 3·000 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	* Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	139·1°
0·155	3·155	4·9	135·5
0·302	3·302	9·2	132·8
0·510	3·510	14·5	130·0
0·757	3·757	20·2	124·5
1·706	4·706	36·3	112·2
2·204	5·204	42·4	105·1
2·978	5·978	49·8	96·2

b) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	84·5°
0·110	3·110	96·4	76·5
0·302	3·302	90·9	67·0
0·496	3·496	85·8	76·0 ¹
0·832	3·832	77·3	92·8
1·233	4·233	71·5	92·8
1·626	4·626	64·9	83·9
2·040	5·040	59·5	69·5 ²
2·595	5·595	55·6	62·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

² Instabile Krystallisation der Verbindung 2 Nitrosodimethylanilin 1 *p*-Phenylendiamin.

c) Menge *p*-Phenylendiamin: 2·000 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
2·000	4·000	50·5	96·0° ¹
2·233	4·233	52·7	92·0 ¹
2·817	4·817	58·5	79·8 ¹
3·340	5·340	62·6	78·0 ¹
3·751	5·751	65·2	84·0
4·183	6·183	67·7	88·5
4·620	6·620	69·8	91·2
5·200	7·200	71·2	92·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·5°.

Tabelle III.
System Nitrosodimethylanilin — *m*-Phenylendiamin.

a) Menge *m*-Phenylendiamin: 2·500 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·00	61·0
0·071	2·571	2·76	58·5
0·289	2·789	10·36	53·0
0·645	3·145	20·51	52—53·5
0·889	3·389	26·76	62·5
1·206	3·706	32·54	71·0
1·496	3·996	37·44	76·9
1·936	4·536	42·68	81·0
2·266	4·766	47·55	84·5
2·432	4·932	49·27	80·0

b) Menge Nitrosodimethylanilin: 2·185 g.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·185	100·0	84·5
0·140	2·325	94·0	78·0
0·263	2·348	88·8	73·5
0·363	2·548	85·8	88·3
0·449	2·634	82·6	91·8
0·589	2·774	78·8	95·6
0·735	2·920	74·8	96·5
0·862	3·047	71·7	96·3
1·126	3·311	66·8	94·8
1·195	3·380	64·7	93·9
1·617	3·802	56·5	90·2
1·846	4·031	54·3	89·1
2·363	4·548	48·0	84·9
2·667	4·852	45·0	82·9

Die Versuchsergebnisse mit dem System Nitrosodimethylanilin—*o*-Phenylendiamin, wie sie in Tabelle IV wiedergegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt sind, zeigen, daß der eine Verbindung beider Komponenten anzeigende Ast der Schmelzlinie durch ein Maximum bei 99° und 58% Nitrosodimethylanilin geht. Dieser Zusammensetzung von 58% entspricht aber eine äquimolekulare Verbindung der beiden Komponenten, die also hier als Bodenkörper vorliegt. Das Eutektikum mit Nitrosodimethylanilin liegt bei rund 87·5% Nitrosodimethylanilin und $67\cdot7^{\circ}$, das mit *o*-Phenylendiamin bei 29% Nitrosodimethylanilin und $87\cdot0^{\circ}$.

II. Die Systeme von Nitrosodimethylanilin und Säureamiden.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Nitrosodimethylanilin—Acetamid sind in Tabelle V wiedergegeben und in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Infolge der großen Verschiedenheit der Molekulargewichte der Komponenten erstreckt sich die Schmelzlinie von Acetamid unter erheblich geringem Temperaturfall bis zu einem Gehalt von 71% Nitrosodimethylanilin und $62\cdot5^{\circ}$, dem Eutektikum von Acetamid mit der Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin .1 Mol Acetamid. Daß diese Verbindung in den nitrosodimethylreicheren Schmelzen als Bodenkörper vorliegt, geht aus der Tatsache hervor, daß der ihr zukommende Ast des Schmelzdiagramms durch ein flaches Maximum bei einem einer solchen Verbindung entsprechenden Gehalt der Schmelze von 83·6% Nitrosodimethylanilin läuft, das bei 70° liegt. Der Schnittpunkt dieses Astes mit der Schmelzlinie von Nitrosodimethylanilin liegt bei 87% Nitrosodimethylanilin und rund 70° , dem Eutektikum der Verbindung mit Nitrosodimethylanilin.

Was die Versuchsergebnisse mit dem System Nitrosodimethylanilin—Benzamid, die in Tabelle VI wiedergegeben und in Fig. 6 graphisch dargestellt sind, anlangt, so sieht man, daß sich die Schmelzlinien der Komponenten nicht in einem Eutektikum schneiden, sondern es zur Ausbildung zweier

Eutektika kommt, die durch ein nahezu horizontales Stück verbunden sind, längs dessen eine (stark dissoziierte) Verbindung der Komponenten als Bodenkörper vorliegt. Da innerhalb dieses Stückes eine Schmelze zu liegen kommt, die der Zusammensetzung einer der obigen analogen Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Benzamid, mit einem Gehalt von 26·4% Benzamid, entspricht, dürfen wir diese Verbindung hier als Bodenkörper vorliegend annehmen. Die beiden Eutektika dieser Verbindung mit Nitrosodimethylanilin beziehungsweise Benzamid liegen bei 23%, beziehungsweise 30% Benzamid und der gleichen Temperatur von 65°, die naturgemäß auch dem Schmelzpunkt der Verbindung entspricht.

III. Die Systeme von Nitrosodimethylanilin mit cyklischen Aminbasen.

Die Versuchsergebnisse mit den drei untersuchten Systemen von Nitrosodimethylanilin und Pyridin, Chinolin, beziehungsweise Akridin sind in den Tabellen VII, VIII und IX wiedergegeben und in den Fig. 7 bis 9 graphisch dargestellt.

Wie man aus Fig. 7 sieht, liegt im System Pyridin—Nitrosodimethylanilin außer der Schmelzlinie des reinen Nitrosodimethylanilins ein einem neuen Bodenkörper entsprechender Ast des Schmelzdiagramms vor, der durch ein Maximum bei +4·3° geht. Die Lage des Maximums bei rund 68% Pyridin entspricht der Zusammensetzung einer Verbindung von

1 Mol Nitrosodimethylanilin und 4 Mol Pyridin.

Nitrosodimethylreichere Verbindungen existieren nicht, weil sämtliche nitrosodimethylreicheren Schmelzen erst bei zirka 0·5° fest werden, der Temperatur des bei 64% Pyridin liegenden Eutektikums dieser Verbindung mit Nitrosodimethylanilin, und bei höheren Temperaturen keinerlei sekundäre Krystallisation zeigen. Schmelzen mit mehr als 83% Pyridin konnte mangels derzeit uns zur Verfügung stehenden Kältemischungen nicht ins Bereich der Untersuchungen gezogen werden. Ein gleiches war der Fall bei den binären Mischungen

des Systems Nitrosodimethylanilin—Chinolin mit mehr als 76% Chinolin.

Sämtliche chinolinärmeren Mischungen bis zu reinem Nitrosodimethylanilin scheiden, wie Fig. 8 es zeigt, primär Nitrosodimethylanilin ab, ohne daß in diesem Konzentrationsgebiet bis zu Temperaturen von -12° irgend eine andere primäre oder sekundäre Krystallart zur Abscheidung kommt, ohne daß also irgend welche sekundäre Haltpunkte festzustellen gewesen wären. Es scheidet sich demnach auch in diesem System keinesfalls eine nitrosodimethylreichere Verbindung, wie sie etwa dem eingangs erwähnten Normaltypus entsprechen würde, ab.

Im System Akridin—Nitrosodimethylanilin liegt, wie Fig. 9 es zeigt, ein horizontales Stück der Schmelzlinie vor, das einer im Schmelzfluß weitgehend dissoziierten Verbindung beider Komponenten als Bodenkörper entspricht. Es liegt dieses horizontale Stück zwischen den eutektischen Punkten dieser Verbindung mit Nitrosodimethylanilin, beziehungsweise Akridin bei 37% Akridin und 52.5° , beziehungsweise 48% Akridin und 52.0° . Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anlangt, so liegen innerhalb oder in der Nähe der Schmelzlinie der Verbindung folgende Schmelzen, die nach einfacheren stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt sind:

eine Schmelze mit 37.4%, entsprechend der Verbindung
2 Nitrosodimethylanilin . 1 Akridin,

eine Schmelze mit 44.3%, entsprechend der Verbindung
3 Nitrosodimethylanilin . 2 Akridin,

eine Schmelze mit 54.9%, entsprechend der Verbindung
1 Nitrosodimethylanilin . 1 Akridin.

Da die Zusammensetzung der letztgenannten äquimolekularen Verbindung schon erheblich außerhalb der Kurve primärer Krystallisation der Verbindung fällt, ist die Existenz dieser Verbindung am unwahrscheinlichsten.

Tabelle IV.
System Nitrosodimethylanilin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·230 g.

Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethyl- anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·230	100·0	84·5°
0·146	3·376	95·7	79·2
0·345	3·575	90·4	73·1
0·661	3·891	83·0	80·5 ¹
0·880	4·110	78·6	86·3
1·064	4·294	75·2	92·0
1·334	4·564	70·8	95·2
1·689	4·919	65·7	98·1
1·982	5·212	62·0	99·0
2·592	5·822	55·5	98·9
3·295	6·525	49·5	97·2
4·375	7·605	42·5	94·1

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 67·7°.

b) Menge *o*-Phenylendiamin: 3·007 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethyl- anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·007	0·0	100·2°
0·124	3·131	3·8	98·6
0·345	3·352	10·2	96·5
0·648	3·655	17·7	93·0
0·920	3·927	23·4	90·1 ¹
1·193	4·200	27·8	87·9 ²
1·605	4·612	34·8	89·8 ³
1·911	4·918	38·9	92·8
2·265	5·262	43·0	94·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°.

² » » » » 86·5

³ » » » » 86·9

Tabelle V.
System Acetamid—Nitrosodimethylanilin.

a) Menge Acetamid: 5·123 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·123	0·0	76·2°
0·292	5·415	5·3	75·3
0·570	5·693	9·9	74·5
0·905	6·028	14·9	73·5
1·324	6·447	20·5	72·5
1·750	6·847	25·4	71·2 ¹
2·190	7·313	29·9	70·7
2·641	7·864	34·8	69·8
3·582	8·705	41·1	68·5 ¹
4·494	9·617	46·7	67·5
5·303	10·426	50·8	66·2 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61·8°.

b) Menge Nitrosodimethylanilin: 2·868 g.

Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·868	100·0	83·2°
0·186	3·054	93·9	78·0
0·314	3·182	90·1	73·5
0·477	3·345	85·7	69·8
0·651	3·519	81·5	69·5 ¹
0·900	3·768	76·1	67·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62·5°.

c) Menge Nitrosodimethylanilin: 4·494 g.

Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·215	4·709	95·4	79·5°
0·432	4·926	91·2	74·5

d) Menge Nitrosodimethylanilin: 2·500 g.

Zusatz von Acetamid	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	84·5°
0·360	2·860	87·4	70·5
0·543	3·043	82·2	69·5
0·758	3·258	76·7	67·0 ¹
0·998	3·498	71·5	62·5 ²
1·269	3·769	65·5	63·5 ¹
1·488	3·988	62·3	— 1.
1·761	4·261	58·6	65·1 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62·5°.
² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Tabelle VI.
 System Nitrosodimethylanilin — Benzamid.

a) Menge Nitrosodimethylanilin: 4·046 g.

Zusatz von Benzamid	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzamid	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·046	0·0	84·5°
0·274	4·320	6·3	79·8
0·622	4·668	13·3	74·2 ¹
1·044	5·090	20·5	67·5
1·402	5·448	25·7	65·0
1·725	5·771	29·9	65·0
2·103	6·149	34·2	70·8
2·536	6·582	38·5	75·3
2·953	6·999	42·2	80·5
3·317	7·363	45·0	83·5
3·967	8·013	49·5	88·8
4·824	8·888	54·5	92·8
5·877	9·923	59·2	96·5
6·849	10·895	62·9	100·0
8·537	12·583	67·8	103·8

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

b) Menge Benzamid: 2·819 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Benzamid	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·819	100·0	121·5°
0·179	2·998	94·0	119·0
0·390	3·209	87·8	115·5
0·554	3·373	83·6	113·0 ¹
0·753	3·572	78·9	110·5
1·029	3·848	73·3	107·0
1·369	4·188	67·3	103·5
1·754	4·573	61·6	99·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65°.

Tabelle VII.

System Nitrosodimethylanilin--Pyridin.

a) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·265 g.

Zusatz von Pyridin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Pyridin	Temperatur der primären Krystallisation ¹
0·000	3·265	0·0	83·5°
0·146	3·411	4·3	77·5
0·302	3·477	8·7	70·8
0·468	3·733	12·5	66·0
0·643	3·908	16·5	61·2
0·838	4·103	20·4	56·5
1·081	4·346	24·9	51·2
1·305	4·570	28·6	46·5
1·597	4·862	32·8	41·5
1·938	5·203	37·2	36·0
2·279	5·544	41·1	31·0
2·620	5·885	44·5	25·9

¹ Sekundäre Krystallisation trat bis zu Temperaturen von 0° in schmelzendem Eis nicht ein.

b) Menge Nitrosodimethylanilin: 2·478 g.

Zusatz von Pyridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozte Pyridin	Temperatur der primären Krystallisation
2·532	5·010	50·5	18·5°
2·805	5·283	53·1	14·5
3·146	5·624	55·9	11·1
3·828	6·306	60·6	5·1 ¹
4·510	6·988	65·6	— 0·5
5·192	7·670	67·7	4·3
5·971	8·444	70·7	3·0
6·799	9·277	73·3	0·5
7·968	10·446	76·3	— 2·0
9·961	12·394	80·0	— 5·5
12·838	13·361	83·8	— 10·0
17·708	20·186	87·8	— 2

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei $-0\cdot5^{\circ}$.
² Primäre Krystallisation tritt in Eis-Kochsalzmischung nicht ein.

Tabelle VIII.

System Nitrosodimethylanilin—Chinolin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 3·316 g.

Zusatz von Chinolin	Gesamtmenge	Gewichtsprozte Chinolin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·316	0·0	84·5°
0·163	3·479	4·7	80·5
0·326	3·642	9·0	75·5
0·484	3·805	12·9	71·2
0·706	4·022	17·6	67·0
0·923	4·239	21·8	62·9
1·140	4·456	25·6	58·0
1·489	4·805	31·0	53·0 ¹
1·761	5·077	34·7	48·8
2·087	5·403	38·6	44·0
2·467	5·783	42·7	38·5
2·901	6·217	46·9	32·0
3·444	6·760	51·0	26·2
4·096	7·412	55·3	19·0
4·910	8·226	59·7	13·5
5·942	9·258	64·2	5·5
7·048	10·364	68·0	\pm 0·0
8·460	11·776	71·2	— 4·5
10·632	13·948	76·2	— 12·0
13·021	16·337	79·7	— 2

¹ Eine sekundäre Krystallisation erfolgt bis -20° nicht.
² Krystallisiert nicht oberhalb -19° .

Tabelle IX.
System Nitrosodimethylanilin — Akridin.

a) Menge Akridin: 3·418 g.

Zusatz von Nitrosodimethylanilin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·418	0·0	105·5°
0·176	3·594	4·9	102·0
0·449	3·867	11·4	95·5
0·616	4·034	15·2	92·8 ¹
0·798	4·216	18·9	90·0
1·152	4·570	25·2	84·0
1·412	4·830	29·2	79·0
1·766	5·184	34·1	74·5 ¹
2·166	5·584	38·8	69·0
2·870	6·288	45·6	61·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·0°.

b) Menge Nitrosodimethylanilin: 3·843 g.

Zusatz von Akridin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Nitrosodimethylanilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·843	0·0	84·5°
0·142	3·971	3·6	82·5
0·322	4·156	7·8	79·2
0·655	4·489	14·6	74·1 ¹
1·005	4·839	20·8	68·2
1·228	5·062	24·3	65·0
1·522	5·356	28·4	61·1
1·833	5·657	32·3	57·2
2·228	6·062	36·8	52·2
2·546	6·380	39·9	52·1
3·020	6·854	44·1	52·1
3·689	7·523	49·1	53·0
4·281	8·115	52·8	59·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52·0°.

Die Zusammensetzung der Verbindung 3 Nitrosodimethylanilin .2 Akridin fällt ziemlich in die Mitte des horizontalen Stückes des Schmelzdiagramms, die der Verbindung 2 Nitrosodimethylanilin .1 Akridin knapp an das Eutektikum der Verbindung mit Nitrosodimethylanilin. Es ist deshalb am wahrscheinlichsten, anzunehmen, daß die Verbindung 3 Nitrosodimethylanilin .2 Akridin unter erheblicher Dissoziation im Schmelzfluß hier als Bodenkörper vorliegt, wenngleich auch die Annahme der Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Mol Nitrosodimethylanilin .1 Akridin durchaus nicht als ausgeschlossen gelten darf.
