

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXIX. Mitteilung

Die binären Systeme von *m*-Aminophenol mit Aminen

Von

Robert Kremann und Heinz Hohl

Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Dezember 1920)

Die Aminophenole können entsprechend ihrem heteropolaren Charakter einmal als Amine; andererseits als Phenole wirken. So werden sie einerseits die Neigung haben, mit Phenolen zu Verbindungen zusammenzutreten, wobei die sterischen Einflüsse bei der Substitution verschiedener Gruppen in die Phenole in schärferem Maße hervortreten werden, als es der Fall ist, in den korrespondierenden Systemen von Anilin mit Phenol und seinen Derivaten.

Denn durch Einführung der OH-Gruppe in das Anilin wird die totale Affinität Phenolen gegenüber vermindert, womit der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung stärker ins Gewicht fällt, wie aus den Versuchen über die Verbindungsfähigkeit von *m*-Amidophenol Phenolen und deren Derivaten gegenüber hervorgeht, über die der Eine von uns mit E. Lupfer in der vorigen Mitteilung berichtet hat.

Wir haben es uns nun andererseits zur Aufgabe gestellt, die Verbindungsfähigkeit von *m*-(beziehungsweise *p*-)Amidophenol Aminen gegenüber durch Aufnahme der entsprechenden Zustandsdiagramme zu untersuchen, da man mutatis mutandis mit dem gleichen Einfluß des stärkeren Hervortretens der sterischen Valenzbehinderungen rechnen kann bei den Systemen der Aminophenole mit Aminen; denn durch Einführung einer Aminogruppe in das Phenol wird der polare Charakter des Phenols nach der elektropositiven Seite verschoben, der Unterschied der totalen Affinität Aminen gegenüber vermindert, womit Gelegenheit für das stärkere Hervortreten der sterischen valenzbehindernden Einflüsse auch hier gegeben erscheint.

Wie Fig. 1 es zeigt, gibt das *m*-Amidophenol, ebenso wie das Phenol, mit *p*-Toluidin eine äquimolekulare Verbindung trotz der Verminderung des Unterschiedes der Polarität beim Übergang des Systems Phenol—*p*-Toluidin (durch Einführung der Amidogruppe in *m*-Stellung in das Phenol) zum System *m*-Amidophenol—*p*-Toluidin. Wenn wir annehmen, daß die Methylgruppe einen positivierenden Charakter aufweist, würde im System *m*-Amidophenol—Anilin eine weitere Verminderung des polaren Unterschiedes der beiden Komponenten erfolgen. Es wäre also die Frage, ob derselbe damit bereits unter den Schwellenwert gesunken ist, der zur Bildung einer Verbindung beider Stoffe in solchem Konzentrationsbetrage nötig ist, daß sie sich in festem Zustand ausscheidet. Herr Dr. O. Zawodsky hat daher das Zustandsdiagramm des Systems *m*-Amidophenol—Anilin aufgenommen. Aus den in Fig. 2 dargestellten Versuchsergebnissen sieht man, daß beide Stoffe nur mehr ein einfaches Eutektikum, und zwar bei -16° und 85 Gewichtsprozent Anilin, liefern, es also zur Abscheidung einer Verbindung im festen Zustande nicht mehr kommt. Wir können also schließen, daß in der Tat die Methylgruppe einen positivierenden Einfluß ausübt, der *m*-Amidophenol gegenüber in solchem Maße in Erscheinung tritt, daß es mit *p*-Toluidin noch, beim Anilin dagegen nicht mehr zur Bildung einer Verbindung im festen Zustande kommt.

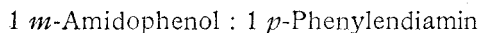
Daß die Methylgruppe geringe Restaffinitäten zu besitzen scheint, geht auch daraus hervor, daß sie die optische Depression

des Benzols verringert, welche bei Häufung der Methylgruppen sogar in optische Exaltation umschlägt.

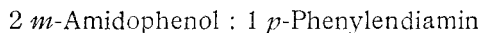
Wie die Fig. 3 und 4 es zeigen, gibt von den beiden Naphtylaminen das β -Naphtylamin, nicht aber das α -Naphtylamin mit *m*-Amidophenol eine Verbindung, während Phenol mit beiden Aminen eine äquimolekulare Verbindung gibt. Dies ist nun sehr auffällig. Denn nach den bisherigen Erfahrungen verhalten sich die beiden Amine elektronegativen Komponenten gegenüber bei geschwächter Totalaffinität der Komponenten so, daß gerade das α -Naphtylamin und nicht das β -Naphtylamin die stärkere Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigt. Hier aber, *m*-Amidophenol gegenüber, scheint das der umgekehrte Fall zu sein.

Sehr interessant erscheint das Verhalten des *m*-Amidophenols den drei isomeren Phenylendiaminen gegenüber. Während Phenol mit allen drei isomeren Phenylendiaminen mindestens eine Verbindung liefert, gibt das *m*-Amidophenol, weder mit *o*- noch mit *m*-Phenylendiamin Verbindungen, wie die Fig. 5 und 6 es zeigen, sondern nur mit dem *p*-Phenylendiamin, bei welchem die beiden Träger der Verbindungsfähigkeit die beiden Aminogruppen räumlich am weitesten voneinander entfernt sind.

Je nach den Konzentrationsverhältnissen in der Schmelze betätigt sich eine oder beide NH_2 -Gruppen *m*-Amidophenol gegenüber, indem, wie Fig. 7 es zeigt, im System *p*-Phenylendiamin—*m*-Amidophenol die beiden Verbindungen



und



vorliegen.

Man sieht hier wieder deutlich die Verminderung der Totalaffinität bei der Einführung der Aminogruppen in das Phenol, den drei Phenylendiaminen gegenüber. Im besonderen im letztbesprochenen System sieht man dies deutlich, indem Phenol und *p*-Diamin nur eine Verbindung des Normaltypus 2 Phenol : 1 Diamin bilden. Infolge Verminderung der totalen Affinität bei Einführung einer Amidogruppe kommt es dazu,

daß in den aminophenolärmeren Schmelzen sich nur eine Aminogruppe unter Bildung der äquimolekularen Verbindung betätigen kann.

Die analogen Versuche mit *p*-Amidophenol haben wir nicht weiter verfolgt, da ebenso wie bei den Systemen mit Phenolen, einmal die Zersetzungserscheinungen des *p*-Amidophenols beim Schmelzen die Aufnahme vollständiger Zustandsdiagramme unmöglich machte, zum zweiten in dem realisierbaren Teil des Zustandsdiagrammes des Systems *p*-Toluidin—*p*-Amidophenol kein Anhalt für die Existenz einer Verbindung zu finden war.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit *p*-Toluidin, Anilin und den beiden Naphtylaminen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis IV wiedergegeben und in den Fig. 1 bis 4 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, liegt im System *m*-Amidophenol—*p*-Toluidin außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein gesonderter, einer Verbindung derselben entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes vor. Derselbe steigt vom Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 37° und 13 Gewichtsprozent *m*-Amidophenol mit steigendem Amidophenolgehalt zuerst steiler und dann immer flacher an, um in einem Umwandlungspunkt bei 50° und 35 Gewichtsprozent *m*-Amidophenol zu enden, von dem an die Schmelzlinie des *m*-Amidophenols ansteigt.

Jedenfalls handelt es sich hier um eine äquimolekulare Verbindung beider Komponenten, die im Schmelzfluß weitgehend dissoziiert.

Die Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Mol *p*-Toluidin und 1 Mol *m*-Amidophenol liegt bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie, längs der sich die Verbindung primär abscheidet. Im System Anilin—*m*-Aminophenol liegen nur die stetig verlaufenden Löslichkeitslinien der beiden Komponenten vor, die sich im eutektischen Punkt bei 85% Anilin und —16° schneiden.

Von den beiden Naphtylaminen gibt das α -Naphtylamin mit *m*-Amidophenol ein einfaches Eutektikum (siehe Fig. 2) bei 36° und 84 Gewichtsprozent α -Naphtylamin. Im Zustandsdiagramm des Systems *m*-Amidophenol— β -Naphtylamin liegt außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten, von denen die des *m*-Amidophenols sich ein Stück in das instabile Gebiet fortsetzen läßt, ein ziemlich horizontaler Ast vor, der der primären Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Dieser zeigt bei 91° und etwa 57 Gewichtsprozent β -Naphtylamin ein flaches, schwach ausgeprägtes Maximum, das der äquimolekularen Verbindung beider Komponenten mit 56·7 Gewichtsprozent β -Naphtylamin entspricht.

Das Eutektikum dieser im Schmelzfluß äußerst stark dissoziierten Verbindung mit *m*-Amidophenol liegt bei 90·5° und 51 Gewichtsprozent β -Naphtylamin, ihr Eutektikum mit β -Naphtylamin bei 90° und 71 Gewichtsprozent β -Naphtylamin.

Tabelle I.

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

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	44·0°
0·082	3·082	97·3	43·0
0·149	3·149	95·3	40·9
0·312	3·312	90·6	39·0 ¹
0·420	3·420	87·7	38·0
0·528	3·528	85·0	40·0
0·664	3·664	81·9	44·0
0·770	3·770	77·6	46·8 ¹
0·958	3·958	75·8	47·4 ¹
1·146	4·146	72·4	49·0
1·402	4·402	68·2	49·5
1·588	4·588	65·4	50·0
1·788	4·788	62·7	60·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37·0°

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

Zusatz von <i>p</i> -Toluidin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·091	3·091	2·9	116·5
0·175	3·175	5·5	115·0
0·295	3·295	8·9	113·5
0·422	3·422	12·3	111·7
0·601	3·601	16·7	109·0
0·783	3·783	20·7	106·5 ¹
1·054	4·054	26·0	103·5
1·313	4·313	30·4	100·5
1·478	4·478	33·0	98·5
1·764	4·764	37·0	96·0
2·015	5·015	40·2	92·0
2·197	5·197	42·3	91·0
2·564	5·564	46·1	86·5
3·035	6·035	50·3	81·0
3·582	6·582	54·4	76·5
4·211	7·211	58·4	68·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 37° des, in diesem Konzentrationsgebiet instabilen, Eutektikums der beiden Komponenten.

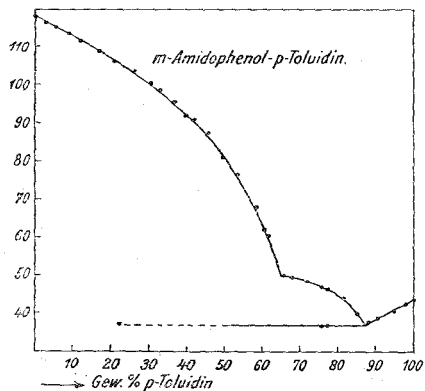


Fig. 1.

Tabelle II.

System *m*-Amidophenol—Anilin.a) Menge: *m*-Amidophenol 1·799 g. Zusatz von Anilin.

Zusatz von Anilin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·799	0·0	118·5°
0·052	1·851	2·8	116·5
0·237	2·036	11·6	111·0
0·340	2·139	15·9	108·6
0·494	2·293	21·5	103·0
0·669	2·468	27·1	98·2
0·875	2·674	32·8	91·7
1·134	2·933	38·6	85·0
1·546	3·345	46·3	75·0
2·062	3·861	53·4	63·5
3·093	4·892	63·1	50·0
4·124	5·923	69·6	39·0

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

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anilin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	— 6·0°
0·048	3·048	98·4	— 8·5
0·117	3·117	96·1	— 9·0
0·208	3·208	93·5	—11·0
0·289	3·289	91·2	—12·5
0·424	3·424	87·7	—14·8
0·552	3·552	84·5	—11·5
0·766	3·766	79·6	+ 9·0
0·896	3·896	76·9	+23·0
0·999	3·999	75·0	+26·5

Tabelle III.

System *m*-Amidophenol – α -Naphthylamin.a) Menge: α -Naphthylamin 4·000 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	100·0	48·0°
0·118	4·118	97·1	45·0
0·385	4·385	91·2	41·5
0·630	4·630	86·4	38·0 ¹
0·823	4·823	82·9	36·7
1·150	5·150	77·7	35·3 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·0°b) Menge: *m*-Amidophenol 4·000 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Zusatz von α -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent α -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	118·0°
0·280	4·280	6·5	115·3
0·661	4·661	14·2	112·8
0·744	4·744	15·7	112·1
0·993	4·993	19·9	110·0
1·172	5·172	22·7	109·0
1·496	5·496	27·2	106·5
1·770	5·770	30·7	105·0
2·122	6·122	34·7	103·0
2·640	6·640	39·8	100·5
3·059	7·059	43·3	98·5
3·569	7·569	47·1	95·8
3·967	7·967	49·8	93·5
4·586	8·586	53·4	90·5
5·325	9·325	57·1	87·0
6·498	10·498	61·9	82·0
8·107	12·107	67·0	75·0
10·368	14·368	72·2	65·0
13·900	17·900	77·6	53·0 ¹
16·500	20·500	80·5	45·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 36·0°

Tabelle IV.

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

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	108·8°
0·121	1·121	97·6	106·9
0·312	5·312	94·1	104·5
0·506	5·506	90·8	102·0
0·731	5·731	87·3	100·0
0·952	5·952	84·0	98·0
1·211	6·211	80·5	96·0
1·487	6·487	77·1	94·0
1·756	6·756	74·0	92·0 ¹
2·069	7·069	70·7	90·5
2·309	7·309	68·4	90·0
2·569	7·569	66·2	90·5
2·868	7·868	63·6	90·8
3·194	8·194	61·0	91·0
3·578	8·578	58·3	91·0
4·052	9·052	55·2	91·0
4·400	9·400	53·2	91·0
4·915	9·915	50·4	92·0
5·478	10·478	47·7	93·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 89·5°

Zu Tabelle IV.

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

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	118·0°
0·203	5·203	3·9	117·1
0·427	5·427	8·6	115·2
0·760	5·760	13·2	113·1
1·006	6·006	16·7	111·8
1·293	6·293	20·5	110·0
1·611	8·611	24·4	108·7
1·903	6·903	27·6	106·8
2·200	7·200	30·5	104·8
2·580	7·580	34·0	103·3
2·839	7·839	36·2	101·5
3·328	8·328	39·9	98·5
3·956	8·956	44·2	95·5
4·386	9·386	46·7	93·8
5·197	10·197	51·0	90·0

c) Menge: *m*-Amidophenol 3·000 g. Zusatz von β -Naphthylamin.

Zusatz von β -Naphthylamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent β -Naphthylamin	Temperatur der primären Krystallisation
2·000	5·000	40·0	98·5° ¹
2·207	5·207	42·4	97·0
2·357	5·357	44·0	96·0
2·485	5·485	45·3	94·5
2·682	5·682	47·2	93·0
3·688	6·688	55·1	87·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91·0°
² Instabile Krystallisation vom *m*-Amidophenol.

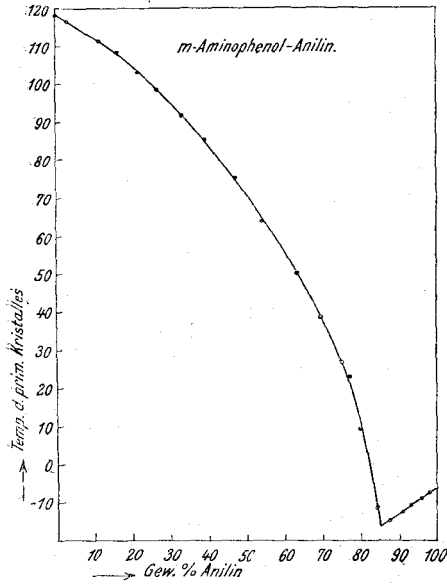


Fig. 2.

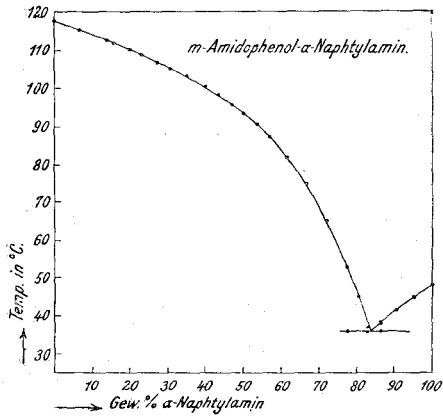


Fig. 3.

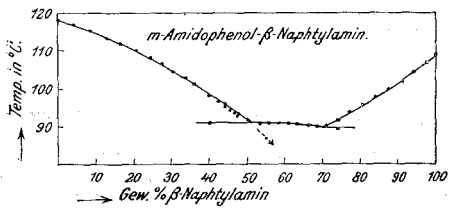


Fig. 4.

II. Die Systeme von *m*-Amidophenol mit den drei isomeren Phenylendiaminen.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen V bis VII wiedergegeben und in den Fig. 5 bis 7 zur graphischen Darstellung gebracht.

o- und *m*-Phenylendiamin geben mit *m*-Amidophenol keine Verbindungen, sondern einfache Eutektika. Es liegt das Eutektikum zwischen *m*-Amidophenol und *o*-Phenylendiamin bei 63° und 55 Gewichtsprozent *o*-Phenylendiamin, das Eutektikum zwischen *p*-Amidophenol und *m*-Phenylendiamin bei 24° und 63 Gewichtsprozent *m*-Phenylendiamin.

Im System *m*-Amidophenol—*m*-Phenylendiamin erfolgt innerhalb des mittleren Konzentrationsgebietes die Krystallisation infolge der hohen Viskosität der Schmelzen ungemein langsam und schwierig. Immerhin konnte festgestellt werden, daß bei und unterhalb 24° die Schmelzen vollkommen erstarrten, was mit auf die Nichtexistenz von Verbindungen in diesem System deutet. Eines der interessantesten Systeme stellt das System *m*-Amidophenol—*p*-Phenylendiamin dar, dessen Zustandsdiagramm Fig. 7 wiedergibt. Man sieht, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten noch zwei gesonderte, jeweils durch ein Maximum bei 97 bis 102·5° gehende, der primären Abscheidung je einer Verbindung der Komponenten verschiedener Zusammensetzung entsprechende Äste vorliegen.

Aus der Lage der beiden Maxima folgt, daß es sich hier um die beiden Verbindungen

2 Mol *m*-Amidophenol : 1 Mol Phenylendiamin

und

1 Mol *m*-Amidophenol : 1 Mol Phenylendiamin

handelt, denen ein Gehalt von 33·7, beziehungsweise 48·8 Gewichtsprozent *m*-Phenylendiamin entspricht.

Von den drei, hier theoretisch geforderten Eutektika liegt das Eutektikum zwischen *m*-Amidophenol und der Verbindung

1 *p*-Phenylendiamin. 2 *m*-Amidophenol

bei 94° und 23 Gewichtsprozent *p*-Phenylendiamin,

das der Verbindung

1 *p*-Phenolendiamin. 1 *m*-Amidophenol

mit der Verbindung

1 *p*-Phenylendiamin. 2 *m*-Amidophenol

bei 95° und 38 Gewichtsprozent *p*-Phenylendiamin,

das der Verbindung

1 *m*-Amidophenol. 1 *p*-Phenylendiamin mit *p*-Phenylendiamin

bei 101° und 56 Gewichtsprozent *p*-Phenylendiamin.

Tabelle V.

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

a) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·503 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·503	100·0	100·5°
0·091	2·594	96·5	99·0
0·176	2·679	93·4	97·0
0·300	2·803	89·3	94·5
0·402	2·905	86·2	92·0
0·559	3·062	81·7	89·0
0·694	3·197	78·3	86·0
0·917	3·420	73·2	82·0
1·061	3·564	70·2	78·5
1·368	3·871	64·6	73·0 ¹
1·718	4·221	59·3	68·0
2·001	4·504	55·6	63·0
2·440	4·943	50·6	67·5
2·913	5·416	46·2	73·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 63·0°

Zu Tabelle V.

b) Menge: *m*-Amidophenol 2·200 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>o</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·200	0·0	118·0°
0·151	2·351	6·4	113·5
0·320	2·520	12·7	109·0
0·551	2·751	20·0	101·5
0·719	2·919	24·6	98·0
0·844	3·044	27·7	94·0
1·039	3·239	32·4	90·0 ¹
1·233	3·433	35·9	87·0 ²
1·432	3·632	39·4	83·0
1·754	3·954	44·4	75·5

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62·5°
2 > > > > 63·0

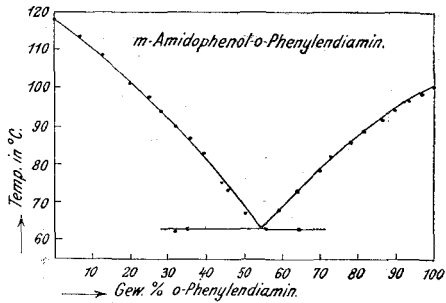


Fig. 5.

Tabelle VI.

System *m*-Amidophenol—*m*-Phenylendiamin.a) Menge: *m*-Amidophenol 3·00 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	62·0°
0·137	3·137	95·6	58·5
0·395	3·395	88·4	52·0
0·678	3·678	81·6	46·0
1·215	4·215	71·2	34·0 ¹
1·450	4·450	67·4	— ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·0°
² > > > > 24·0°; bei weiterem Zusatz erfolgt die Krystallisation ungemein schwierig.

b) Menge: *m*-Amidophenol 3·00 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0
0·133	3·133	4·2	115·0
0·258	3·258	7·9	112·2
0·482	3·482	13·8	105·5
0·662	3·662	18·1	101·8

c) Menge: *m*-Amidophenol 3·00 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Zusatz von Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
1·000	4·000	25·0	93·0°
1·136	4·136	27·5	87·8
1·422	4·422	32·2	82·5
1·711	4·711	36·3	74·0
2·138	5·138	41·6	65·0 ¹
2·766	5·766	48·0	53·0
3·444	6·444	53·5	— ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23·0°
² Die weitere Krystallisation erfolgt ungemein schwierig.

Tabelle VII.

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

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	118·0°
0·076	3·076	2·5	116·8
0·137	3·137	4·4	115·2
0·239	3·239	7·4	113·2
0·312	3·312	9·4	110·5
0·406	3·406	11·9	107·5
0·555	3·555	15·6	104·5
0·698	3·698	18·9	99·0
0·885	3·885	22·4	94·5
1·037	4·037	25·7	95·0
1·210	4·210	28·7	96·3
1·345	4·345	30·9	97·0
1·552	4·552	34·1	97·0
1·741	4·741	36·7	96·5
1·999	4·999	40·0	97·0
2·184	5·184	42·1	99·0
2·432	5·432	44·8	101·0 ¹
2·761	5·761	47·9	102·3
3·217	6·217	51·7	102·5
3·521	6·521	54·0	102·0
3·959	6·959	56·9	102·0
4·611	7·611	60·6	106·0
5·481	8·481	64·6	110·0 ²
6·464	9·464	68·3	114·0
7·487	10·487	71·4	118·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 94·0°
2 > > > > 102·0°

Zu Tabelle VII.

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 1·993 g. Zusatz von *m*-Amidophenol.

Zusatz von <i>m</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·993	100·0	138·5°
0·071	2·064	96·6	136·0
0·194	2·187	91·1	133·0
0·492	2·485	80·2	125·5
0·971	2·964	67·3	113·0

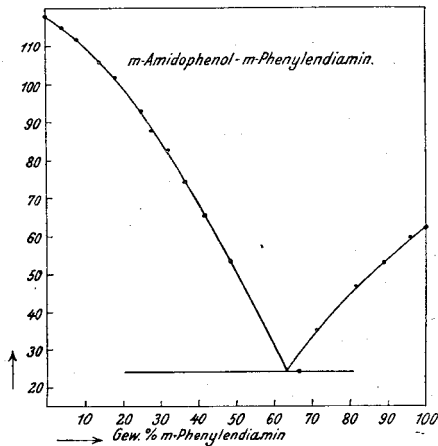


Fig. 6.

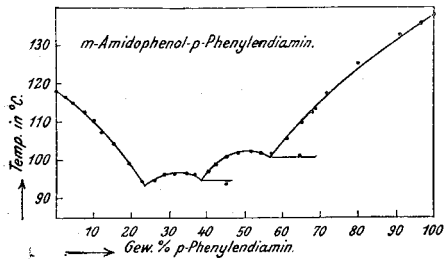


Fig. 7.

III. Das System *p*-Amidophenol—*p*-Toluidin.

Aus den in der Tabelle VIII wiedergegebenen Versuchsergebnissen sieht man bei graphischer Darstellung, daß *p*-Toluidin mit *p*-Amidophenol ein Eutektikum bei 41° und 95 Gewichtsprozent *p*-Toluidin liefern.

Vom Eutektikum steigt die Schmelzlinie des *p*-Amidophenols steil an. Andeutungen für die Existenz einer Verbindung konnte im untersuchten Konzentrationsbereich nicht gefunden werden.

Über 150° ließ sich die Schmelzlinie des *p*-Amidophenols infolge der Zersetzung dieses Körpers bei höherer Temperatur nicht verfolgen.

Tabelle VIII.

System *p*-Amidophenol—*p*-ToluidinMenge: *p*-Toluidin 3·000 g. Zusatz von *p*-Amidophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Amidophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Toluidin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	43·5°
0·045	3·045	98·5	42·5
0·143	3·143	95·5	41·0
0·260	3·260	92·0	54·0
0·418	3·418	87·8	66·0 ¹
6·627	3·627	82·7	85·0
0·800	3·800	79·0	95·0
1·027	4·027	74·5	110·0 ¹
1·360	4·360	68·8	120·0
1·950	4·950	60·6	143·0
2·500	5·500	54·5	149·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°