

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXVI. Mitteilung

Die Lösungsgleichgewichte der Dioxynaphtaline mit Aminen

Von

Robert Kremann, Franz Hemmelmayr d. J. und Heinrich Riemer

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 38 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Februar 1922)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß Phenole mit Aminen zu Anlagerungsverbindungen zusammentreten. Auf Grund der zahlreichen Versuche, über welche in dieser Mitteilungsfolge berichtet wurde, geht hervor, daß im allgemeinen die Zusammensetzung dieser Verbindungen von der Zahl der OH- und NH_2 -Gruppen abhängt und im Normalfalle gegenseitige Bindung je einer OH-Gruppe und einer Aminogruppe statthaben dürfte. So würde also dem Normaltypus derartiger Verbindungen folgende Zusammensetzung entsprechen:

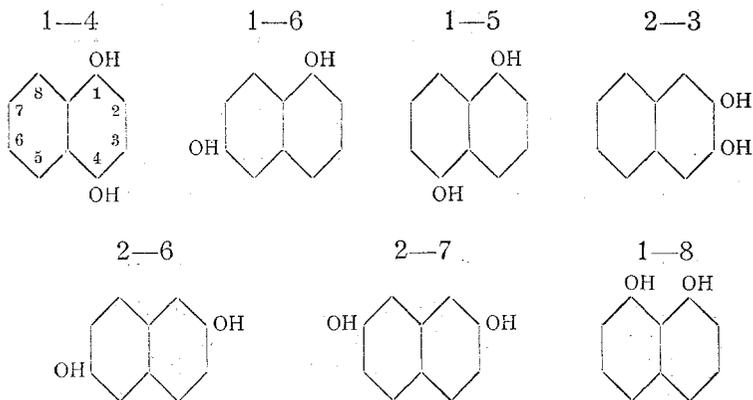
1 Mol einwertigen Phenols	und	1 Mol einwertigen Amins,
2 » » » »	»	1 » zweiwertigen »
1 » zweiwertigen » »	»	2 » einwertigen »
1 » » » »	»	1 » zweiwertigen »
1 » dreiwertigen » »	»	3 » einwertigen » usf.

In vielen Fällen wurde durch Aufnahme der Zustandsdiagramme von den entsprechenden Phenolen und Aminen in der Tat die Existenz von Verbindungen von der Zusammensetzung oberwähnten Normaltypus im festen Zustande erwiesen.

In einer Reihe anderer Fälle erscheinen bei Anwesenheit von mehr als je einer OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppe in den Komponenten nicht beide, beziehungsweise sämtliche OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppen sich bei der Bildung der betreffenden Verbindungen zu betätigen, d. h. es werden weniger Moleküle von Amin, als nach der Zahl der OH-Gruppen des Phenols zu erwarten wäre, beziehungsweise weniger Moleküle von Phenol, als nach der Zahl der NH_2 -Gruppen desamins zu erwarten wäre, aufgenommen. Von mehreren auf den Komponenten befindlichen Einzelvalenzkraftfeldern betätigen sich also nur einzelne mit einem solchen Schwellenwert, der zur Bildung der Verbindungen in solcher Konzentration, daß sie sich in festem Zustande auszuschcheiden vermögen, ausreicht.

Dieses rein experimentell beobachtete Phänomen wurde von einem der Verfasser auf eine sterische Valenzbehinderung zurückgeführt, fußend auf der Beobachtung, daß bei verschiedenen Isomeren um so mehr die Gesamtzahl der vorhandenen OH-, beziehungsweise NH_2 -Gruppen sich betätigen kann, je weiter die einzelnen Gruppen, die Träger des Valenzkraftfeldes sind, räumlich voneinander entfernt sind. Je näher einander dieselben räumlich sich befinden, desto leichter kommt es dazu, daß die eine Gruppe oft sich selbst verstärkend, die andere in ihrer valenz-chemischen Wirksamkeit schwächt. Da das Studium dieser gegenseitigen Behinderung der Valenzkraftfelder in der Intensität ihrer Betätigung von Interesse scheint für die Klärung der Frage nach dem Wesen der Valenz, haben wir es unternommen, das gegenseitige Verhalten der verschiedenen isomeren Dioxynaphtaline einwertigen, beziehungsweise zweiwertigen Aminen, wie α - und β -Naphtylamin, den drei isomeren Phenylendiaminen, sowie Acetamid gegenüber zu studieren.

Von den möglichen 10 Isomeren kamen meist die folgenden sieben zur Untersuchung, deren Konstitutionsbild im folgenden wiedergegeben erscheint.



Dem Normaltypus der Verbindungen von Dioxynaphtalinen mit einwertigen Aminen entspricht bei voller Betätigung der vermutlich vorhandenen Valenzkraftfelder eine Zusammensetzung von

1 Mol Dioxynaphtalin . 2 Mol Amin (einwertig).

Tritt die oben erwähnte gegenseitige sterische Valenzbehinderung der beiden OH-Gruppen bestimmend in den Vordergrund, so ändert sich die Zusammensetzung der Verbindung dermaßen, daß weniger Moleküle Amin aufgenommen werden, beispielsweise 1·5 Mol oder 1 Mol, so daß die folgende Zusammensetzung der Verbindungen

2 Mol Dioxynaphtalin . 3 Mol Amin,

beziehungsweise

1 Mol Dioxynaphtalin . 1 Mol Amin

folgt. Schließlich kann es bei Überwiegen der sterischen Valenzbetätigung dazu kommen, daß sich die Verbindung im festen Zustande überhaupt nicht mehr abscheidet und das Zustandsdiagramm lediglich aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten besteht.

Erörtern wir nun an Hand der oben wiedergegebenen Konstitutionsbilder der in das Bereich der Untersuchung gezogenen isomeren Dioxynaphtaline den vermutlichen Einfluß einer allfälligen sterischen Valenzbehinderung, auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen. Einmal wurde schon erwähnt, daß die räumliche Entfernung der beiden, die sich betätigenden Valenzkraftfelder tragenden Gruppen, die Bildung der Verbindungen vom Normaltypus begünstigt, ihre räumliche Näherung, im besonderen Falle die Entstehung aminärmerer Verbindungen bedingen dürfte, beziehungsweise die Neigung zur Bildung von Verbindungen aufhebt.

Bei Naphtalinderivaten ist aber noch der Einfluß der Stellung der das Valenzkraftfeld tragenden Gruppe zur Kohlenstoffbrücke maßgebend. Es hat sich im allgemeinen herausgestellt, daß die beiden Kohlenstoffatome der Brücke, die also keine anderen Atome und Atomgruppen binden, als sterische Valenzbehinderer wirken, auf die das Valenzkraftfeld tragenden Gruppen. Dies wurde u. a. erschlossen aus der Tatsache, daß von den beiden Naphtolen jeweils das β -Naphtol viel mehr zur Bildung von Verbindungen befähigt ist als das α -Naphtol. Dieser Einfluß macht sich um so stärker geltend, tritt um so eher in Erscheinung, je näher die das Valenzkraftfeld tragende Gruppe der Kohlenstoffbrücke steht.

Wenn wir diese beiden sterischen Einflüsse berücksichtigen, dürfen wir sagen, daß von den untersuchten Isomeren die 2—6-Stellung die günstigsten Bedingungen für die Bildung von Verbindungen des Normaltypus bietet: Einmal sind die OH-Gruppen in der weitestmöglichen Entfernung, zum zweiten befinden sich beide nicht in unmittelbarer Nähe Brückenkohlenstoffatome.

Weniger günstig erscheinen die Isomeren 1—5 und 1—6. Bei 1—5 ist wohl die weitestmögliche gegenseitige räumliche Entfernung beider OH-Gruppen gegeben, doch sind beide benachbart den Brückenkohlenwasserstoffatomen. Beim Isomeren 1—6 befindet sich nur eine OH-Gruppe in unmittelbarer Nachbarschaft der Brückenkohlenwasserstoffatome. Andererseits entspricht die gegenseitige Entfernung der beiden OH-Gruppen nicht der weitestmöglichen räumlichen Entfernung, doch ist die Verteilung der OH-Gruppen noch als »symmetrisch« zu bezeichnen.

Ganz ähnliche Verhältnisse bestehen beim 2—7-Isomeren, während bei den übrigen Isomeren 1—4, 2—3 und 1—8 die OH-Gruppen jeweils erheblich näher gerückt erscheinen als in den bisher besprochenen Fällen und damit von einer symmetrischen Verteilung beider OH-Gruppen im Dioxynaphtalin nicht mehr die Rede sein kann.

Wir dürfen daher die Dioxynaphtaline auf Grund unserer Erörterungen in ungefähr folgende Reihe mit abnehmender Neigung zur Bildung von Verbindungen vom Normaltypus mit einwertigen Aminen ordnen auf Grund von in steigendem Maße hervortretenden sterisch valenzbehindernden Einflüssen,

2—6	günstigste	}	Verteilung zur Bildung von Verbindungen vom Normaltypus.
1—6	der Reihe nach immer ungünstigere		
2—7			
1—5			
1—4			
2—3			
1—8			

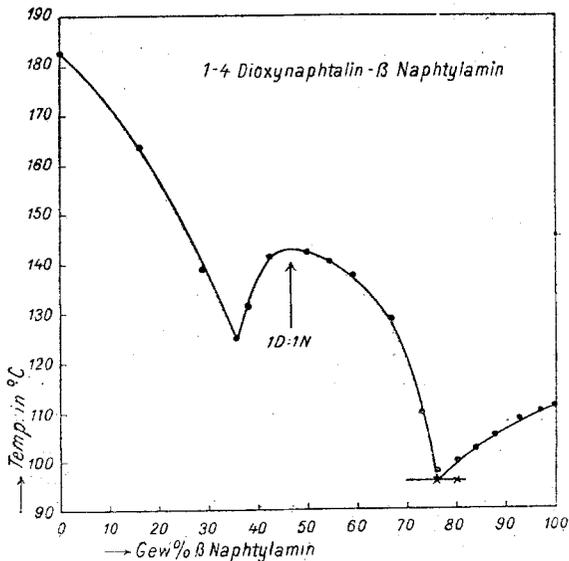


Fig. 1.

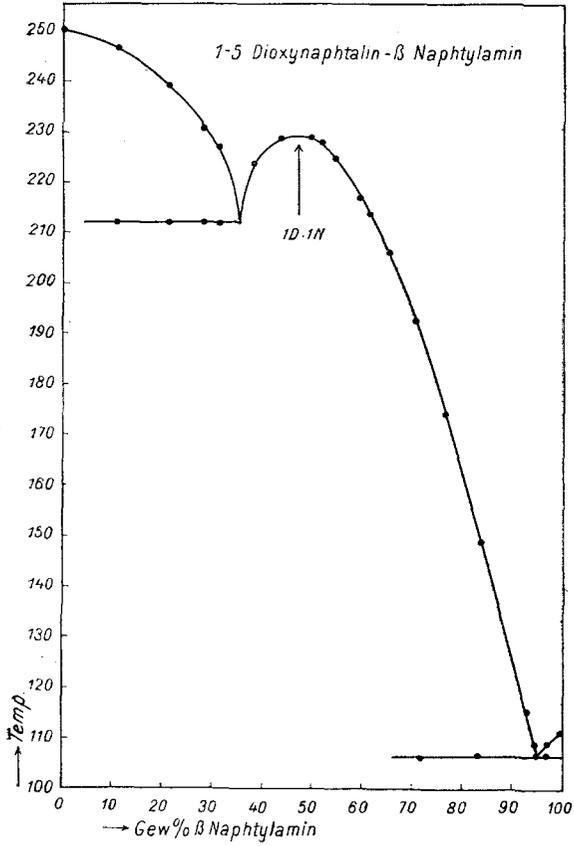


Fig. 2.

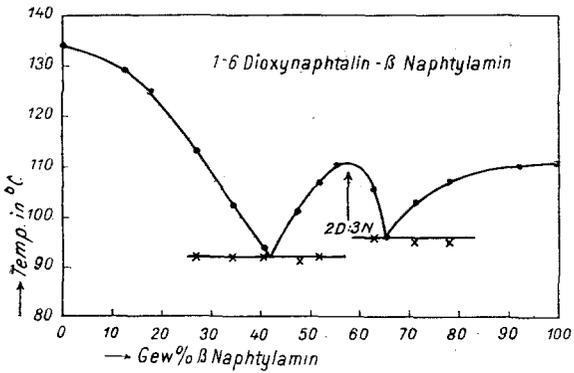


Fig. 3.

Wie aus den in den Figuren 1 bis 7 dargestellten Zustandsdiagrammen von β -Naphthylamin mit den sieben isomeren Dioxy-naphthalinen ersichtlich, ergibt das Experiment eine verblüffende Übereinstimmung mit obigen Vermutungen.

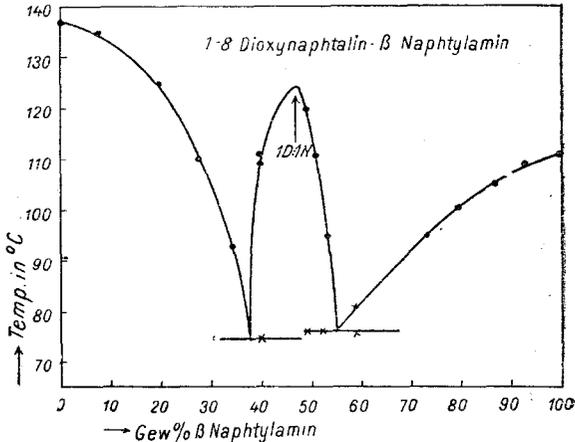


Fig. 4.

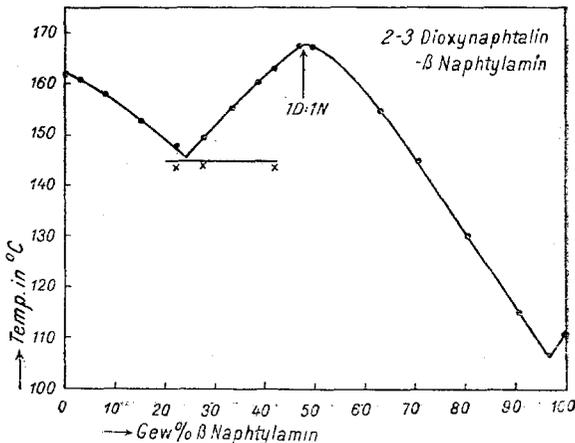


Fig. 5.

Nur das 2—6-Isomere gibt die Verbindung vom Normaltypus

1 Dioxy-naphthalin — 2 β -Naphthylamin.

Das 1—6-Isomere nimmt etwas weniger Amin auf, als dem Normaltypus entspricht, 1,5 Mol auf 1 Mol Dioxy-naphthalin, gibt also die Verbindung

2 Dioxy-naphthalin . 3 β -Naphthylamin;

vom 2—7-Isomeren an nehmen die übrigen fünf Dioxynaphtaline nur je 1 Mol Amin mehr auf, sie liefern also Verbindungen der Zusammensetzung 1 Dioxynaphtalin—1 β -Naphtylamin, indem hier jeweils nur das eine Valenzkraftfeld der beiden OH-Gruppen der Dioxynaphtaline infolge sterischer Valenzbehinderung durch das zweite, beziehungsweise die Brückenkohlenstoffatome, sich betätigen kann.

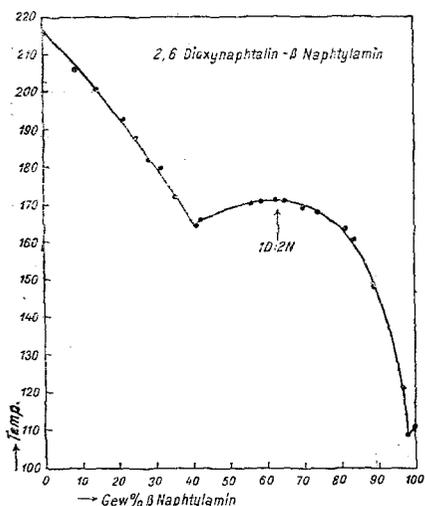


Fig. 6.

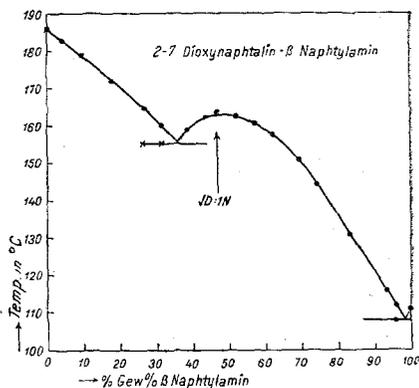
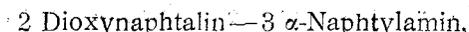


Fig. 7.

Wir haben bisher nur von dem sterisch, valenzbehindernden Einfluß innerhalb der Dioxynaphtaline gesprochen. Ein solcher ist naturgemäß auch bei einwertigen Aminen, wie den beiden Naphtylaminen zu erwarten. Wenn die Aminogruppe dem Brückenkohlenstoff näher steht, wie es beim α -Naphtylamin der Fall ist, sollte im allgemeinen seine Neigung zur Bildung von Verbindungen geringer sein als beim β -Naphtylamin, bei welchem die NH_2 -Gruppe weiter von dem nach obigen sterisch behindernden Brückenkohlenstoffatom entfernt ist. In der Tat beobachteten wir auch eine geringere Neigung des α -Naphtylamins mit den Dioxynaphtalinen Verbindungen im festen Zustand zu bilden, wie aus den Figuren 8 bis 14 ersichtlich ist.

Von den untersuchten sieben isomeren Dioxynaphtalinen gibt mit α -Naphtylamin keines mehr eine Verbindung vom Normaltypus. Das 2—3- und 1—6-Isomere geben Verbindungen der Zusammensetzung:



die beiden Isomeren 1—4 und 1—8 äquimolekulare Verbindungen, während die drei Isomeren 1—5, 2—6 und 2—7 keine Verbindungen

im festen Zustand abscheiden, sondern mit α -Naphthylamin einfache Eutektika liefern.

Eine Symbiose zwischen der oben aufgestellten Reihe der sieben Isomeren und der Verbindungsfähigkeit einwertigen Aminem gegenüber, die β -Naphthylamin gegenüber vorliegt, ist bei α -Naphthylamin nicht zu beobachten. Abgesehen von dem Umstande, daß bei Hervortreten sterischer Valenzbehinderung der zweiten Komponente

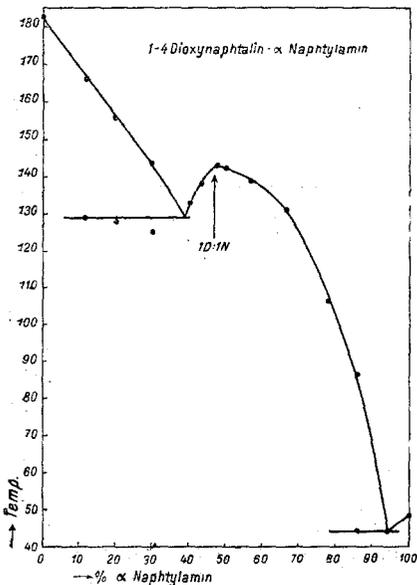


Fig. 8.

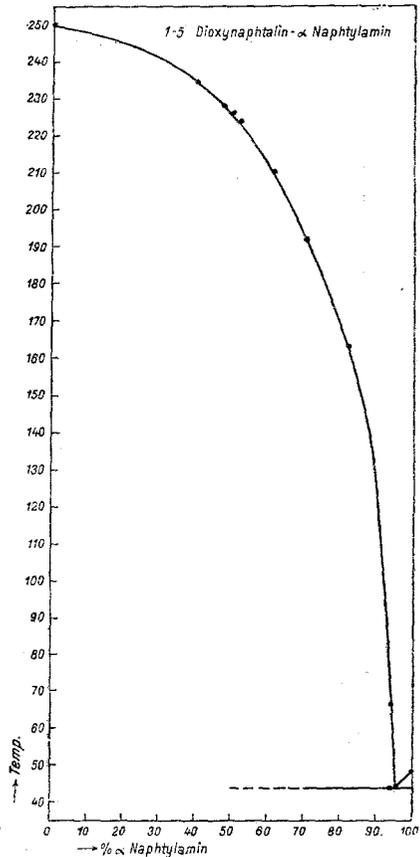


Fig. 9.

(α -Naphthylamin) die Wirkungsweise der Valenzkraftfelder der ersten Komponente (Dioxynaphthaline) eine Beeinflussung erfahren kann gegenüber dem Falle, daß die sterische Valenzbehinderung der ersten Komponente nicht in den Vordergrund tritt, kommt noch der Unterschied der Schmelzpunkte beider Komponenten in Betracht, der die valenzchemischen Einflüsse verwischen kann.

Ist der Schmelzpunkt der einen Komponente erheblich höher als der der zweiten, beherrscht die Schmelzlinie der ersteren das

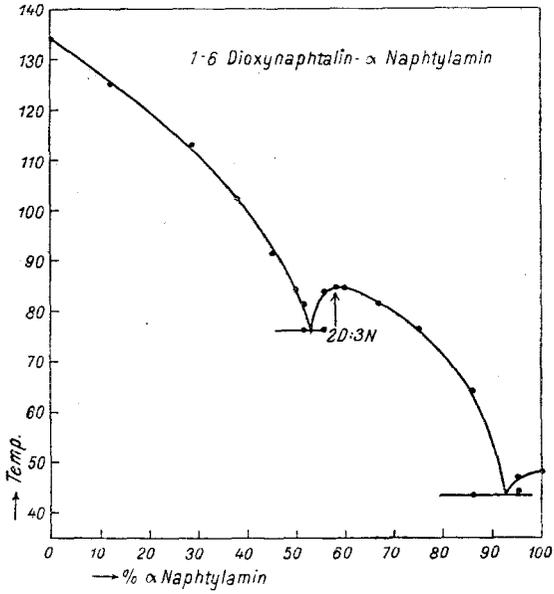


Fig. 10.

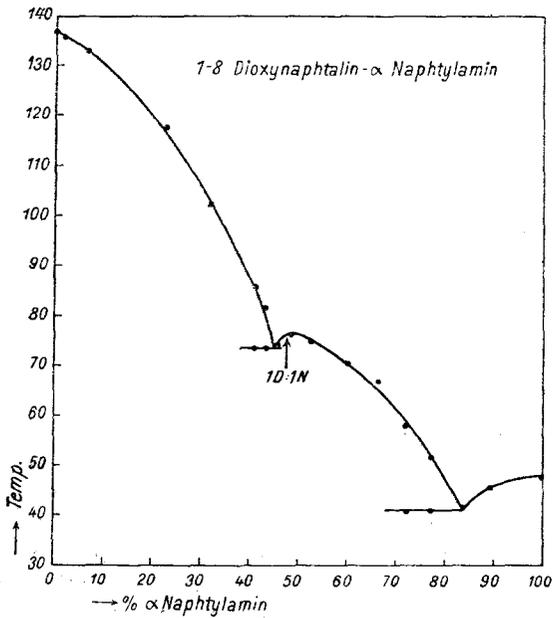


Fig. 11.

Zustandsdiagramm, ist also relativ schwer löslich, schwerer löslich als eine sich im Schmelzfluß bildende, immer mehr oder weniger

in die Komponenten dissoziierte Verbindung, so daß gegebenenfalls die schwerstlösliche Komponente (die vom hohen Schmelzpunkt) an Stelle der Verbindung zur Abscheidung kommen kann.

Im weiteren haben wir das gegenseitige Verhalten der drei isomeren Phenylendiamine und der isomeren Dioxynaphtaline studiert. Von letzteren konnten hier nur sechs Isomere in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, da sich die Zustandsdiagramme von 1—5-Dioxynaphtalin mit den isomeren Phenylendiaminen nicht aufnehmen ließen wegen der mit erheblicher Geschwindigkeit im

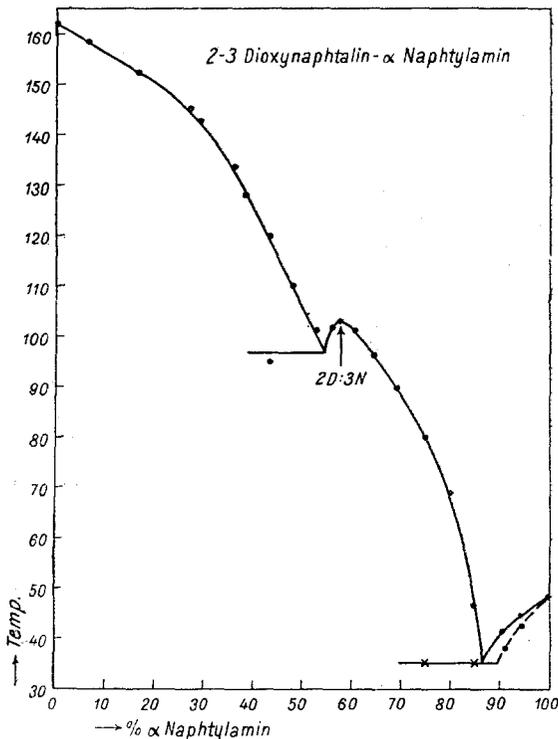


Fig. 12.

Schmelzfluß von statten gehenden sekundären Reaktionen, die zur Verschmierung der Schmelzen führten und die Bestimmung der Krystallisationstemperaturen unmöglich machten. Aus dem gleichen Grunde konnte das Zustandsdiagramm des Systems von 1—4-Dioxy-naphtalin mit *p*-Phenylendiamin nicht, und die der Systeme von 1—4- und 2—3-Dioxy-naphtalin mit *o*-Phenylendiamin nur mehr oder minder unvollständig aufgenommen werden.

Wenn wir in den Dioxynaphtalinen und den Phenylendiaminen je zwei Valenzkraftfelder annehmen, die sich bei voller Valenzbetätigung gegenseitig absättigen können, wozu wir nach unseren bisherigen Erfahrungen berechtigt sind, so dürfen wir annehmen,

daß dem Normaltypus der Verbindungen der Dioxynaphtaline und Phenylendiamine je eine äquimolekulare Verbindung von 1 Mol Dioxynaphtalin und 1 Mol Phenylendiamin entspricht, wobei festzuhalten ist, daß die gegenseitige Bindung an zwei Orten statthat. Wenn wir die möglichen sterischen Valenzbehinderungen für die volle Valenzbetätigung betrachten, kommen hier für die Bildung von Verbindungen zwei Momente in Betracht:

1. Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzkraftfelder durch die Stellung, der beiden OH-, beziehungsweise NH₂-Gruppen, welche die Träger der Valenzkraftfelder sind, im Molekül, im Sinne obiger Ausführungen.

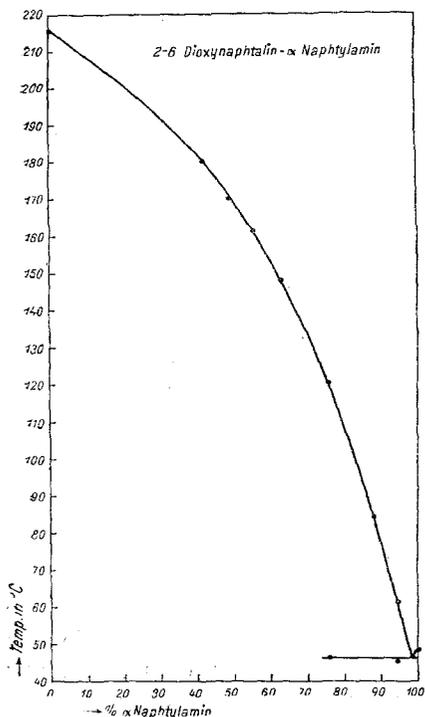


Fig. 13.

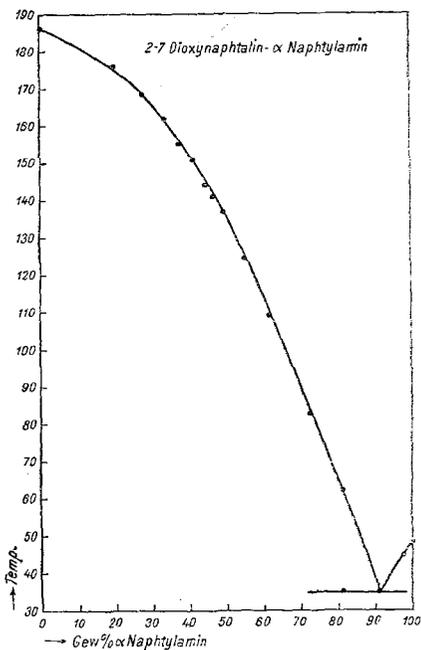


Fig. 14.

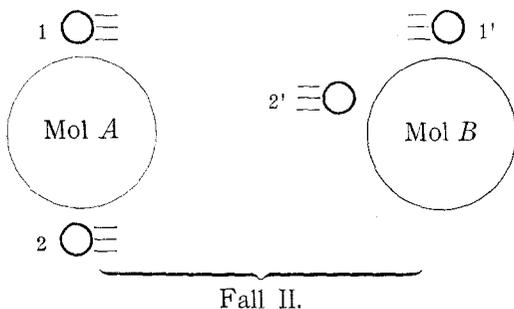
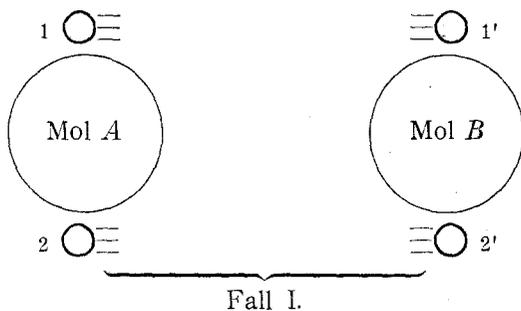
2. Im Hinblick auf die Tatsache, daß je zwei Valenzkraftfelder, die räumlich an verschiedenen Stellen der beiden Moleküle sich befinden, sich gegenseitig zu binden haben, die Notwendigkeit einer ausreichenden »Spannweite« der beiden Valenzkraftfelder auf den Molekülen beider Molekülgruppen.

Einige Werte mögen die Bedeutung letzterer aus experimentellen Beobachtungen abgeleiteten¹ These klar machen.

¹ Vgl. XXII. Mitteilung R. Kremann und Strohschneider, Monatshefte für Chemie, 39, 505, 1918, beim gegenseitigen Verhalten der Dioxycbenzole und Phenylendiamine.

In dem beistehend verbildlichten Fall I sind die Spannungsweitenverhältnisse der Valenzkraftfelder 1 und 1' und 2 und 2' beider Molekülarten so günstig, daß die Bindung an zwei Stellen erfolgen kann.

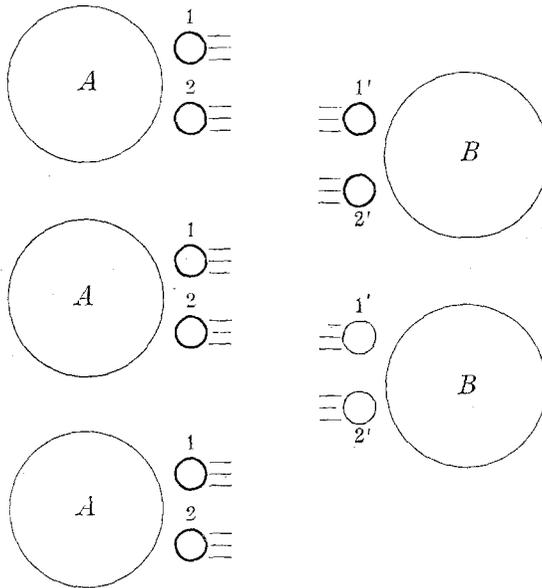
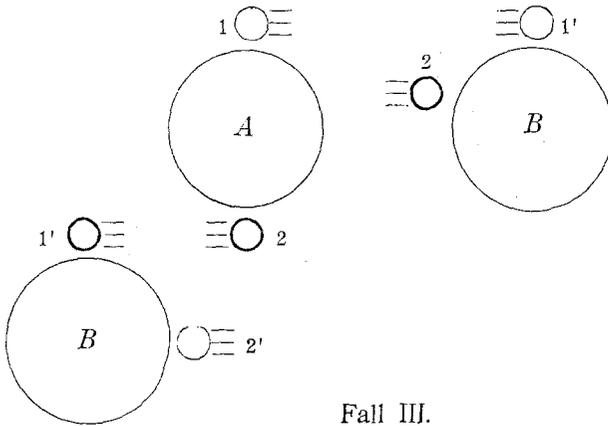
Im Falle II ist die Spannweite der Valenzkraftfelder 1' und 2' des Mol B ungünstig gegenüber der der Valenzkraftfelder 1 und 2 des Moleküls A. Es ist a priori also nur Absättigung von 1 und 1' wahrscheinlich.



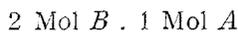
Betätigen sich 2 und 2' nicht, wird die Zusammensetzung der Verbindung nicht geändert, ihre Zusammensetzung ist die des Normaltypus. Ein Unterschied besteht gegenüber dem Fall I nur darin, daß bei Fall I eine Bindung an zwei Stellen im Molekül erfolgt, bei Fall II nur an einer Stelle. Natürlich können sich auch die im Falle II unbetätigten Kraftfelder 2 und 2' valenz-chemisch durch Aufnahme weiterer Moleküle von B, beziehungsweise A betätigen.

Die Art dieser Betätigung hängt von der jeweiligen Art und dem jeweiligen Betrage der oben erörterten sterischen Valenzbehinderung ab. So kann man sich im besonderen z. B. vorstellen, daß im Molekül A die beiden Valenzkraftfelder 1 und 2 räumlich voneinander sehr weit entfernt sind — wie es bei Fall I und II gezeichnet ist — sich sterisch also gegenseitig nicht behindern und sich jedes für sich betätigen können. Es ist dann ganz gut denkbar, daß das Mol A noch ein zweites Mol B bindet, genauer,

daß das bisher nach Fall II unbetätigte Valenzkraftfeld 2 des Mol *A* mit einem Valenzkraftfeld 1' oder 2' eines zweiten Mol *B* sich



verketten. Es würde also ein Fall III resultieren, d. h. also eine Verbindung der Zusammensetzung



entstehen, was z. B. im System *p*-Dioxybenzol—*o*-Phenylendiamin beobachtet wurde.¹

Ebensogut ist es möglich, daß sich z. B. bei entsprechender Stellung der die Valenzkraftfelder tragenden Gruppen und entsprechender Spannweite derselben etwa eine Verbindung der Zusammensetzung 3 Mol *A* . 2 Mol *B* bildet, ein Fall IV, bei dem die Bindungsverhältnisse der Valenzkraftfelder beider Molekülarten etwa durch vorstehende schematische Figur wiedergegeben erscheint, ein Fall, der z. B. beim System *o*-Dioxybenzol—*p*-Phenylendiamin¹ vorliegt.

Man könnte natürlich auf spekulativem Wege eine Unzahl solcher Kombinationen sich zurechtlegen, was natürlich gar keinen Zweck hätte und nicht beabsichtigt erscheint. Die bisher erwähnten

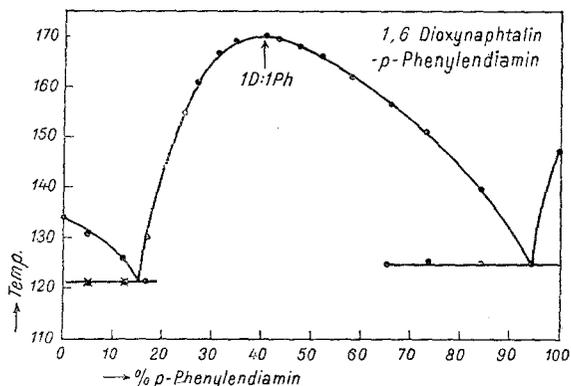


Fig. 15.

Fälle sind vielmehr dem Wunsche nach Erklärungsmöglichkeiten experimenteller, teils früher, teils in vorliegender Arbeit beobachteter Tatsachen entsprungen. Wie wir im folgenden sehen werden, sind sämtliche vier besprochenen Fälle tatsächlich bei der Aufnahme der Zustandsdiagramme der untersuchten Dioxynaphtaline einerseits, der isomeren Phenylendiamine andererseits, bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen im Zusammenhang mit der Konstitution der Komponenten tatsächlich realisiert worden.

Betrachten wir also auf Grund dieser Darlegungen einerseits, der Konstitution der verwendeten isomeren Dioxynaphtaline, beziehungsweise der drei isomeren Phenylendiamine andererseits, die bei den einzelnen Kombinationen bezüglich der gegenseitigen Verbindungsfähigkeit möglichen Fälle.

Beginnen wir bei den Systemen mit *p*-Phenylendiamin als einer Komponente, wo die beiden NH_2 -Gruppen die möglichst größte Spannweite haben.

¹ R. Kremann und Strohschneider, XXII. Mitt. Monatshefte für Chemie, 39, 515, 1918.

Gegenüber den Dioxynaphtalinen, in denen die OH-Gruppen räumlich weit entfernt sind, die OH-Gruppen also eine Spannweite der gleichen Dimensionierung haben, als der Spannweite der NH_2 -Gruppen des Diamins entspricht, werden wir Verbindungen des Normaltypus erwarten dürfen.

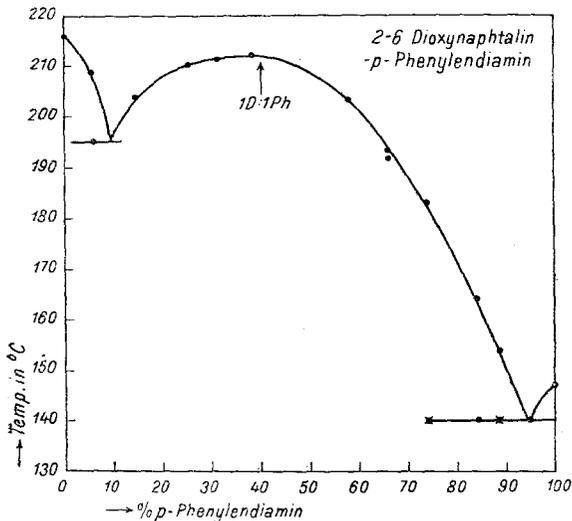


Fig. 16.

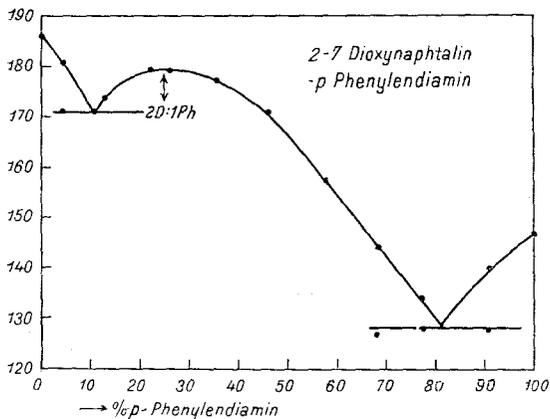


Fig. 17.

In der Tat geben die Dioxynaphtaline 1—6 und 2—6 mit *p*-Phenyldiamin, wie die Figuren 15 und 16 es zeigen, äquimolekulare Verbindungen, da hier die Spannweite der OH-Gruppen die möglichst größte ist.

Auch bei dem Isomeren 2—7 könnte man a priori ein gleiches erwarten. Möglicherweise ist der Umstand, daß das sterisch be-

hindernd wirkende Brückenkohlenstoffatom von beiden OH-Gruppen in gleicher Entfernung sich befindet, die Ursache, daß hier ein anderer Verbindungstypus und zwar 2 Dioxynaphtalin . 1 Phenylendiamin vorliegt, der dem oben skizzierten Fall III entspricht, wie Fig. 17 es zeigt. Dieser Fall ist ferner bei den Systemen mit *p*-Phenylendiamin zu erwarten, wenn die OH-Gruppen der Dioxynaphtaline nahe beisammen sind und eine kleine Spannweite zeigen. Dann ist also einerseits Bindung eines Mol Dioxynaphtalin vermittels einer OH-Gruppe an eine NH₂-Gruppe zu erwarten, andererseits infolge der

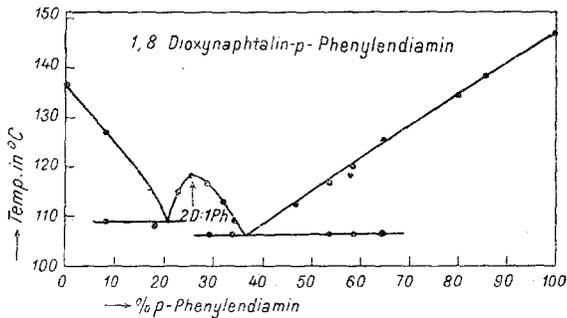


Fig. 18.

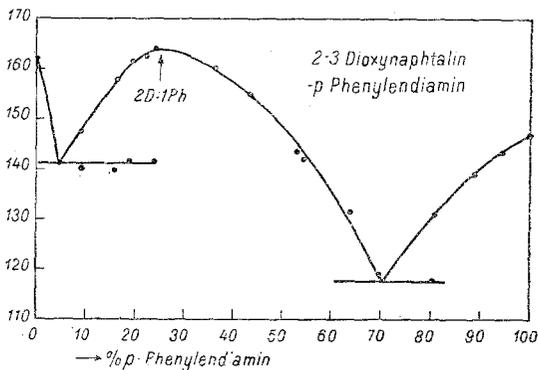


Fig. 19.

räumlichen Entfernung der zweiten NH₂-Gruppe Bindung dieser an ein zweites Molekül Dioxynaphtalin wieder vermittels einer OH-Gruppe desselben, also die Entstehung von Verbindungen der Zusammensetzung: 2 Dioxynaphtalin . 1 *p*-Phenylendiamin. Tatsächlich geben auch, wie die Figuren 18 und 19 es zeigen, die in dieser Hinsicht typisch konstituierten Dioxynaphtaline 1—8 und 2—3 Verbindungen dieses Typus. Wie bereits erwähnt, gibt auch das 2—7-Dioxynaphtalin mit *p*-Phenylendiamin, wie Fig. 17 es zeigt, eine Verbindung des gleichen Typus.

Im *m*-Phenylendiamin, wo die Spannweite der NH₂-Gruppen kleiner ist, ist es hingegen unwahrscheinlich, daß es zur Bildung

von Verbindungen dieses Typus kommt, da nicht anzunehmen ist, daß die zweite NH_2 -Gruppe, nachdem die erste sich mit einer OH-Gruppe verkettet hat, sich valenz-chemisch weiter betätigen kann. Demgemäß ist bei Dioxynaphtalinen, bei denen die Spannweite

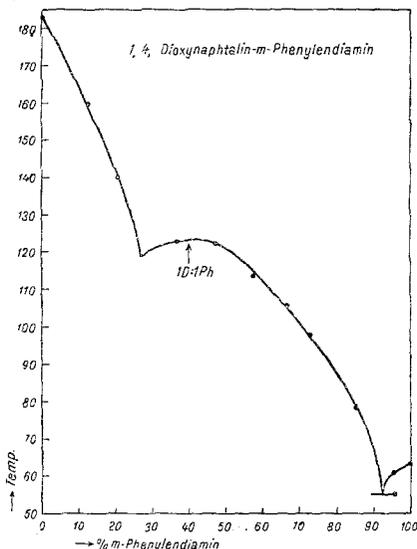


Fig. 20.

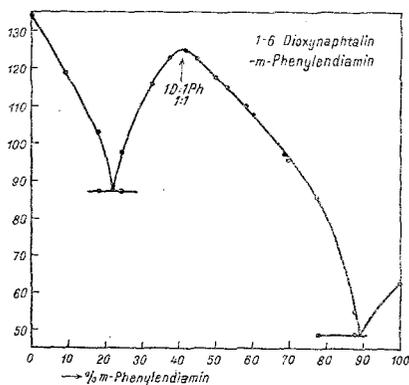


Fig. 21.

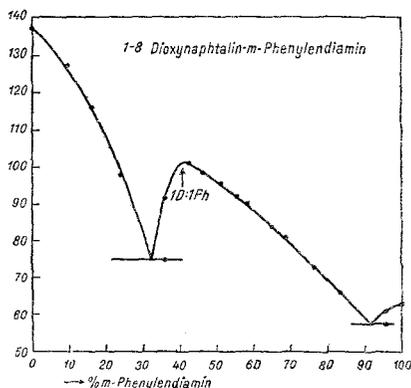


Fig. 22.

gleicher Dimension ist, wie dem *m*-Phenylendiamin entspricht, der Fall I zu erwarten, bei den anderen Dioxynaphtalinen wahrscheinlich der oben erwähnte Fall II, bei dem also je ein Valenzkraftfeld beider Komponenten sich betätigt und das zweite unbetätigt bleibt. In beiden Fällen werden äquimolekulare Verbindungen resultieren. Dies ergibt denn auch das Experiment, indem, wie die Figuren 20 bis 25 es zeigen, *m*-Phenylendiamin mit allen sechs untersuchten isomeren Dioxynaphtalinen äquimolekulare Verbindungen bildet.

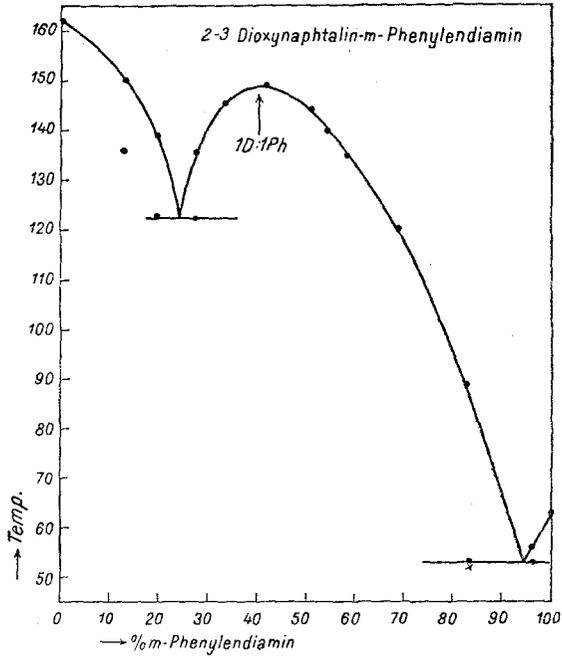


Fig. 23.

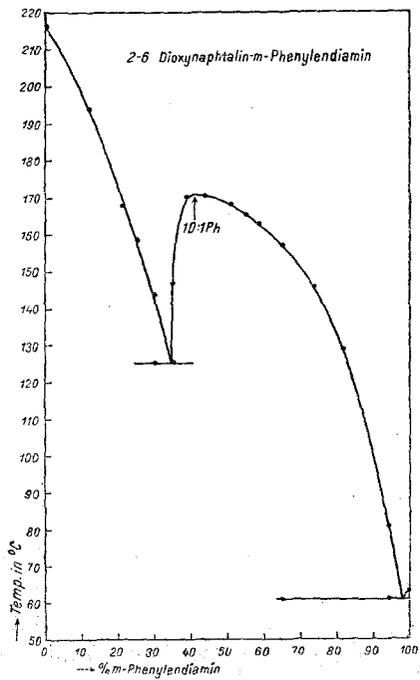


Fig. 24.

Bei den Systemen mit *o*-Phenylendiamin, wo die Spannweite der beiden NH_2 -Gruppen die kleinste ist, ist die Bildung von äquimolekularen Verbindungen vom Normaltypus (Fall I — oder infolge sterischer Valenzbehinderung der benachbarten NH_2 -, beziehungsweise OH -Gruppen auch Fall II) möglich bei denjenigen isomeren Dioxynaphtalinen, bei welchen die OH -Gruppen sich räumlich am nächsten

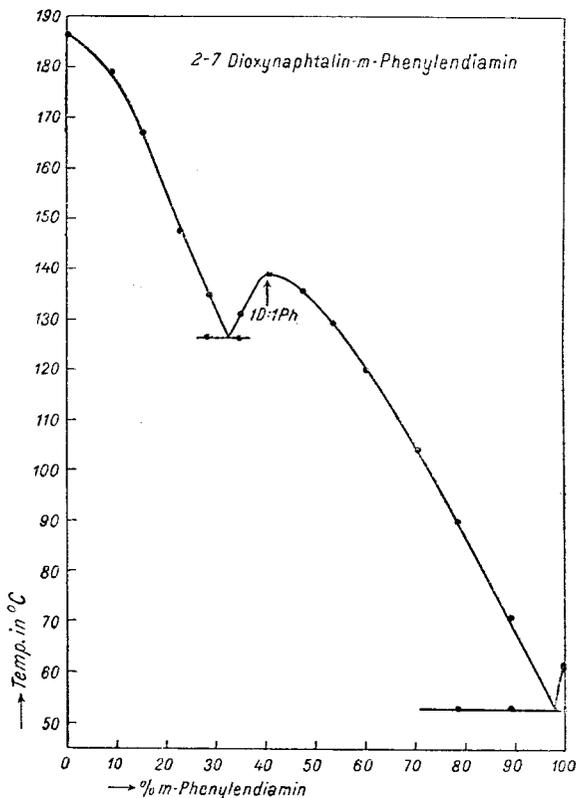


Fig. 25.

befinden, also die Dimension der Spannweite der NH_2 -Gruppen des *o*-Phenylendiamins haben, d. i. vornehmlich bei dem 1—8- und 2—3-Isomeren. Wie Fig. 26 zeigt, trifft dies beim System 1—8-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin zu. Ein gleiches ist nach den Versuchen auch beim System 2—3-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin möglich, wie die gestrichelte Kurve der Fig. 27 es zeigt, doch läßt sich das Zustandsdiagramm nur unvollständig ausarbeiten, so daß für die hier sicher vorliegende Verbindung noch eine andere Zusammensetzungsmöglichkeit — entsprechend dem Verlauf der punktierten Kurve — offen bleibt.

Bei den Dioxynaphtalinen, bei denen die Spannweite der OH -Gruppen eine größere ist, so bei 1—4, 1—6, 2—6 und 2—7, ist

die Möglichkeit des Falles IV denkbar, die Bildung der Verbindungen des Typus:

2 Dioxynaphtalin—3 *o*-Phenylendiamin.

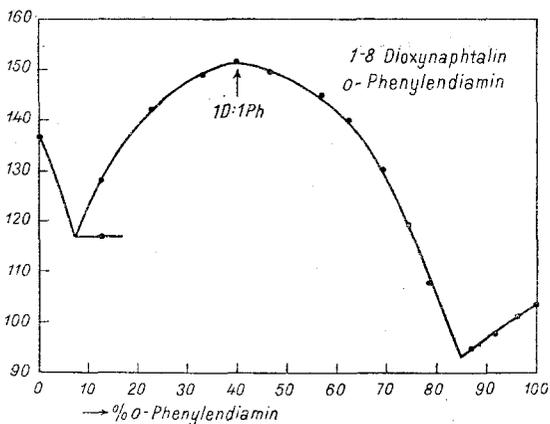


Fig. 26.

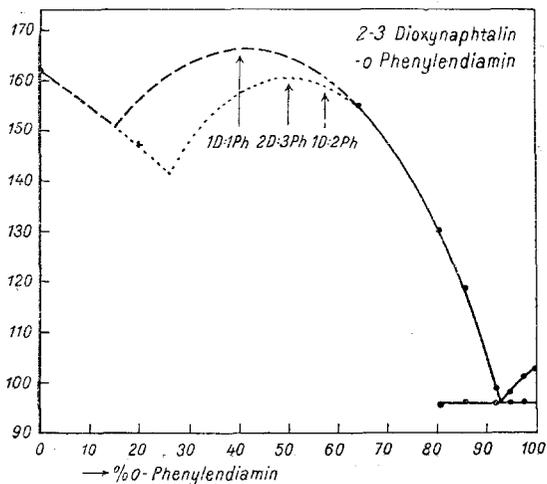


Fig. 27.

Wie die Figuren 28 und 29 es zeigen, geben tatsächlich 2—6- und 2—7-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin Verbindungen dieses Typus.

Im System 1—4-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin, das nicht vollständig ausgearbeitet werden konnte, ist, wie Fig. 30 es zeigt, nach der Lage der realisierbaren Teile des Zustandsdiagramms die Bildung der gleichen Verbindung wohl möglich, doch kann deren Zusammensetzung ebensogut und sogar wahrscheinlicher die äqui-

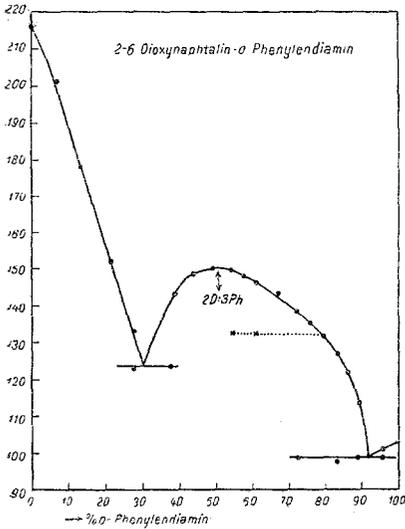


Fig. 28.

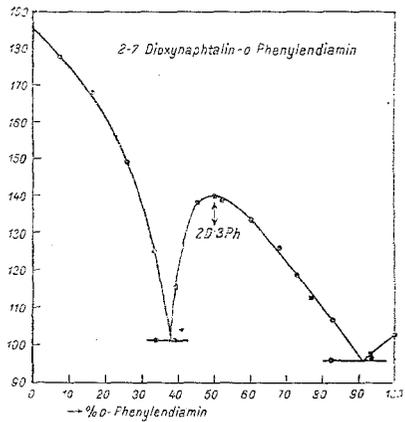


Fig. 29.

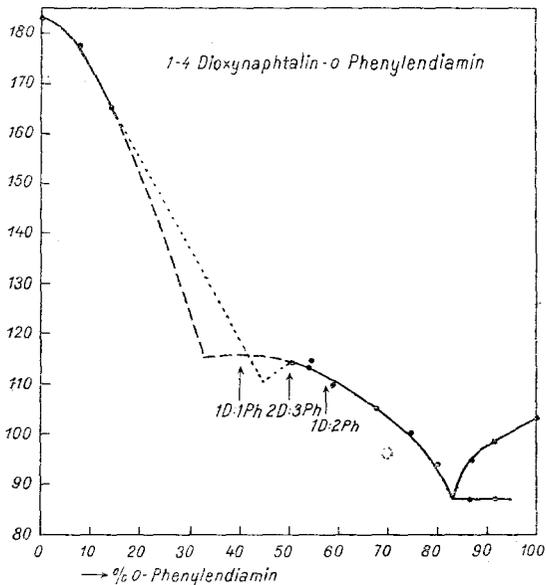


Fig. 30.

molekulare sein, welchem Typus die Verbindung im System 1—6-Dioxynaphtalin—*o*-Phenyldiamin einwandfrei entspricht, wie Fig. 31 es zeigt.

Es kommt also in diesem letztgenannten System nicht zu Bindungsverhältnissen des Falles IV, sondern vielmehr, da der

Normalfall I sehr unwahrscheinlich ist, jedenfalls zu solchen des Falles II.

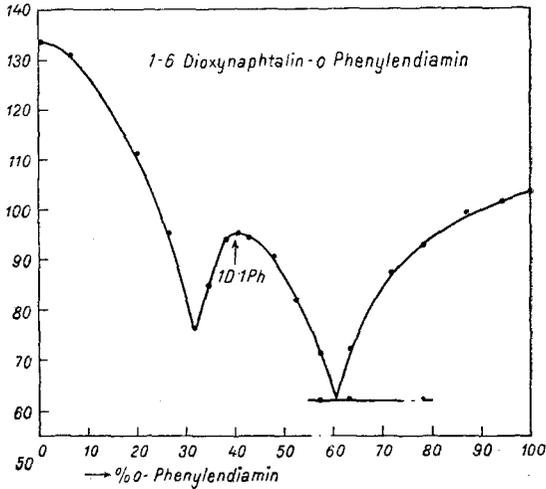


Fig. 31.

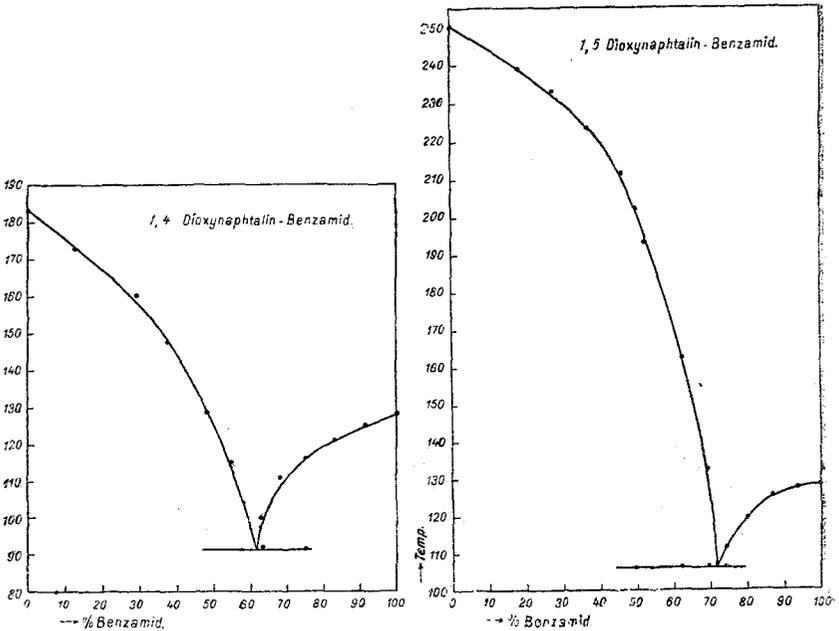


Fig. 32

Fig. 33.

Schließlich haben wir die Zustandsdiagramme von Benzamid mit den eingangs erwähnten sieben Dioxynaphtalinen untersucht. Im Benzamid ist außer der Aminogruppe a priori die CO-Gruppe mit

einem Valenzkraftfeld behaftet, das grundsätzlich die Fähigkeit hat, mit dem Valenzkraftfeld der OH-Gruppe von Phenolen sich zu

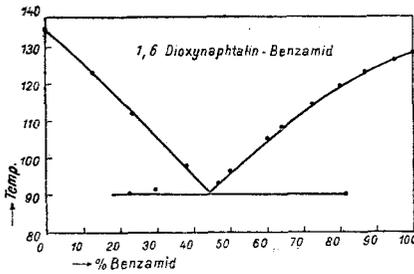


Fig. 34.

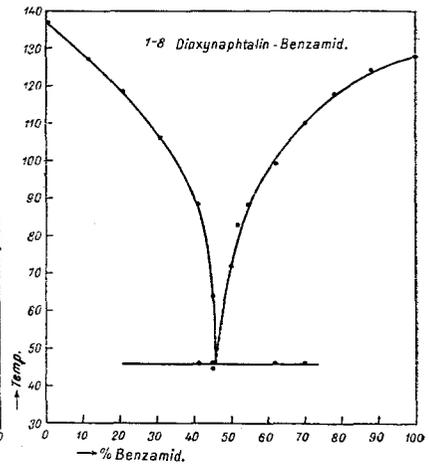


Fig. 35.

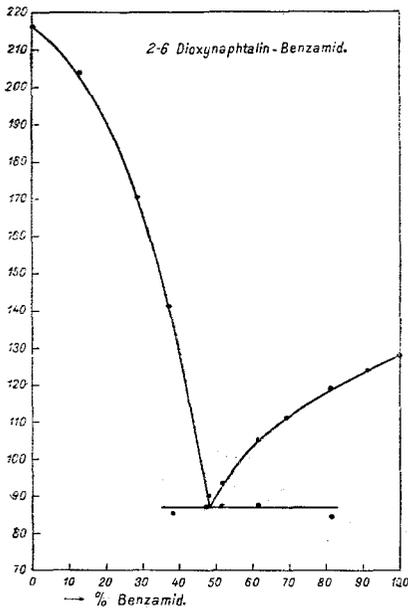


Fig. 36.

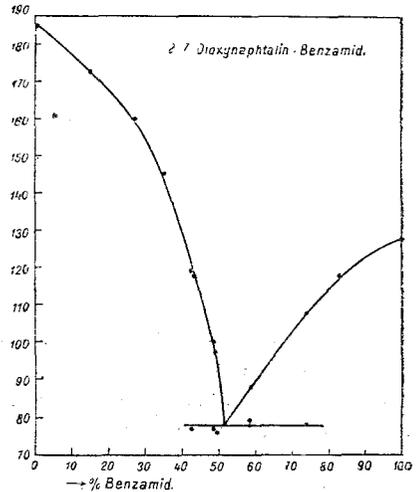


Fig. 37.

binden. Letzteres ist aber schon durch bloße Anwesenheit der elektronegativen Phenylgruppe in ihrer Wirksamkeit geschwächt, eine weitere Schwächung der Wirksamkeit der Valenzkraftfelder

beider Gruppen der CO- und NH₂-Gruppe resultiert aus dem Umstande ihrer unmittelbaren Nachbarschaft. Es werden daher für die Verbindungsfähigkeit von Dioxynaphtalinen Benzamid gegenüber weitaus ungünstigere Vorbedingungen gegeben sein als z. B. β - und auch α -Naphtylamin gegenüber.

Dies haben wir denn auch beobachtet, indem, wie die Figuren 32 bis 38 es zeigen, alle untersuchten Dioxynaphtaline mit Benzamid

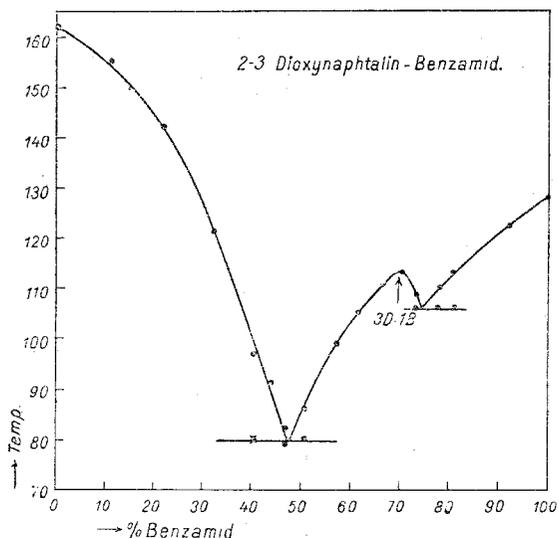


Fig. 38.

einfache Eutektika liefern, bis auf das 2—3-Isomere, das mit Benzamid die Verbindung

1 Dioxynaphtalin—3 Benzamid

liefert.

Experimenteller Teil.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme erfolgte in bekannter Weise. Infolge der Zersetzlichkeit der Schmelzen bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen war es nötig, im Kohlensäurestrom und mit kleinen Substanzmengen zu arbeiten.

I. Die Systeme der sieben isomeren Dioxynaphtaline mit β -Naphtylamin.

Die in den Figuren 1 bis 7 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis VII wiedergegeben. Wie man sieht, ist der Habitus dieser Zustandsdiagramme grundsätzlich der

gleiche. Außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten liegt ein durch ein mehr oder weniger abgeflachtes Maximum gehender Ast des Zustandsdiagramms vor.

Bei den Systemen mit 1—4-, 1—5-, 1—8-, 2—7- und 2—3-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 47% β -Naphtylamin. Die Zusammensetzung der homogen schmelzenden Verbindungen ist hier demnach die einer äquimolekularen Verbindung, für welche sich ein β -Naphtylamingehalt von 47·2% berechnet.

Im System 2—6-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 64%. Die Verbindung entspricht also der Zusammensetzung des Normaltypus von 1 Mol Dioxynaphtalin—2 Mol β -Naphtylamin, für die sich ein Gehalt von 64·1% β -Naphtylamin berechnet.

Im System 1—6-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin schließlich liegt das Maximum zwischen 57 und 58% β -Naphtylamin, entspricht also einer Verbindung von 2 Mol Dioxynaphtalin und 3 Mol β -Naphtylamin, für die sich ein Gehalt von 57·3% β -Naphtylamin berechnet.

In den untersuchten Systemen liegen also außer den Schmelzpunkten der Komponenten die folgenden nonvarianten Gleichgewichtspunkte vor:

System von β -Naphtylamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindungen mit			
			Dioxynaphtalin bei		β -Naphtylamin bei	
	° C.	% β -Naphtylamin	° C.	% β -Naphtylamin	° C.	% β -Naphtylamin
1—4	143°	47·2	125°	36	96°	76
1—5	229·5	47·2	212	35	107	95
1—6	110·5	57·3	92·0	42	96	65
1—8	124	47·2	75	38	76	55
2—3	168	47·2	145	24	106·5	97
2—6	171·5	64·1	165	41	109	98
2—7	163	47·2	155	36	108	98·5

Tabelle I.

System 1, 4-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.

a) Menge Naphtylamin: 1·710 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Naphtylamin	100·0	96·4	92·3	88·1	84·2	79·9	76·0
Temp. der prim. Krystallisation	111·0	110·0	109·0	105·0	103·0	100·0 ¹	98·0 ¹
Gewichtsprozent Naphtylamin	72·2	66·8	59·2	54·2	50·0		
Temp. der prim. Krystallisation	110·0	129·0	138·0	140·0	142·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 96°

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·170 g. Zusatz von Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	0·0	15·8	28·2	33·5	34·6
Temperatur der primären Krystallisation..	183·0	164·0	139·0	— ¹	— ¹

¹ Nicht mehr genau festzustellen.

c) Menge: Naphtylamin 0·710 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	50·0	42·8	38·5	35·5
Temperatur der primären Krystallisation..	142·0	141·0	131·0	125·0

Tabelle II.

System 1, 5-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.

a) Menge: β -Naphtylamin 2·262 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	100·0	97·0	95·0	83·1	76·9	71·2	65·1
Temp. der prim. Krystallisation	111·0	109·0 ¹	109·0 ¹	149·0	174·5	193·0 ¹	206·0
Gewichtsprozent β -Naphtylamin	61·5	59·3	54·3	51·8	49·8	47·4	—
Temp. der prim. Krystallisation	214·0	217·0	225·0	228·0	228·5	—	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·0°

b) Menge: 1, 5-Dioxynaphtalin 2·895 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	0·0	11·3	20·3	28·7	31·5	38·4	43·6
Temp. der prim. Krystallisation	250·0	247·0 ¹	239·0 ¹	232·0 ¹	227·0 ¹	224·0	228·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 212·0°

Tabelle III.

System 1, 6-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·193 g. Zusatz von Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	0·0	11·8	18·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	133·0	129·0	— ¹

¹ Nicht mehr zu bestimmen.

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·120 g. Zusatz von Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	17·6	26·8	34·1	40·8
Temperatur der primären Krystallisation.	125·0	113·0 ¹	103·0 ¹	94·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92°

c) Menge: β -Naphtylamin 1·490 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Naphtylamin.....	100·0	91·7	74·8
Temperatur der primären Krystallisation..	111·0	110	— ¹

¹ War nicht mehr bestimmbar.

d) Menge: β -Naphtylamin 1·310 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent Naphtylamin	77·9	70·8	63·2	55·5	51·3	47·4
Temp. der primären Krystallisation..	107·0 ¹	103·0 ¹	106·0 ¹	110·0	107·0 ²	101·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 95° beziehungsweise 96°

² » » » » bei 92° » 91°

Tabelle IV.

System 1, 8-Dioxynaphtalin — β -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·850 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin . . .	0·0	7·4	19·6	27·8	34·5	39·7
Temp. der primären Krystallisation..	137·0	135·0	125·0	110·0	93·0	109·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

b) Menge: β -Naphtylamin 1·802 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ..	100·0	93·2	86·9	80·0	72·4	58·5	53·6
Temp. der primären Krystallisation.	111·0	109·0	105·0	100·5	95·0	81·0	— ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·5°.

c) Menge: Dioxybenzol 0·530 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	39·6	47·1	48·4	51·0	53·5
Temperatur der primären Krystallisation	111·0 ¹	124·0	120·0 ²	111·0 ²	95·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

² » » » » » 76°

Tabelle V.

System 2, 3-Dioxynaphtalin — β -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·770 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin .	0·0	2·7	8·2	15·3	22·0	27·4
Temp. der prim. Krystallisation ..	162·0	161·0	158·0	153·0	148·0 ¹	149·6 ¹
Gewichtsprozent β -Naphtylamin .	33·7	38·9	41·7	46·3	50·5	
Temp. der prim. Krystallisation ..	156·0	160·0	163·0 ¹	168·0	161·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 144°

b) Menge: β -Naphtylamin 1·230 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	100·0	90·4	80·6	70·4	62·7	49·5
Temp. der prim. Krystallisation . . .	111·0	115·0	130·0	145·0	155·0	167·5

c) Menge: β -Naphtylamin 1·145 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin 98·4

Temperatur der primären Krystallisation .. 107·0

Tabelle VI.

System 2, 6-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.¹a) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 3·507 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ...	0·0	7·9	13·8	21·2
Temp. der primären Krystallisation..	216·0	206·0	201·0	193·0

¹ Dieses System mußte stückweise wegen eintretender Verharzung ausgearbeitet werden. Die sekundären Krystallisationen sind nicht exakt zu beobachten.

b) Menge: Dioxynaphtalin 3·220 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	24·9	28·3
Temperatur der primären Krystallisation....	188·0	182·0

c) Menge: Dioxynaphtalin 3·220 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ...	31·4	35·3	39·8	42·4	44·0
Temp. der primären Krystallisation.	180·0	172·0	164·0	166·0	167·0

d) Menge: β -Naphtylamin 2·430 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin ..	100·0	97·6	89·0	84·0	81·0	74·5	70·6
Temp. der primären Krystallisation	111·0	122·0 ¹	148·0	161·0	163·0	168·0	169·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109°

e) Menge: β -Naphtylamin 2·874 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin	65·5	62·7	58·8	55·8
Temperatur der primären Krystallisation.	170·8	171·0	170·7	170·5

Tabelle VII.

System 2, 7-Dioxynaphtalin— β -Naphtylamin.a) Menge: Dioxynaphtalin 2·622 g. Zusatz von β -Naphtylamin.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	0·0	3·8	9·7	17·8	26·8	31·6
Temp. der primären Krystallisation.	186·0	183·0	179·0	172·0	164·0 ¹	160·0 ¹
Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	38·4	43·3	46·6			
Temp. der primären Krystallisation.	159·0	162·5	163·0			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 155° im Mittel.

b) Menge: β -Naphtylamin 3·030 g. Zusatz von Dioxybenzol.

Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	100·0	95·8	93·2	82·9	74·3	69·6
Temp. der primären Krystallisation.	111·0	112·0 ¹	116·0	130·5	144·0	151·0
Gewichtsprozent β -Naphtylamin....	62·4	57·3	52·2			
Temp. der primären Krystallisation.	158·0	161·5	162·5			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 108°

II. Die Systeme von α -Naphtylamin mit den sieben isomeren Dioxynaphtalinen.

Wie aus den in den Tabellen VIII bis XIV wiedergegebenen und in den Figuren 8 bis 14 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, haben wir bei diesen Systemen grundsätzlich zwei Typen von Zustandsdiagrammen zu unterscheiden.

In den Systemen von α -Naphtylamin mit den Isomeren 1—5, 2—6 und 2—7 besteht das Zustandsdiagramm aus zwei Ästen, die sich in einem einfachen Eutektikum schneiden. Das Eutektikum hat die folgende Lage:

Im System von α -Naphtylamin mit

- 1—5-Dioxynaphtalin bei 44° und 95% α -Naphtylamin,
- 2—6-Dioxynaphtalin bei 46° und 98% α -Naphtylamin,
- 2—7-Dioxynaphtalin bei 35° und 91% α -Naphtylamin.

In den übrigen Systemen liegt im Zustandsdiagramm außer den Schmelzlinien der Komponenten ein dritter durch ein Maximum gehender, also einer homogen, schmelzenden Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vor:

Bei den Systemen von α -Naphtylamin mit 1—8- und 1—4-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 47% α -Naphtylamin, die Zusammensetzung der Verbindung entspricht also der äquimolekularen, für die sich nach obigem ein Gehalt von 47.2% α -Naphtylamin berechnet.

Bei den Systemen von α -Naphtylamin mit 2—3- und 1—6-Dioxynaphtalin liegt das Maximum zwischen 57 und 58% α -Naphtylamin; die homogen schmelzende Verbindung hat also die Zusammensetzung von

2 Dioxynaphtalin—3 α -Naphtylamin,

für welche sich ein Gehalt von 57.2% α -Naphtylamin berechnet.

Die Lage der nonvarianten Gleichgewichtspunkte in den letztgenannten vier Systemen ist die folgende:

Systeme von β -Naphtylamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		α -Naphtylamin bei	
	$^\circ\text{C.}$	$\frac{\%}{\alpha\text{-Naphtylamin}}$	$^\circ\text{C.}$	$\frac{\%}{\alpha\text{-Naphtylamin}}$	$^\circ\text{C.}$	$\frac{\%}{\alpha\text{-Naphtylamin}}$
1—4	143°	47.2	129°	39	44°	94
1—6	84.5	57.2	76	53	43	92.5
1—8	76.5	47.2	74	45	41	84
2—3	103	57.2	97	54.5	35	87

Tabelle VIII.

System 1, 4-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.a) Menge: Dioxynaphtalin 1·070 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	11·5	19·6	29·6	39·6	43·7	46·5
Temp. der prim. Krystallisation.	183·0	166·0 ¹	156·0 ²	144·0 ³	133·0 ²	138·0	—

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 129°

2 » » » » 128°

3 » » » » 127°

b) Menge: α -Naphtylamin 1·128 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100·0	94·1	85·5	77·3	66·3
Temperatur der primären Krystallisation..	48·3	44·0 ¹	86·0 ²	106·0	131·0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	56·4	49·9	47·6	45·5	
Temperatur der primären Krystallisation..	139·0	142·0	143·0	—	

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°

Tabelle IX.

System 1, 5-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.a) Menge: 1, 5-Dioxynaphtalin 2·590 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	16·9
Temperatur der primären Krystallisation..	250·0	— ¹

¹ Bei Zusatz bis 16⁰/₁₀ α -Naphtylamin tritt sofort starkes Absieden von α -Naphtylamin und Verschmierung der Schmelze ein, so daß die weitere Beobachtung unmöglich wurde.

b) Menge: α -Naphtylamin 2·455 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100·0	93·8	82·1
Temperatur der primären Krystallisation.	48·3	66·5 ¹	163·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°

c) Menge: α -Naphtylamin 2·380 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	69·7	61·3	52·2	49·9	47·3	40·4
Temp. der primären Krystallisation..	192·0 ¹	210·0	224·0	226·0	228·0	234·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·0°

Tabelle X.

System 1, 6-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.a) Menge: 1, 6-Dioxynaphtalin 1·160 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	12·1	29·2	37·3	45·2	50·6
Temp. der primären Krystallisation..	134·0	125·0	113·0	102·0	91·0	84·0

b) Menge: α -Naphtylamin 1·280 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100·0	94·1	85·9	75·2	67·0	60·6
Temp. der primären Krystallisation..	48·5	46·5 ¹	64·0	76·0	81·5	84·0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	57·9	51·8	55·7			
Temp. der primären Krystallisation..	84·5	81·0 ²	83·5 ²			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 43·0°

² » » » » » 76·0°

Tabelle XI.

System 1, 8-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.

a) Menge: 1, 8-Dioxynaphtalin 2·670 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	5·6
Temperatur der primären Krystallisation...	137·0	133·0

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·888 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	22·5	31·6
Temperatur der primären Krystallisation...	118·5	102·0

c) Menge: α -Naphtylamin 2·742 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	100·0	89·3	83·4	77·1	72·2	65·7
Temp. der primären Krystallisation..	48·3	46·0	41·0 ¹	52·0 ¹	58·0 ¹	67·0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	59·3	52·4	48·7	46·3	43·2	40·9
Temp. der primären Krystallisation..	70·5	75·0	76·0	75·0	82·0 ²	85·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·5°

² » » » » » 74·5°

Tabelle XII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin— α -Naphtylamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 2·977 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	0·0	6·3	16·6	27·4	38·3
Temp. der primären Krystallisation ..	162·0	158·5	152·0	145·0	127·0

b) Menge: Dioxynaphtalin 2·624 g. Zusatz von α -Naphtylamin.

Gewichtsprozent α -Naphtylamin	29·5	36·5	43·2 ¹	48·1	53·2	55·7
Temp. der primären Krystallisation..	143·0	133·5	120·0	110·0	101·0	102·0
Gewichtsprozent α -Naphtylamin	57·2	60·2	64·7	68·7	75·1	
Temp. der primären Krystallisation..	103·0 ¹	101·0	96·0	90·0	80·0 ²	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 95·0°

² » » » » » 35·0°

c) Menge: α -Naphthylamin 3·208 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	100·0	94·3	90·5	84·8
Temp. der primären Krystallisation	48·3	44·5	41·5	47·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°

d) Menge: α -Naphthylamin 1·616 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	80·0
Temperatur der primären Krystallisation..	69·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35°

Tabelle XIII.

System 2, 6-Dioxynaphtalin— α -Naphthylamin.

a) Menge 2, 6-Dioxynaphtalin 2·599 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	0·0	8·13
Temperatur der primären Krystallisation..	216·0	— ¹

¹ Infolge Verharzung und Absieden von α -Naphthylamin nicht zu ermitteln.

b) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 2·16 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	21·1
Temperatur der primären Krystallisation . . .	— ¹

¹ Infolge Verharzung und Abscheidung von α -Naphthylamin nicht zu ermitteln.

c) Menge: α -Naphthylamin 2·580 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin..	100·0	94·3	87·6	76·2	63·8	55·8	48·9
Temp. der primären Krystallisation	48·3	61·0 ¹	84·0	120·0 ²	148·0	161·0	170·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 45·0°

² » » » » 46·0°

d) Menge: α -Naphthylamin 1·140 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	42·8
Temperatur der primären Krystallisation....	180·0

Tabelle XIV.

System 2, 7-Dioxynaphtalin— α -Naphthylamin.

a) Menge: 2, 7-Dioxynaphtalin 2·229 g. Zusatz von α -Naphthylamin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin	0·0	19·9	27·4	33·0
Temperatur der primären Krystallisation.	186·0	176·0	168·0	162·0

b) Menge: α -Naphthylamin 2·655 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	100·0	97·5	90·7	81·4	72·3	61·4
Temp. der primären Krystallisation .	48·3	45·0	35·0	62·0 ¹	83·0	109·0
Gewichtsprozent α -Naphthylamin ...	54·8	49·6	46·5	44·3	40·9	37·3
Temp. der primären Krystallisation .	124·5	137·0	141·0	144·0	151·0	155·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 35·0°

III. Die Systeme von *p*-Phenylendiamin mit den drei isomeren Dioxynaphtalinen.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tabellen XV bis XIX tabelliert und in den Figuren 15 bis 19 graphisch dargestellt. Wie man sieht, zeigen alle Systeme außer den Schmelzlinien der Komponenten je einen durch ein, einer homogen schmelzenden Verbindung beider Komponenten entsprechendes Maximum gehenden Ast des Zustandsdiagramms. Das Maximum liegt bei den Systemen mit 1—8-, 2—3- und 2—7-Dioxynaphtalin bei rund 25% *p*-Phenylendiamin, entspricht also der Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Phenylendiamin . 2 Dioxynaphtalin für die sich dieser Gehalt von Phenylendiamin berechnet.

Bei den Systemen mit 2—6- und 1—6-Dioxynaphtalin liegt das Maximum bei rund 40% Phenylendiamin, also bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Phenylendiamingehalt von 40·3% berechnet.

Die Lage der nonvarianten Gleichgewichtspunkte in den untersuchten binären Systemen ist die folgende:

System <i>p</i> -Phenylendiamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		<i>p</i> -Phenylendiamin bei	
	°C.	Phenylendiamin %	°C.	Phenylendiamin %	°C.	Phenylendiamin %
1—6	170°	40·3	121°	15	125°	95
1—8	118	25·0	109	21	106	37
2—3	164	25·0	141	4	118	70
2—6	212	40·3	195	10	140	95
2—7	180	25·0	171	10·5	129	81
				
				

Tabelle XV.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.a) Menge: Dioxynaphtalin 1·010 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	0·0	5·0	12·2	17·2	24·0
Temperatur der primären Krystallisation.	134·0	131·0 ¹	126·0 ¹	130·0 ¹	155·0
Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	27·3	31·2	34·9	40·5	
Temperatur der primären Krystallisation.	161·0	167·0	169·0	170·5	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 121·0°

b) Menge: Phenylendiamin 0·610 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	100·0	83·5	72·6	65·5	
Temperatur der primären Krystallisation	147·0	140·0 ¹	151·0 ¹	157·0 ¹	
Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	58·6	51·7	47·2	43·5	
Temperatur der primären Krystallisation	162·0	166·0	168z0	169·5	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 125·0°

Tabelle XVI.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·232 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	6·1	14·4	25·3	31·2
Temperatur der primären Krystallisation.	216·0	209·0 ¹	204·0	210·0	211·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 195°

b) Menge: Dioxynaphtalin 0·810 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	5·8	7·4	
Temperatur der primären Krystallisation	209·0	195·0 ¹	

¹ Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.c) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·870 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	88·7	83·8	73·8	65·8	57·2	52·0
Temp. der prim. Krystallisation.	147·0	154·0 ¹	164·0 ¹	183·0 ¹	193·0	203·0	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 140°.d) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·370 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	37·8
Temperatur der primären Krystallisation	212·0

Tabelle XVII.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·380 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	4·3	10·4	16·8
Temperatur der primären Krystallisation.	186·0	181·0 ¹	171·0 ²	—

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 171°² Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·126 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	12·4	22·1	25·7	34·0
Temperatur der primären Krystallisation	174·0	179·5	179·5	—

c) Menge: Phenylendiamin 0·968 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	90·4	77·4	61·1
Temperatur der primären Krystallisation	147·0	140·0 ¹	134·0 ¹	—

d) Menge: Phenylendiamin 0·689 g.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	68·5	56·7	45·4	35·7
Temperatur der primären Krystallisation	145·0 ²	157·0	171·0	177·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 128°² » » » » 127°

Tabelle XVIII.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·880 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	8·3	17·7	34·2
Temperatur der primären Krystallisation	137·0	127·0 ¹	115·0 ²	109·0 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 109·0°² » » » » 108·0°³ » » » » 106·0°

b) Menge: Phenylendiamin 0·458 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	32·0	28·8	25·4	22·9
Temperatur der primären Krystallisation	113·0	117·0 ¹	118·0	115·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

c) Menge: Phenylendiamin 0·632 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	85·4	80·0	64·3	58·4	53·9	46·4
Temp. der prim. Krystallisation.	147·0	138·0	134·0	125·0 ¹	120·0 ¹	117·0 ¹	112·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106°

Tabelle XIX.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: 2, 3-Dioxynaphtalin 1·000 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	4·4	8·9	15·6	22·0
Temperatur der primären Krystallisation.	162·0	142·0	148·0 ¹	158·0 ¹	162·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 140 bis 142°

b) Menge: 2, 3-Dioxynaphtalin 0·860 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	18·8	24·0	36·2
Temperatur der primären Krystallisation. . .	161·5 ¹	164·0 ¹	160·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 142°c) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·185 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	94·2	88·6	80·3	69·8
Temperatur der primären Krystallisation.	147·0	144·0	139·0	131·0 ¹	119·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 118°d) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·578 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	63·6
Temperatur der primären Krystallisation. . . .	132·0

e) Menge: *p*-Phenylendiamin 0·980 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	53·3
Temperatur der primären Krystallisation. . . .	143·0

f) Menge: Phenylendiamin 0·663 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	43·5
Temperatur der primären Krystallisation . . .	155·0

IV. Die Systeme von *m*-Phenylendiamin mit den isomeren Dioxynaphtalinen.

Die Versuchsergebnisse, die in den Tabellen XX bis XXV wiedergegeben und in den Figuren 20 bis 25 zur graphischen Darstellung gebracht erscheinen, zeigen, daß bei allen untersuchten Systemen jeweils außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei rund 40% *m*-Phenylendiamin gehender, also einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Phenylendiamingehalt von 40·3% berechnet, entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vorliegt.

Die nonvarianten Gleichgewichtspunkte in diesen Systemen haben die folgende Lage:

System <i>m</i> -Phenylendiamin mit Dioxy- naphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		<i>m</i> -Phenylendiamin bei	
	°C.	Phenylendiamin %	°C.	Phenylendiamin %	°C.	Phenylendiamin %
1—4	124°	40·3	?	?	55°	92·5
1—6	125	40·3	87°	22	49	89
1—8	101	40·3	75	32	58	92
2—3	149	40·3	122	24	53	94
2—6	171	40·3	125	35	61	98
2—7	139	40·3	126	33	53	98

Tabelle XX.

System 1, 4-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·640 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	12·0	19·8
Temperatur der primären Krystallisation ..	183·0	160·0 ¹	140·0 ¹

¹ Bereits bei dem ersten Zusatz tritt eine von Gasentwicklung begleitete weitergehende Umsetzung ein, so daß diese Werte mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind.

b) Menge: Phenylendiamin 0·830 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	95·4	85·5	73·4	66·4
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·5	61·0 ¹	79·0	98·0	106·0
Gewichtsprozent Phenylendiamin	57·6	52·1	47·3	36·3	
Temperatur der primären Krystallisation ..	113·5 ²	120·0 ²	122·0 ³	123·0 ³	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55·0°

² Hier beginnt eine weitergehende chemische Reaktion in den Vordergrund zu treten, die sich unter Gasentwicklung, die zwischen 90 bis 100° beginnt, erfolgt.

³ Die Gasentwicklung erfolgt bereits bei tieferer Temperatur, und zwar von 68° angefangen.

Tabelle XXI.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·080 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	9·0	18·3	24·7	32·2
Temperatur der primären Krystallisation ..	134·0	119·0	103·0 ¹	97·0 ¹	116·0
Gewichtsprozent Phenylendiamin	37·3	41·6	44·8	52·6	69·8
Temperatur der primären Krystallisation ..	123·0	125·0	123·0	115·0	96·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

b) Menge: Phenylendiamin 1·101 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	88·0	77·8	68·3	58·6	50·0
Temp. der primären Krystallisation . . .	63·0	55·0 ¹	86·0 ¹	97·0	110·0	118·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 49·0°

Tabelle XXII.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·447 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	95·7	91·0	82·6	76·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·0	61·0 ¹	58·0 ¹	66·0	73·0
Gewichtsprozent Phenylendiamin	68·2	65·0	58·5	55·4	55·5
Temperatur der primären Krystallisation ..	81·0	84·0	90·0	92·0	95·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58°

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·260 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	8·7	15·8	24·1
Temperatur der primären Krystallisation . . .	137·0	127·0	116·0	98·0

c) Menge: Dioxynaphtalin 1·207 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	35·6	41·8	46·0
Temperatur der primären Krystallisation . . .	92·0 ¹	101·0	98·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75°

Tabelle XXIII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·560 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	12·6	19·5	27·1	33·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	162·0	150·0	139·0 ¹	135·5 ¹	145·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 123°, beziehungsweise 122°

b) Menge: Phenylendiamin 1·210 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Dioxynaphtalin	100·0	96·0	82·8	69·5	57·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	63·0	56·0 ¹	89·0 ¹	120·0	135·0
Gewichtsprozent Dioxynaphtalin	54·0	51·1	46·3		
Temperatur der primären Krystallisation ..	140·0	144·0	149·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53·0°

Tabelle XXIV.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·320 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	11·4	20·9	24·5	30·1
Temperatur der primären Krystallisation...	216·0	194·0	168·0	159·0	144·1 ¹
Gewichtsprozent Phenylendiamin	34·9	38·3	43·5	47·8	
Temperatur der primären Krystallisation...	147·0 ¹	170·0	170·5	160·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 125°

b) Menge: Phenylendiamin 1·330 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	93·9	81·6	72·6	
Temperatur der primären Krystallisation....	63·0	81·0 ¹	129·0	146·0	
Gewichtsprozent Phenylendiamin	64·8	58·5	54·9	50·3	
Temperatur der primären Krystallisation....	157·0 ¹	163·0	165·0	168·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61·0°

Tabelle XXV.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·443 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	8·5	14·9	22·2	
Temperatur der primären Krystallisation....	186·0	179·5	167·0	148·0	
Gewichtsprozent Phenylendiamin	28·1	34·9	40·4	45·4	
Temperatur der primären Krystallisation ...	145·0 ¹	131·0 ¹	139·0	—	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 127°, beziehungsweise 126·5°

b) Menge: Phenylendiamin 1·100 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin..	100·0	88·7	78·0	70·0	60·4	52·6	47·0
Temp. der prim. Krystallisation ..	63·0	71·0 ¹	90·0 ¹	104·0	120·0	129·5	135·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 53·0°V. Die Systeme von *o*-Phenylendiamin mit den isomeren Dioxynaphtalinen.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen XXVI bis XXXI wiedergegeben und in den Figuren 26 bis 31 graphisch dargestellt. Für alle Zustandsdiagramme ist gemeinsam, daß außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum gehender, einer homogen schmelzenden Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vorliegt.

In den Systemen von 1—6- und 1—8-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin liegt das Maximum jeweils bei rund 40% *o*-Phenylendiamin. Der Zusammensetzung der Verbindung in diesen Systemen entspricht daher der äquimolekularen, für die sich ein Gehalt von 40·3% *o*-Phenylendiamin berechnet. In den Systemen von 2—7- und 2—6-Dioxynaphtalin mit *o*-Phenylendiamin liegt das Maximum zwischen 50 bis 51% *o*-Phenylendiamin. Die Verbindung entspricht daher der Zusammensetzung von

2 Mol Dioxycbenzol und 3 Mol Phenylendiamin,

für die sich ein Gehalt von 50·3% berechnet. In den Systemen 1—4- und 2—3-Dioxynaphtalin ließen sich die Zustandsdiagramme infolge sekundärer Reaktionen nicht vollkommen aufnehmen. Der der Verbindung entsprechende Ast läßt sich im Intervall der nicht untersuchbaren Mischungen entweder durch ein Maximum bei 40% Phenylendiamin, der äquimolekularen Verbindung (gestrichelte Kurve in den Figuren 27 und 30) entsprechend, oder ebenso durch ein Maximum bei rund 50% Phenylendiamin (punktierte Kurve in den Figuren 27 und 30) der Verbindung 2 Dioxynaphtalin. 3 Phenylendiamin entsprechend bei extrapolatorischer Verlängerung ziehen. Wenn also die Existenz einer Verbindung in diesen beiden Systemen auch sicher steht, so bleiben für die Zusammensetzung dieser Verbindungen der beiden oberwähnten Möglichkeiten offen.

Die Lage der nonvarianten Gleichgewichte in diesen binären Systemen ist, sofern sich dieselben realisieren ließen, die folgende:

System <i>o</i> -Phenylendiamin mit Dioxynaphtalin	Schmelzpunkt der Verbindung bei		Eutektikum der Verbindung mit			
			Dioxynaphtalin bei		<i>o</i> -Phenylendiamin bei	
	° C	Phenylendiamin %	° C.	Phenylendiamin %	° C.	Phenylendiamin %
1—4	?	?	?	?	87°	83
1—6	95°	40·3	76°	32	62	61
1—8	151	40·3	117	7	93	85
2—3	?	?	?	?	96	93
2—6	150	50·3	124	30	99	92
2—7	140	50·3	101	38	96	91

Tabelle XXVI.

System 1, 8-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·769 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	95·6	91·7	85·0	78·6
Temperatur der primären Krystallisation ..	103·0	101·0	98·0	95·0	108·0
Gewichtsprocente Phenylendiamin	74·3	69·1	62·5	57·2	
Temperatur der primären Krystallisation ..	119·0	130·0	140·0	145·0	

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·360 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin . . .	0·0	12·8	23·1	33·6	39·7	46·6
Temp. der primären Krystallisation .	137·0	128·0 ¹	142·0	149·0	151·5	149·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 107·0°

Tabelle XXVII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

Menge: Phenylendiamin 1·650 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin . .	100·0	97·1	94·4	91·7	85·5	80·1	63·9
Temp. der primären Krystallisation .	103·0	101·0	98·5	99·0	119·0	130·0	155·0 ¹

¹ Über 150° tritt Reaktion ein, bei 135° H₂O-Dampfentwicklung. — Sobald der Dioxynaphtalingehalt 40⁰/₁₀ übersteigt und damit die Temperatur der primären Krystallisation von 150° erreicht wird, tritt eine weitergehende, unter Wasserentwicklung von statten gehende Reaktion ein, die die weitere Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation unsicher macht. Aus gleichen Gründen lassen sich, ausgehend von reinem 2, 3-Dioxynaphtalin vom Erstarrungspunkte 162°, bei Zusatz von *o*-Phenylendiamin im Intervall 0 bis zirka 60⁰/₁₀ *o*-Phenylendiamin, die Punkte der primären Krystallisation nicht ermitteln.

Tabelle XXVIII.

System 2, 6-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·730 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	95·4	89·4	86·3	83·4	76·8
Temp. der primären Krystallisation . .	103·0	101·0 ¹	114·0 ¹	122·0 ¹	127·0 ¹	135·5
Gewichtsprozent Phenylendiamin	72·2	66·1	60·6	57·8	53·6	49·5
Temp. der primären Krystallisation . .	139·0 ¹	143·5	146·0	148·0	150·0	151·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 99 bis 98·5°

b) Menge: Dioxynaphtalin 1·119 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	6·6	14·5	21·6	27·7
Temperatur der primären Krystallisation .	216·0	205·0	178·0	152·0	133·0 ¹
Gewichtsprozent Phenylendiamin	38·1	43·7	49·3		
Temperatur der primären Krystallisation .	144·0 ¹	149·0	150·0		

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 124°

Tabelle XXIX.

System 2, 7-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 1·428 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	92·0	82·0	76·8	72·7
Temperatur der primären Krystallisation .	103·0	97·0 ¹	107·0 ¹	113·0	119·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 96°

b) Menge: Phenylendiamin 1·030 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	67·7	59·5	52·0
Temperatur der primären Krystallisation..	126·0	134·0	139·0

c) Menge: Dioxynaphtalin 1·894 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin..	0·0	7·3	15·9	25·5	33·4	39·3	50·0
Temp. der primären Krystallisation.	186·0	178·0	168·0	149·0	125·0 ¹	115·0 ¹	140·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101°

Tabelle XXX.

System 1, 4-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 0·777 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	7·9	14·5
Temperatur der primären Krystallisation..	183·0	178—177 ¹	165·0 ¹

¹ Diese Punkte sind bereits durch das Eintreten einer chemischen Reaktion unsicher, bei weiterem Dioxynaphtalinzusatz wird die Bestimmung unmöglich.

b) Menge: Phenylendiamin 0·755 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	91·5	86·5	80·0
Temperatur der primären Krystallisation...	103·0	99·0 ¹	95·0 ¹	94·0
Gewichtsprozent Phenylendiamin	74·7	67·5	59·1	54·0
Temperatur der primären Krystallisation...	100·0	105·0 ²	110·0	113·0 ³

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

² Eine weitergehende, unter Gasentwicklung verlaufende Reaktion beginnt sich bemerkbar zu machen.

³ Bei weiter steigendem Dioxynaphtalingehalt erscheint, ebenso wie überhaupt in dioxynaphtalinreichen Schmelzen des Intervalls 15 bis 55% Phenylendiamin, infolge einer bereits bei 90° unter Gasentwicklung stärker hervortretenden sekundären chemischen Reaktion die Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation unmöglich.

Tabelle XXXI.

System 1, 6-Dioxynaphtalin—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·050 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	0·0	6·0	19·8	26·6	34·7	38·1
Temperatur der primären Krystallisation.	134·0	131·0	111·0	95·0	85·0	94·0

b) Menge: Phenylendiamin 1·357 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Phenylendiamin	100·0	94·5	86·9	78·4	72·1	63·3
Temperatur der primären Krystallisation.	103·0	101·0	99·0	92·5 ¹	82·0	72·0 ¹
Gewichtsprozent Phenylendiamin	56·7	52·3	48·2	42·8	40·3	
Temperatur der primären Krystallisation . . .	71·0 ¹	82·0	90·0	94·0	95·0	

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 62·0°

VI. Die Systeme von Benzamid mit den isomeren Dioxynaphtalinen.

Aus den in den Tabellen XXXII bis XXXVIII wiedergegebenen und in den Figuren 32 bis 38 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß alle der untersuchten Dioxynaphtaline bis auf das 2—3-Isomere mit Benzamid keine Verbindungen im festen Zustande geben, sondern einfache Eutektika der folgenden Lage:

Im System Benzamid mit

1—4-Dioxynaphtalin bei	91° C. und	61·5 %	Benzamid.
1—5-	»	106	» 72
1—6-	»	90	» 45
1—8-	»	46	» 46
2—6-	»	87	» 48
2—7-	»	78	» 52

Im System 2—3-Dioxynaphtalin—Benzamid liegt, wie im besonderen Fig. 38 zeigt, außer den Schmelzlinien der Komponenten ein durch ein Maximum bei rund 70 % Benzamid und 113° gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Die hier als Bodenkörper vorliegende homogen schmelzende Verbindung muß daher die Zusammensetzung der Verbindung von

1 Mol Dioxynaphtalin—3 Mol Benzamid

haben, da sich für eine solche Verbindung ein Gehalt von 69·3 % Benzamid berechnet.

Das Eutektikum der Verbindung mit Dioxynaphtalin liegt bei 80° und 48 % Benzamid, das mit Benzamid bei 106° und 75 % Benzamid.

Tabelle XXXII.

System 1, 4-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: Dioxynaphtalin 1·180 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	12·7	29·5	37·5	47·5
Temperatur der primären Krystallisation.	183·0	173·0	160·0	148·0	129·0

b) Menge: Benzamid 0·940 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	91·3	82·4	75·2
Temperatur der primären Krystallisation.	128·0	125·0	121·5	116·0 ¹
Gewichtsprozent Benzamid	68·1	62·6	57·8	53·5
Temperatur der primären Krystallisation.	111·0	100·0 ¹	104·0 ¹	115·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92 bis 91°

Tabelle XXXV.
System 1, 8-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 1, 8-Dioxynaphtalin 2·410 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	11·0	20·7	30·7	41·2	45·1	51·4
Temp. der prim. Krystallisation..	137·0	127·0	118·5	106·0	88·5 ¹	64·0 ¹	83·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46°

b) Menge: Benzamid 2·148 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	88·1	78·1	69·7	61·9	54·6	50·0
Temp. der prim. Krystallisation..	128·0	124·5	118·0	110·0 ¹	99·0 ¹	88·5	72·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 46°

Tabelle XXXVI.
System 2, 6-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 2·460 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	0·0	12·6	28·2	37·1	47·8
Temperatur der primären Krystallisation..	216·0	204·0	170·0	141·0 ¹	90·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85°

² » » » » » 87°

b) Menge: Benzamid 2·461 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid	100·0	90·7	80·4	68·9
Temperatur der primären Krystallisation ..	128·0	124·0	119·0 ¹	110·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84·5°

c) Menge: 2, 6-Dioxynaphtalin 1·278 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	50·9
Temperatur der primären Krystallisation.....	93·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·0°

d) Menge: Dioxynaphtalin 0·890 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid	60·9
Temperatur der primären Krystallisation.....	105·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 87·5°

Tabelle XXXVII.
System 2, 7-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 2, 7-Dioxynaphtalin 2·553 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Dioxynaphtalin	100·0	85·1	73·0	65·1	57·4	51·0
Temperatur der primären Krystallisation..	186·0	172·5	160·0	145·0	119·0 ¹	97·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 77°

b) Menge: Benzamid 2·436 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid 100·0 82·4 73·6 58·7 49·1 43·3
 Temperatur der primären Krystallisation. 128·0 118·0 108·0¹ 88·0¹ 100·0² 118·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78°
² » » » » » 77°

Tabelle XXXVIII.

System 2, 3-Dioxynaphtalin—Benzamid.

a) Menge: 2, 3-Dioxynaphtalin 2·216 g. Zusatz von Benzamid.

Gewichtsprozent Benzamid 0·0 10·6 22·5 32·0 40·2 47·3 50·7
 Temp. der primären Krystallisation. 162·0 155·0 142·0 121·0 97·0¹ 82·0² 86·0¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 80°
² » » » » » 79

b) Menge: Benzamid 2·225 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid 100·0 91·9
 Temperatur der primären Krystallisation.. 128·0 123·0

c) Menge: Benzamid 1·500 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid 81·0 78·1 73·5 70·7 66·6 61·7 57·4
 Temp. der prim. Krystallisation.. 113·0¹ 110·0¹ 109·0¹ 113·0 110·0 105·0 99·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

d) Menge: Benzamid 2·013 g. Zusatz von Dioxynaphtalin.

Gewichtsprozent Benzamid 43·2
 Temperatur der primären Krystallisation 91·0

