

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XLIII. Mitteilung

Die binären Systeme von *m*-Oxybenzaldehyd mit Phenolen und Nitrokörpern

Von

Robert Kremann und Karl Pogantsch

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1923)

Für die Tatsache, daß auch die CO-Gruppe in Aldehyden ähnlich wirksam ist wie in Ketonen, Aldehyde also mit Körpern mit der Gruppe OH zu Verbindungen zusammenzutreten vermögen, gibt das Zustandsdiagramm des Systems Acetaldehyd-Äthylalkohol einen Beleg, aus dem sich ergibt, daß hier zwei Verbindungen, und zwar von 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Alkohol und von 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Alkohol vorliegen.¹ Das Trichlorprodukt des Acetaldehyds, das Chloral, gibt mit Äthylalkohol jedenfalls infolge Steigerung des Polaritätsunterschiedes der Komponenten nur eine, und zwar die äquimolare Verbindung.² Daß ebenso Phenole mit Aldehyden Verbindungen liefern können, geht aus der Existenz der Verbindung:

1 Phenol-1-*p*-Oxybenzaldehyd³

sowie der auf präparativem Wege erschlossenen Verbindung von

2 Zimmtaldehyd-1-Hydrochinon⁴

hervor.

¹ Smits und de Leeuw, Versl. Akad. Amst., 19, 283, 1910.

² Leopold, Zeitschr. für phys. Chemie, 66, 359, 1909.

³ Schmidlin und Lang, Ber. chem. Ges., 45, 899, 1912.

⁴ Baeyer und Villiger, Ber., 35, 1211, 1902.

In den beiden letzten Fällen sehen wir eine Symbasie zwischen der Zusammensetzung der Verbindungen und der Zahl der Restfelder der CO-, beziehungsweise OH-Gruppen.

Im ersterwähnten Falle müssen wir an eine Mitwirkung methyloider Restvalenzen denken, denen wir auch bei den Trimethylcarbinolverbindungen begegnen.

Es schien uns daher von einigem Interesse, systematisch die Verbindungsfähigkeit von Aldehyden mit Phenolen durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen zu untersuchen.

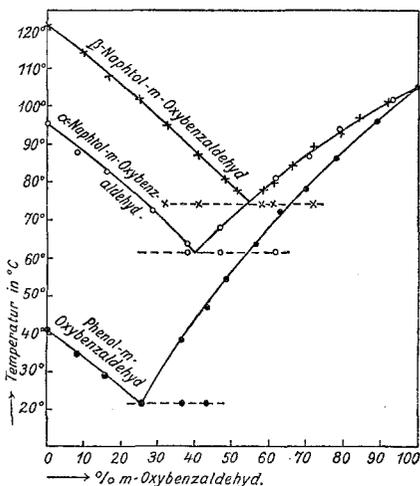


Fig. 1.

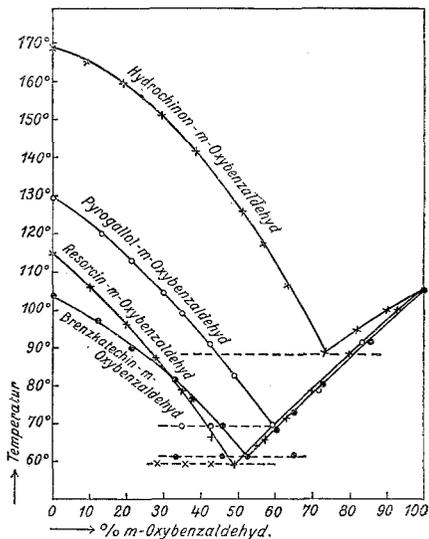


Fig. 2.

Als erster Vertreter wurde hier das Verhalten des *m*-Oxybenzaldehyds Phenolen gegenüber untersucht. Wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich ist, gibt *m*-Oxybenzaldehyd im Gegensatz zum *p*-Oxybenzaldehyd mit Phenol, und ebenso auch mit den beiden Naphtolen, den drei Dioxybenzolen und Pyrogallol keine Verbindungen im festen Zustande, sondern einfache Eutektika.

Es schließt sich demnach *m*-Oxybenzaldehyd in seinem Verhalten dem *m*-Nitrobenzaldehyd an, der Phenol gegenüber inert ist, indem beide Stoffe miteinander ein einfaches Eutektikum geben.¹

Man darf vielleicht vermuten, daß die in Benzaldehyd eingeführte OH-Gruppe der Bildung von Verbindungen entgegenwirkt. Diese Wirkung ist bei Einführung in *m*-Stellung eine intensivere als bei Einführung in *p*-Stellung, wo die als Träger der Verbindungsfähigkeit wirkende Aldehydgruppe von der dieser polar und auch sterisch entgegenwirkenden OH-Gruppe sich in möglichst weiter Entfernung befindet.

¹ Schmidlin, Lang, l. c.

Es gibt daher zwar nicht *m*-Oxybenzaldehyd mit Phenol eine Anlagerungsverbindung, wohl aber *p*-Oxybenzaldehyd, dessen Verhalten anderen Phenolen gegenüber demnächst untersucht werden soll.

Die Einführung von Nitrogruppen in die phenolische Komponente schwächt in einer Reihe von Fällen die Verbindungsfähigkeit gegenüber der zweiten Komponente, wie z. B. Kampfer, Fenchon, Succinimid und Chinonen gegenüber, in einer Reihe anderer Fälle kommt es zu einer Steigerung der Verbindungsfähigkeit.

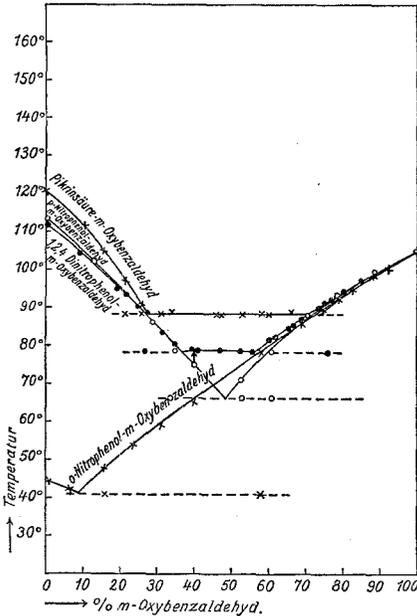


Fig. 3.

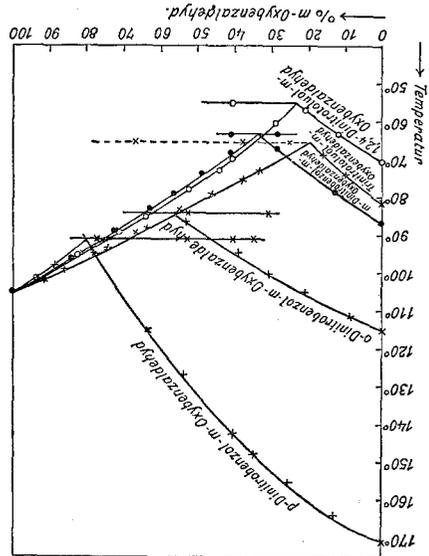


Fig. 4.

Wir haben daher im Zuge dieser Untersuchungen die Zustandsdiagramme von *m*-Oxybenzaldehyd mit *o*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol, wie Piktinsäure untersucht. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ändert sich das Bild der Verbindungsfähigkeit von *m*-Oxybenzaldehyd bei Einführung einer Nitrogruppe in das Phenol nicht. *o*- sowie auch *p*-Nitrophenol geben mit *m*-Oxybenzaldehyd gleichfalls einfache Eutektika. Hingegen kommt es bei Einführung von zwei, beziehungsweise drei Nitrogruppen zur Bildung von Verbindungen, die allerdings im Schmelzfluß so weitgehend dissoziiert sind, daß das ihrer primären Abscheidung entsprechende Stück des Zustandsdiagrammes praktisch eine Horizontale darstellt.

Die Frage, ob hier die Nitrogruppen primär als Träger der Verbindungsfähigkeit in Betracht kommen, oder aber nur den polaren Charakter soweit ändern (negativieren) und so zu einer gesteigerten Totalaffinität zwischen den Komponenten Veranlassung geben, wurde zugunsten der letzteren Annahme entschieden, da, wie aus Fig. 4

hervorgeht, die drei isomeren Dinitrobenzole, 1, 2, 4-Dinitrotoluol und selbst Trinitrotoluol mit *m*-Oxybenzaldehyd einfache Eutektika geben.

Das oben erwähnte unterschiedliche Verhalten von *p*- und *m*-Oxybenzaldehyd äußert sich auch Säuren gegenüber. Während

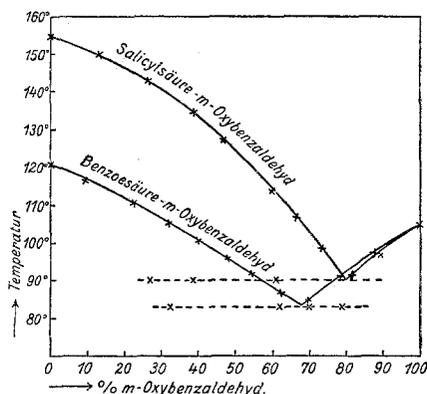


Fig. 5.

ersterer mit Trichloressigsäure eine äquimolare Verbindung gibt, gibt *m*-Oxybenzaldehyd mit Trichloressigsäure ein einfaches Eutektikum.¹

Diesem Verhalten schliessen sich auch die Systeme von *m*-Oxybenzaldehyd mit Benzoesäure und Salicylsäure an, wie aus den beiden diesbezüglichen Zustandsdiagrammen in Fig. 5 hervorgeht.

Experimenteller Teil.

1. Die Systeme von *m*-Oxybenzaldehyd mit Phenolen.

Die Versuchsergebnisse mit den einschlägigen Systemen sind in den Tabellen I bis VII wiedergegeben und in den Figuren 1 und 2 zur graphischen Darstellung gebracht. In allen untersuchten sieben Fällen besteht das Zustandsdiagramm lediglich aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich jeweils in einem einfachen Eutektikum schneiden. Dasselbe liegt im System *m*-Oxybenzaldehyd:

—Phenol	bei 22° und 26%	<i>m</i> -Oxybenzaldehyd.
— α -Naphthol	» 61·5 » 40	»
— β -Naphthol	» 74 » 55	»
—Brenzcatechin	» 61 » 52·5	»
—Resorcin	» 59 » 49	»
—Hydrochinon	» 88 » 73	»
—Pyrogallol	» 69 » 59	»

¹ Kendall und Gibbons, Journ. Amer. Chem. Soc., 38, 1722, 1916.

Tabelle I.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Phenol.a) Menge: Phenol 2·51 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	8·3	16·3	25·9	36·6
Temp. der primären Krystallisation	41	35	29	22 ¹	38 ²

b) Menge: Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent Phenol	0	11·2	21·3	30·2	36·8
Temp. der primären Krystallisation . . .	105	96	86	78	72
Gewichtsprozent Phenol	43·5	51·3	56·4		
Temp. der primären Krystallisation . . .	63	54	47 ²		

1 Eutektische Krystallisation.

2 „ „ bei 22°.

Tabelle II.

System *m*-Oxybenzaldehyd— β -Naphthol.a) Menge: β -Naphthol 2·04 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	10·0	17·0	25·0	32·4
Temp. der primären Krystallisation	121	114	108	102	95 ¹
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	40·5	47·8			
Temp. der primären Krystallisation	87 ¹	80·5			

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·42 g. Zusatz von β -Naphthol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	92·4	84·7	79·4	72·1
Temperatur der primären Krystallisation	105	101	97	93	89 ¹
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	66·5	61·5	58·0	51·6	
Temperatur der primären Krystallisation	84	80 ¹	78 ¹	78	

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 74°.

Tabelle III.

System *m*-Oxybenzaldehyd— α -Naphthol.a) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·26 g. Zusatz von α -Naphthol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	93·2	79·6	70·2	62·0	55·3	46·9
Temp. der primären Krystallisation	105	102	94·0	87	85 ¹	75	67 ¹

b) Menge: α -Naphthol 2·57 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	7·8	16·5	28·8	37·9
Temperatur der primären Krystallisation	96	90	85	75	65 ¹

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61·5°.

Tabelle IV.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Brenzkatechin.

a) Menge: Brenzkatechin 2·15 g. Zusatz von Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	0	12·6	21·2	33·6	37·6	45·9
Temperatur der primären Krystallisation . . .	103	96·5	90	82 ¹	76	69 ¹

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·35 g. Zusatz von Brenzkatechin.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	100	85·5	71·5	65·0	60·2	52·4
Temperatur der primären Krystallisation . . .	105	91·5	80	73 ¹	68 ¹	61 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 61°.² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle V.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Resorcin.a) Menge: Resorcin 2·16 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0	10·3	20·0	28·2	35·1
Temperatur der primären Krystallisation . . .	115	106	96	88	79 ¹
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	42·8	49·1	55·3		
Temperatur der primären Krystallisation . . .	66 ¹	59 ²	64		

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·03 g. Zusatz von Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	100	92·7	80·0	69·3	63·7	56·8
Temperatur der primären Krystallisation . .	105	100	88	78 ¹	71·5	66

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 59°.² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle VI.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Hydrochinon.a) Menge: Hydrochinon 2·37 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0	9·1	19·1	29·6	38·4
Temperatur der primären Krystallisation . . .	169	165	160	151·5 ¹	142

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·40 g. Zusatz von Hydrochinon.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	90·3	81·7	73·0	63·4
Temperatur der primären Krystallisation . . .	105	100	94	88 ²	106·5
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	56·9	51·6			
Temperatur der primären Krystallisation . . .	117	126 ¹			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 88°.² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle VII.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Pyrogallol.a) Menge: Pyrogallol 2·74 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	13·0	21·7	29·9	35·2	42·6
Temp. der primären Krystallisation	130	120	113·5	104·5	99	91 ¹

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·06 g. Zusatz von Pyrogallol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	83·5	72·1	59·1	49·1
Temperatur der primären Krystallisation	105	91·0	78	69 ²	83 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 69°.² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.2. Die Systeme von *m*-Oxybenzaldehyd mit Nitrophenolen.

Wie aus den in den Tabellen VIII bis XI wiedergegebenen und in Fig. 3 dargestellten Versuchen ersichtlich ist, bestehen auch die Zustandsdiagramme der beiden Systeme von *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol mit Succinimid aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in eutektischen Punkten bei 41°, beziehungsweise 65·8° und 9, beziehungsweise 49% *m*-Oxybenzaldehyd schneiden. In den beiden Systemen von *m*-Oxybenzaldehyd mit 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure besteht das Zustandsdiagramm jeweils außer aus den beiden Schmelzlinien der Komponenten, einem dritten horizontalen Teil des Zustandsdiagrammes

bei 78 bis 78·5° und zwischen 37 bis 57% *m*-Oxybenzaldehyd, bzw.

» 89 » 88 » » 27 » 74 » ,

der primäre Krystallisation je einer im Schmelzfluß weitgehend dissoziierten Verbindung beider Komponenten entspricht, welche jeweils mit denselben Eutektika gleicher Temperaturlage von 78, beziehungsweise 88° bei den oben angegebenen Grenzen geben. Für die Zusammensetzung äquimolarer Verbindungen berechnen sich hier Gehalte an *m*-Oxybenzaldehyd von 40, beziehungsweise 35%, die innerhalb der horizontalen Strecken fallen, so daß der Schluß auf Äquimolarität dieser Verbindungen erlaubt erscheint.

Tabelle VIII.

System *m*-Oxybenzaldehyd—*p*-Nitrophenol.a) Menge: *p*-Nitrophenol 2·34 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	12·6	21·7	28·4	34·8	40·0
Temp. der primären Krystallisation	113·5	101·5	92	86	80 ¹	75 ¹

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·30 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	89·2	78·0	70·1	60·5	53·0
Temp. der primären Krystallisation	105	99·5	98	87	78·5 ¹	71·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·8°.

Tabelle IX.

System *m*-Oxybenzaldehyd—*o*-Nitrophenol.a) Menge: *o*-Nitrophenol. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	6·4	16·1	24·6	31·6	38·9
Temperatur der primären Krystallisation . . .	44·5	42	43 ¹	54	60	65

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	88·7	78·8	69·2	58·0
Temperatur der primären Krystallisation . . .	105	98·8	92	86	78·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°.

Tabelle X.

System *m*-Oxybenzaldehyd—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Dinitrophenol 2·14 g. Zusatz von Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd ..	0·0	9·3	18·9	24·9	31·1	41·3	47·2
Temp. der primären Krystallisation .	112	104	95	91	83	79	78·5
Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd ..	52·3	55·6	62·3	69·2			
Temp. der primären Krystallisation .	77·8	78	82	87			

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·39 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	100·0	86·0	77·1	67·0
Temperatur der primären Krystallisation	107	97	92	85

c) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·01 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	79·9	75·7	69·1
Temperatur der primären Krystallisation	94	91 ¹	87

d) Menge: Dinitrophenol 2·55 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	21·5	27·3	34·6	40·2	47·7	51·6
Temp. der primären Krystallisation	93·5	89	80·5	79	78·5	78
Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	56·8	60·5				
Temp. der primären Krystallisation	78	81·5				

e) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·02 g. Zusatz von Dinitrophenol.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	74·0	65·8
Temperatur der primären Krystallisation ..	90	84

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78°.

Tabelle XI.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Pikrinsäure.

a) Menge: Pikrinsäure 3·39 g. Zusatz von Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	0	10·5	15·4	21·5	26·3	30·8
Temp. der primären Krystallisation	122	112	105	97 ¹	91 ¹	88
Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	37·6	41·7	46·4			
Temp. der primären Krystallisation	88	88	88			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 88°.

b) Menge: Oxybenzaldehyd 2·18 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	100	92·0	83·0	75·0	65·9
Temperatur der primären Krystallisation . . .	105	100·5	95	89	88
Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	60·8	52·8	47·3		
Temperatur der primären Krystallisation . . .	88	88	88		

c) Menge: Oxybenzaldehyd 2·17 g. Zusatz von Pikrinsäure.

Gewichtsprozent Oxybenzaldehyd	74·8	58·1	46·3	34·2
Temperatur der primären Krystallisation	88	88·5	88	89

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 88°.

3. Die Systeme von *m*-Oxybenzaldehyd mit Polynitrobenzolen.

Die in den Tabellen XII bis XVI wiedergegebenen und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuche zeigen, daß die Zustandsdiagramme von *m*-Oxybenzaldehyd mit *m*-, *o*-, *p*-Dinitrobenzol, 1, 2, 4-Dinitrotoluol sowie Trinitrotoluol lediglich aus den Erstarrungskurven der Komponenten bestehen, die sich in eutektischen Punkten der folgenden Lage schneiden. Im System *m*-Oxybenzaldehyd:

— <i>m</i> -Dinitrobenzol	bei 63°	und	34 ⁰ / ₁₀₀	<i>m</i> -Oxybenzaldehyd.
— <i>o</i> -	» 84	»	57	»
— <i>p</i> -	» 91	»	80	»
— 1, 2, 4-Dinitrotoluol	» 55	»	24	»
— Trinitrotoluol	» 65·5	»	20	»

Tabelle XII.

System *m*-Oxybenzaldehyd—*m*-Dinitrobenzol.

a) Menge: *m*-Dinitrobenzol 1·93 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	12·2	28·2	40·9	49·7
Temperatur der primären Krystallisation	87·5	78·5	66·5 ¹	68·5 ¹	74

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 1·84 g. Zusatz von *m*-Dinitrobenzol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	84·5	73·1	63·9	57·4
Temperatur der primären Krystallisation . . .	105	96	89	83	79

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 63°.

Tabelle XIII.

System *m*-Oxybenzaldehyd—*o*-Dinitrobenzol.

a) Menge: *o*-Dinitrobenzol 2·83 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	9·0	21·1	30·8	39·4
Temperatur der primären Krystallisation	115	111·5	105	100 ¹	94

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·28 g. Zusatz von *o*-Dinitrobenzol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100	86·4	74·6	63·9	53·7
Temperatur der primären Krystallisation	105	99	93	88 ¹	86 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84°.

Tabelle XIV.

System *m*-Oxybenzaldehyd—*p*-Dinitrobenzol.a) Menge: *p*-Dinitrobenzol 2·98 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	13·3	25·5	34·9	40·5
Temp. der primären Krystallisation	171	164·5	155·5	148 ¹	142 ¹

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·25 g. Zusatz von *p*-Dinitrobenzol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100·0	89·3	77·6	63·3	54·1
Temperatur der primären Krystallisation	105	95	95 ¹	115	126·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91°.

Tabelle XV.

System *m*-Oxybenzaldehyd—1, 2, 4-Dinitrotoluol.a) Menge: Dinitrotoluol 2·92 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	12·0	25·0	29·9
Temperatur der primären Krystallisation	70·5	62·5 ¹	57	60

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·09 g. Zusatz von Dinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100·0	93·8	82·3	71·2	64·2	52·4
Temp. der primären Krystallisation	105	101·5	95	89	85 ¹	78
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	44·6	40·4				
Temp. der primären Krystallisation	73	70 ¹				

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55°.

Tabelle XVI.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Trinitrotoluol.a) Menge: Trinitrotoluol 2·94 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	9·2	16·0	25·0	33·9
Temperatur der primären Krystallisation	81·0	73·8	68·8	68·5 ¹	73 ¹

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 1·81 g. Zusatz von Trinitrotoluol.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100·0	91·5	77·7	67·3	54·9
Temperatur der primären Krystallisation	105	101·5	94·6	89·5 ¹	83·7
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	47·1	38·2			
Temperatur der primären Krystallisation	79·5	75 ¹			

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·5°.4. Die Systeme von *m*-Oxybenzaldehyd mit Benzoesäure und Salicylsäure.

Aus den in den Tabellen XVII und XVIII wiedergegebenen und in Fig. 5 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß in den im Titel genannten Systemen keine Verbindungen

im festen Zustande zur Abscheidung gelangen, sondern einfache Eutektika vorliegen, die im System *m*-Oxybenzaldehyd:

—Benzoessäure 83° und 68⁰/₀ *m*-Oxybenzaldehyd, im System *m*-Oxybenzaldehyd

—Salicylsäure 90° und 80⁰/₀ *m*-Oxybenzaldehyd

entsprechen.

Tabelle XVII.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Benzoessäure.

a) Menge: Benzoessäure 2·09 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	12·5	22·5	32·3	39·9
Temperatur der primären Krystallisation ...	121	116·5	111	105·5	101
Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	47·7	54·7			
Temperatur der primären Krystallisation ...	96	92			

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·17 g. Zusatz von Benzoessäure.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100·0	87·9	79·0	69·6	62·6
Temperatur der primären Krystallisation.....	105	97	91 ¹	85 ¹	87 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83°.

Tabelle XVIII.

System *m*-Oxybenzaldehyd—Salicylsäure.

a) Menge: Salicylsäure 1·96 g. Zusatz von *m*-Oxybenzaldehyd.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	0·0	13·6	27·1	39·1	47·0
Temperatur der primären Krystallisation ..	155	150	143 ¹	134·5 ¹	127

b) Menge: *m*-Oxybenzaldehyd 2·56 g. Zusatz von Salicylsäure.

Gewichtsprozent <i>m</i> -Oxybenzaldehyd	100·0	89·6	81·6	73·6	66·7	60·7
Temp. der primären Krystallisation	105	97	91 ¹	98·5	107	114 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 90°.