

# Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

L. Vorläufig letzte Mitteilung

## Die binären Systeme von Säuren und Aminen.

Von

Robert Kremann, Gustav Weber und Karl Zechner

(Mit 10 Textfiguren)

Aus dem physikal.-chem. Institut der Universität Graz

Vorgelegt in der Sitzung am 30. April 1925

Die Systeme organischer Säuren und Amine dürfen genetisch als vollkommene Analoga der Systeme von anorganischen Säuren und Ammoniak aufgefaßt werden.

In letztgenannten Systemen würden weite Gebiete primärer Krystallisation der Ammoniumsalze auftreten, wenn man unter Druck die bezüglichen Zustandsdiagramme aufnehmen würde, indem die beiden Komponenten infolge ihres hohen Polaritätsunterschiedes praktisch vollkommen zu Verbindungen, den Ammoniumsalzen zusammentreten.

Ebenso treten organische Säuren mit Aminen zu solchen ammoniumsalzähnlichen Verbindungen zusammen, die ihrerseits wieder Analoge sind zu den bekannten Aminchlorhydraten, und zwar entsprechend dem jeweilig verschiedenen Polaritätsunterschied der organischen Säuren und Amine, der seinerseits jedenfalls in allen Fällen erheblich geringer sein wird, als in den Systemen der anorganischen starken Säuren und Amine, z. B. im System Salzsäure-Anilin oder gar in den Systemen anorganischer Säuren — z. B. Salzsäure — und Ammoniak.

Daher wird in einer Schmelze beider Komponenten der Systeme von organischen Säuren einerseits, von Aminen andererseits die Vereinigung zu Anlagerungsverbindungen eine mehr oder minder unvollkommene sein, d. h. es liegt in der Schmelze ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen den beiden Komponenten und der Verbindung derselben vor, das umsomehr zugunsten der letzteren verschoben sein wird, je größer der totale Affinitätsunterschied der Komponenten sein wird, der seinerseits durch die Summenwirkung des Polaritätsunterschiedes und allfälliger sterischer Einflüsse bestimmt wird.

Die Beantwortung der Frage, ob in einzelnen Fällen der Konzentrationsbetrag der gebildeten Anlagerungsverbindung unter den gegebenen Temperaturbedingungen der primären Krystallisation der Teilnehmer des oben erwähnten Dissoziationsgleichgewichtes groß genug ist, daß es zur Abscheidung dieser Verbindungen im festen

Zustande kommt, kann am zweckmäßigsten durch Aufnahme des Zustandsdiagrammes der jeweiligen beiden Komponenten erfolgen.

Auffallenderweise sind solche von organischen Säuren und Aminen trotz der Wichtigkeit und Bedeutung der Anlagerungsverbindungen der Stoffe beider Körperklassen so gut wie nicht untersucht worden.

Nur aus dem von Caille<sup>1</sup> aufgenommenen Zustandsdiagramm von Benzoesäure und *p*-Toluidin ergab sich die Existenz einer äquimolaren Verbindung im festen Zustande, während nach E. A. Counur<sup>2</sup> im System Essigsäure-Anilin an Stelle einer solchen die Existenz zweier Verbindungen der Zusammensetzung:

1-Anilin—2 Essigsäure  
und 1-Essigsäure—2-Anilin folgt.

Es schien uns demnach die systematische Aufnahme von Zustandsdiagrammen organischer Säuren und Aminen von erheblichen Interesse zu sein.

Von Säuren wurde hauptsächlich in das Bereich der Untersuchung gezogen: Benzoesäure, Zimtsäure, Salizylsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure, von Aminen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, *p*-Toluidin, Anilin, die drei isomeren Phenylendiamine sowie als Vertreter der Säureamide Harnstoff.

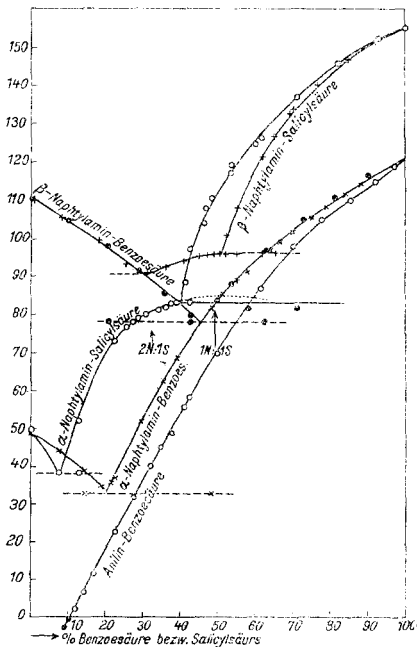


Fig. 1.

<sup>1</sup> Compt. rend., 148, 1461, 1909.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. Ld., 119, 400—409.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, gibt Benzoesäure mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin einfache Eutektika und auch im System mit Anilin konnte im untersuchten Teil kein Anhaltspunkt für die Existenz einer Verbindung im festen Zustande ersehen werden.

Hingegen gibt Benzoesäure mit *p*-Toluidin, wie aus Fig. 2 ersichtlich, in Übereinstimmung mit Caille auch nach unseren Versuchen eine äquimolare Verbindung.

Ganz interessant ist das Verhalten von Benzoesäure den drei isomeren Phenylendiaminen gegenüber; mit allen drei Isomeren gibt Benzoesäure je eine Verbindung.

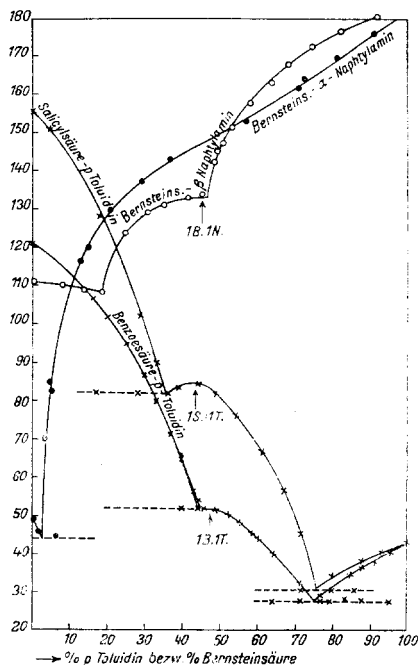


Fig. 2.

Dem Normaltypus der Verbindungen einwertiger Säuren und zweiwertiger Amine sollte die Zusammensetzung 2-Säure—1-Amin entsprechen.

Dieser Typus liegt jedoch, wie Fig. 3 es zeigt, nur im System mit *o*-Phenylendiamin vor, während in den Systemen mit *m*- und *p*-Phenylendiamin äquimolare Verbindungen als alleinige vorliegen.

Dieses Verhalten ist deshalb auffällig, weil in der Regel dort, wo zwei tätige Restfelder auf einem Molekül sitzen (es sind das hier die beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen), ihre ungehinderte Betätigung gerade in Erscheinung tritt, also Verbindungen des Normaltypus auftreten, wo sie räumlich in weitester Entfernung sich befinden (also in *p*-Stellung), wogegen bei benachbarter Stellung in *o*-Stellung die sterische Valenzbehinderung am schärfsten in Erscheinung tritt und

die Neigung zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande entweder restlos aufhebt oder zu Verbindungen führt, die eine vom Normaltypus abweichende Zusammensetzung aufweisen, indem von den beiden tätigen Restfeldern nur eines wirksam ist. Bei den Systemen der drei isomeren Phenylendiamine organischen Säuren gegenüber scheint jedoch gerade das Umgekehrte der Fall zu sein, was auf Verschiedenheit der »Spannweite«-Verhältnisse zurückzuführen ist.

Führt man in Benzoesäure eine OH-Gruppe ein, so wird man zwei tätige Restfelder Aminen gegenüber annehmen dürfen, das an der COOH-Gruppe und das an der OH-Gruppe, indem es eine allgemeine Eigenschaft der Phenole ist, mit Aminen zu Verbindungen zusammenzutreten.

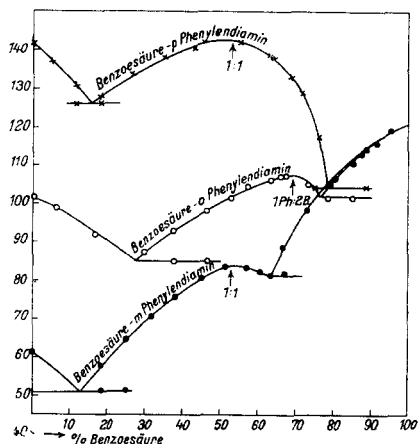


Fig. 3.

Bei Betätigung beider Restfelder würde dem Normaltypus eine Verbindung von

1-Salizylsäure—2-einwertiges Amin,

beziehungsweise

1-Salizylsäure—1-zweiwertiges Amin entsprechen.

Da aber einmal die beiden die tätigen Restfelder tragenden Gruppen, die Carboxyl- und die OH-Gruppe in der Salizylsäure in der *o*-Stellung sich befinden, also die Möglichkeit ihrer sterischen Behinderung gegeben erscheint, andererseits die Anwesenheit der Carboxylgruppe allein, also bei Benzoesäure, nicht immer ausreicht, daß sich die Verbindungen mit Aminen in solchen Konzentrationsbeträgen bilden, daß sie im festen Zustande zur Abscheidung kommen, ist in den Systemen von Salizylsäure mit Aminen von vornherein das Auftreten aminärmerer Verbindungen, als dem Normaltypus entspricht, zu erwarten.

In der Tat geben, wie die Fig. 1 und 2 es zeigen, *p*-Toluidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin mit Salizylsäure äquimolare Verbindungen.

Dem gleichen Verbindungstypus entsprechen auch, wie Fig. 4 es zeigt, die Systeme von Salizylsäure mit sämtlichen drei isomeren Phenylendiaminen. Es entspricht dies dem Normaltypus, wenn man annimmt, daß es zur Absättigung der beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Diamine mit der  $\text{COOH}$ -Gruppe, beziehungsweise der  $\text{OH}$ -Gruppe der Salizylsäure kommt.

Wir sahen aber, daß in dem Systeme Diamin mit Benzoesäure im allgemeinen nur je eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe tätig ist. Nur im *o*-Phenylendiamin sind beide  $\text{NH}_2$ -Gruppen tätig.

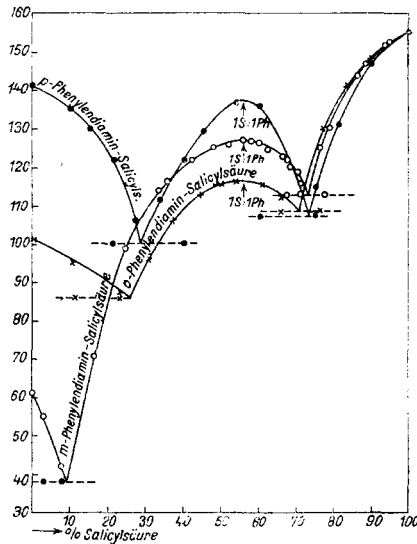


Fig. 4.

Wir dürfen also vermuten, daß es in den Systemen von Salizylsäure mit *p*- und *m*-Phenylendiamin nur zur Bindung vermittelt einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe an die  $\text{COOH}$ - oder an die  $\text{OH}$ -Gruppe kommt und die zweite  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Diamin unbesetzt bleibt.

Möglicherweise kommt es dagegen im System Salizylsäure-*o*-Phenylendiamin zur Bindung beider  $\text{NH}_2$ -Gruppen an die  $\text{COOH}$ - und  $\text{OH}$ -Gruppe, und zwar vornehmlich deshalb, weil hier die »Spannweite«-Verhältnisse der beiden verschiedenen polaren Restfelder auf den beiden Komponenten die gleichen sind, beide der *o*-Stellung entsprechend. Für diese Annahme spricht die oben erwähnte Tatsache, daß *o*-Phenylendiamin von Benzoesäure zwei Moleküle aufzunehmen vermag.

Zimtsäure gibt, wie Fig. 5 es zeigt, wie Benzoesäure mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, aber auch — im Gegensatz zu Benzoesäure — mit *p*-Toluidin ein einfaches Eutektikum.

Das Verhalten von Zimtsäure den drei isomeren Phenylendiaminen gegenüber ist in Fig. 6 gekennzeichnet. Zimtsäure und *m*-Phenylendiamin geben ein einfaches Eutektikum miteinander, Zimtsäure und *o*-Phenylendiamin eine äquimolare Verbindung. Es scheint sich hier also um Bindung der beiden Aminrestfelder mit zwei Restfeldern der Zimtsäure — jedenfalls dem COOH-Gruppenrestfeld und dem der doppelten Bindung — zu handeln, die nahe beieinanderliegend diejenigen »Spannweite«-Verhältnisse haben, die den

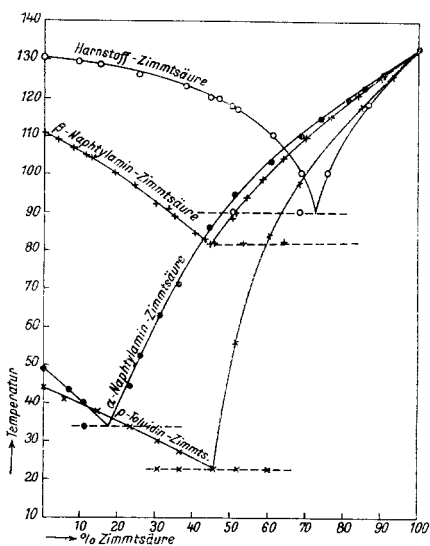


Fig. 5.

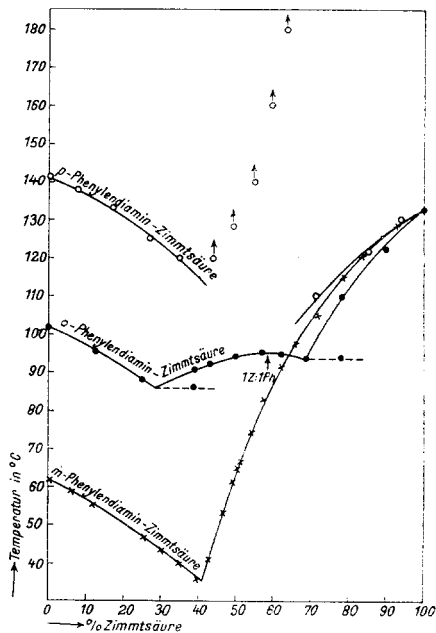


Fig. 6.

mit der Spannweite der in *o*-Stellung befindlichen beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppenrestfeldern kommensurabel sind, was dem *m*-Phenylendiamin gegenüber nicht der Fall ist. Im System *p*-Phenylendiamin-Zimtsäure ist das gegenseitige Verhalten anderer Größenordnung, denn hier scheint eine primär gebildete Anlagerungsverbindung (mit  $\sigma$  bezeichnete Punkte des Diagrammes in Fig. 6) sekundär einer weitergehenden chemischen Reaktion zu unterliegen.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß Bernsteinsäure mit  $\alpha$ -Naphthylamin ein einfaches Eutektikum, mit  $\beta$ -Naphthylamin eine äquimolare Verbindung gibt.

Diese Beobachtung ist nach zwei Richtungen hin von Interesse. Einmal, daß die Zusammensetzung der Verbindung vom erwarteten Normaltypus zweiwertiger Säuren und einwertiger Amine

1-Säure. 2-Amin

abweicht. Man darf hier an eine oft beobachtete Valenzbehinderung bei zwei räumlich benachbarten Restfeldern (hier der COOH-Gruppenrestfelder) denken. Zum zweiten ist der Umstand, daß  $\alpha$ -Naphthylamin mit Bernsteinsäure auf Grund des Zustandsdiagrammes keine Verbindung im festen Zustande gibt, während  $\beta$ -Naphthylamin eine solche gibt, wieder ein Beispiel für die oft beobachtete Tatsache, daß für die Verbindungsfähigkeit von Naphthalinderivaten die Stellung der Restfelder tragenden Substituenten von einschneidender Bedeutung ist.

In den Systemen von Bernsteinsäure mit dem *o*- und *p*-Phenylendiamin läßt sich außer den Schmelzlinien einzelner Komponenten je ein Stück einer Schmelzlinie einer Anlagerungsverbindung beider realisieren. Doch läßt sich in beiden Fällen, wie Fig. 7 es zeigt,

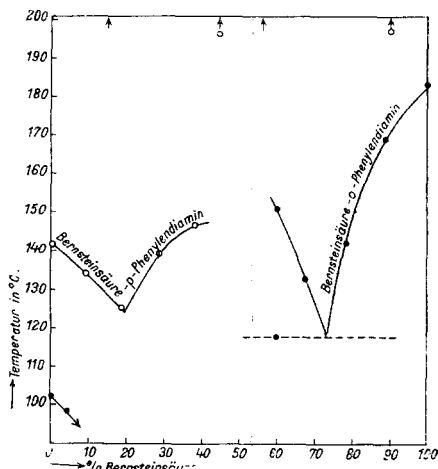


Fig. 7.

das Zustandsdiagramm nicht vollends ausarbeiten, da in beiden Fällen eine weitergehende sekundäre chemische Reaktion, die der Anlagerung folgend, je nach der Konzentration der Schmelze mit verschiedener Geschwindigkeit vonstatten geht, die Bestimmung der primären Krystallisation unmöglich macht.

In den Systemen von Essigsäure und ihren Homologen mit Aminen ließ sich das Zustandsdiagramm mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -Naphthylamin, *p*-Phenylendiamin, sowie *o*- und *m*-Phenylendiamin vollständig aufnehmen. In den drei erstgenannten Systemen ließ sich die Existenz von Verbindungen im festen Zustande nicht erweisen, wie Fig. 8 es zeigt, indem bloß einfach Eutektika vorliegen. Das Gleiche ist auch der Fall in den Systemen von Propionsäure und  $\beta$ -Naphthylamin, sowie Buttersäure und *o*-Phenylendiamin, wie Fig. 9 es zeigt.

Dagegen liegen in den Systemen von Essigsäure mit *o*- und *m*-Phenylendiamin Verbindungen im festen Zustande vor. Während die Verbindung mit dem *o*-Isomeren aller Wahrscheinlichkeit dem

Normaltypus von 2-Essigsäure auf 1-Diamin entsprechen dürfte, liegt im System mit *m*-Phenylendiamin Essigsäure eine essigsäurereichere Verbindung von 4-Essigsäure auf 1-Diamin vor. Möglicherweise sind die Bindungsverhältnisse derart, daß bei der weiteren Entfernung der  $\text{NH}_2$ -Gruppenrestfelder im *m*-Phenylendiamin die Möglichkeit der Anlagerung von zwei Doppelmolekülen Essigsäure

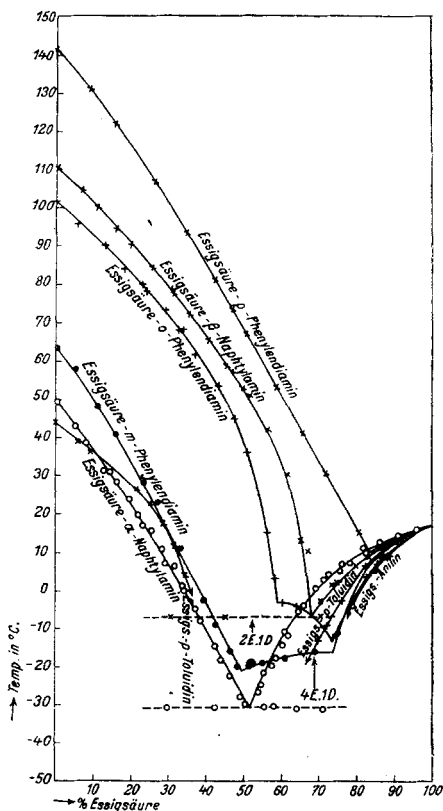


Fig. 8.

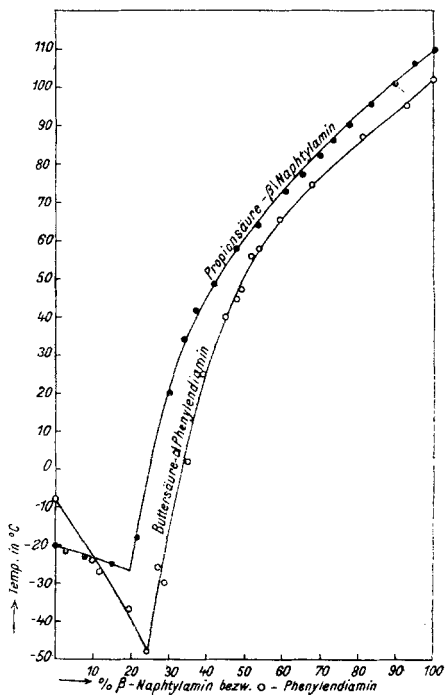


Fig. 9.

möglich ist, wofür im *o*-Phenylendiamin nicht mehr genug Raum da ist, weswegen es nur zur Bindung eines Doppelmoleküls oder zweier Einzelmoleküle Essigsäure kommt.

Bei Anlagerung an *p*-Phenylendiamin bilden sich möglicherweise noch essigsäurereichere Produkte, die sehr stark löslich sind, und daher nicht mehr in fester Form sich ausscheiden.

Schließlich sei zusammengefaßt der Systeme von Säuren mit Harnstoff als einem Vertreter der Säureamide gedacht.

Wie man aus Fig. 10, beziehungsweise Fig. 5 ersieht, liegt in den Systemen von Harnstoff mit Essigsäure und Salizylsäure, je



eine Verbindung vom Normaltypus vor. Im erstgenannten System liegt die Verbindung

### 2-Essigsäure—1-Harnstoff

vor, indem die beiden Restfelder der  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Harnstoffes je ein Molekül Essigsäure zu binden vermögen.

Erwähnenswert ist, daß Harnstoff von Aminoessigsäure — jedenfalls infolge Verminderung des Polaritätsunterschiedes der Komponenten — nur 1 Mol aufnimmt und mit ihm eine äquimolare

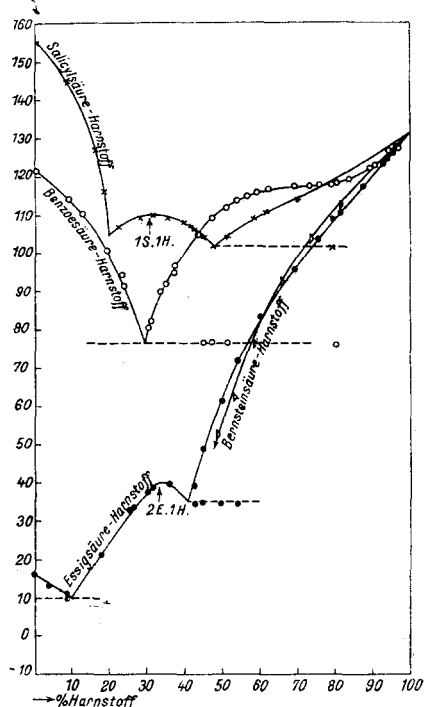


Fig. 10.

Verbindung gibt, wie auf präparativem Wege Matignon<sup>1</sup> festgestellt hat. Im zweiten System kommt es durch Betätigung des OH-Gruppenfeldes mit einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Harnstoffes und der anderen  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit der  $\text{COOH}$ -Gruppe der Salizylsäure entsprechend dem Normaltypus zur Bildung einer äquimolaren Verbindung.

Die äquimolare Verbindung sollte auch dem Normaltypus der Verbindungen zweibasischer Säuren mit Harnstoff entsprechen. Dies trifft jedoch nicht zu. Denn wie auf präparativem Wege festgestellt wurde, bindet einmal die zweibasische Oxalsäure 2 Moleküle Harnstoff<sup>2</sup>, andererseits gibt Weinsäure mit Harnstoff eine äquimolare Verbindung.

<sup>1</sup> Bull. de la Soc. Chim. de Franc. (3), 11, 575, 1894; 76, 1894, II., 150.

<sup>2</sup> Beilst., III., Bd. I, 1294, 1295.

Man darf vermuten, daß im letzten Fall überhaupt nicht mehr die COOH-Gruppen, sondern vielmehr eine OH-Gruppe der Träger der Verbindungsfähigkeit wird. Wie aus dem Zustandsdiagramm in Fig. 10 hervorgeht, vermag auch weder die einbasische Zimtsäure noch die Benzoesäure Harnstoff in solchen Konzentrationsbeträgen zu binden, daß es zur Abscheidung fester Verbindungen kommt.

Im besonderen im System Harnstoff-Benzoesäure zeigt der Verlauf der Schmelzlinie, die einen stark ausgeprägten Inflexionspunkt aufwies, das Vorliegen einer Verbindung im flüssigen Zustand in erheblichen Konzentrationsbeträgen an. Das Zustandsdiagramm von Bernsteinsäure mit Harnstoff ließ sich infolge des Eintrittes einer sekundären Reaktion infolge von  $\text{NH}_3$ -Abspaltung nicht vollständig aufnehmen.

## Experimenteller Teil.

### 1. Die Systeme von Benzoesäure mit Aminem.

Die Zustandsdiagramme von Benzoesäure mit den einwertigen Aminen, wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, Anilin und *p*-Toluidin sind auf Grund der in den Tabellen I bis IV mitgeteilten Versuchsergebnisse in den Figuren 1, beziehungsweise 2 zur graphischen Darstellung gebracht.

Das Zustandsdiagramm in den Systemen von Benzoesäure mit  $\alpha$ -Naphthylamin und  $\beta$ -Naphthylamin besteht ausschließlich aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich in eutektischen Punkten bei 33° und 79%  $\alpha$ -Naphthylamin, beziehungsweise 78° und 54%  $\beta$ -Naphthylamin schneiden.

Im System Anilin-Benzoesäure verläuft im untersuchten Gebiet von 10 bis 100% Benzoesäure die Schmelzlinie von Benzoesäure vollkommen stetig, ohne daß zwischen der Temperatur der primären Erstarrung und 0° thermische Effekte beobachtet wurden. Es scheint daher auch in diesem System die Existenz einer Verbindung im festen Zustande ziemlich ausgeschlossen.

Hingegen liegt im System Benzoesäure—*p*-Toluidin außer den Schmelzlinien der Komponenten ein dritter Ast des Zustandsdiagrammes vor, der vom Eutektikum mit *p*-Toluidin bei 75% *p*-Toluidin und 28° nach höheren Temperaturen ansteigend in ein abgeflachtes Maximum bei 52° und rund 48% *p*-Toluidin, einer der äquimolaren Verbindung entsprechenden Zusammensetzung mündet und im Eutektikum der Verbindung mit Benzoesäure bei 52° und rund 44% *p*-Toluidin endet.

In den Zustandsdiagrammen der Systeme von Benzoesäure mit den drei isomeren Phenylendiaminen, die auf Grund der in den Tabellen V bis VII wiedergegebenen Versuchsergebnisse in Fig. 3 graphisch dargestellt sind, liegt jeweils außer den Schmelzlinien der Komponenten ein dritter durch ein Maximum gehender, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Das Maximum entspricht in den Systemen von Benzoe-

säure mit *m*- und *p*-Phenylendiamin der Zusammensetzung der äquimolaren Verbindung, für die sich ein Benzoesäuregehalt von 53<sup>0</sup>/<sub>0</sub> berechnet, im System *o*-Phenylendiamin—Benzoesäure der Zusammensetzung einer Verbindung von 2-Benzoesäure. 1-*o*-Phenylendiamin, für die sich ein Benzoesäuregehalt von 59·4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> berechnet.

Tabelle I.  
System Benzoesäure— $\alpha$ -Naphthylamin.

a) Menge: Benzoesäure 3·35 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	100·0	97·1	88·2	84·0	79·1	75·3	69·8
Temp. der primären Krystallisation <sup>1</sup> .	121	119	114	111·5	108	105·5	102·3
Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	66·6	64·3	57·8	55·2	51·4	48·6	39·4
Temp. der primären Krystallisation .	99	96·5	91	89	85·4	82 <sup>1</sup>	68·5
Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	35·6	29·4	23·4	22·2	19·1	14·9	
Temp. der primären Krystallisation .	63	52	37 <sup>1</sup>	36 <sup>1</sup>	35	39	

b) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 3·26 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	0·0	7·4	14·7				
Temperatur der primären Krystallisation .	49	44	39 <sup>1</sup>				

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 33°.

Tabelle II.  
System Benzoesäure— $\beta$ -Naphthylamin.

a) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 2·83 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	0·0	9·8	21·1	28·8	35·8	43·1	49·9
Temp. der prim. Krystallisation . . .	110	105	98 <sup>1</sup>	91·5	85·5	80·0 <sup>1</sup>	84

b) Menge: Benzoesäure 3·03 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	100	90·2	81·7	73·2	62·7	54·1	
Temp. der primären Krystallisation .	121	116·5	111	105	96·5 <sup>1</sup>	88	

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 78·2°

Tabelle III.  
System Benzoesäure—Anilin.

a) Menge: Benzoesäure 3·20 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	100	92·2	85·3	77·5	70·2	61·6	58·1
Temp. der primären Krystallisation .	121	115	110	105	98	87·0	82·0

b) Menge: Benzoesäure 3·45 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	49·9	42·5	40·9	37·7	34·7		
Temperatur der primären Krystallisation .	70	58·5	55·8	49	45		
Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	32·3	28·1	23·0				
Temp. der primären Krystallisation . .	40·0	32	22·5				

c) Menge: Benzoesäure 0·55 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Benzoesäure . . . . .	16·9	14·7	12·1	10·0	8·5		
Temp. der primären Krystallisation . . . .	11·2	6·5	+2	−0·5	−2·5		

<sup>1</sup> Hier wie im ff. ° C.

## Tabelle IV.

System Benzoesäure—*p*-Toluidin.a) Menge: Benzoesäure 2·81 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin...	0·0	11·1	16·0	20·2	25·5	30·1	33·2	37·1
Temp. der prim. Krystallisation	121	112	106·5	102	95·5	87·5	80	71

b) Menge: *p*-Toluidin 3·70 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin .....	100	95·6	87·8	85·0	76·8	72·0
Temp. der primären Krystallisation...	44	40·8 <sup>1</sup>	37·1 <sup>1</sup>	35·1	29·5 <sup>1</sup>	33·0 <sup>1</sup>
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin .....		64·4	58·8	53·1		
Temperatur der primären Krystallisation..		40·1	46	49·5		

c) Menge: *p*-Toluidin 3·99 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin.....	60·1	57·0	55·8	52·6	48·9	46·1
Temp. der primären Krystallisation ...	44·5	46	48·1	50·1	51·8	52·1
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin .....	44·6	43·1	39·8			
Temp. der primären Krystallisation... <sup>2</sup>	54 <sup>2</sup>	56·4	65 <sup>2</sup>			

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 28°.  
2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 52°.

## Tabelle V.

System Benzoesäure—*o*-Phenylendiamin.a) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·43 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent Benzoesäure..	0	6·8	17·0	29·7	38·3	45·6	53·2	57·6
Temp. der prim. Krystallisation.	102	99	92	87	93 <sup>1</sup>	98 <sup>1</sup>	101·5	104

b) Menge: Benzoesäure 3·55 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure....	100	88·8	84·8	80·0	73·2	67·5	63·0
Temp. der prim. Krystallisation ..	121	114	111	106·5	105 <sup>2</sup>	107	106·2

c) Menge: Benzoesäure 2·11 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure .....	85·1	78·5	73·3	66·2
Temp. der primären Krystallisation ..	111 <sup>2</sup>	104 <sup>2</sup>	105	107

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85°.  
2 » » » » » 101·8°.

## Tabelle VI.

System Benzoesäure—*m*-Phenylendiamin.a) Menge: Benzoesäure 3·76 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure..	100	95·5	91·3	87·5	78·9	73·1	66·8	60·2
Temp. der prim. Krystallisation.	121	119	116	113	105	98	88·5 <sup>2</sup>	82

b) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·83 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent Benzoesäure.	0·0	18·6	25·1	31·8	37·7	44·8	51·3	56·8
Temp. der prim. Krystallisation	58	57·5 <sup>1</sup>	64·5 <sup>1</sup>	70·5	75·8	80·5	83·5	83·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 51·2°.

2 » » » » » 81·5

Tabelle VII.

System Benzoesäure—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·71 g. Zusatz von Benzoesäure.

Gewichtsprozent Benzoesäure.....	0·0	5·2	11·4	18·1	26·5	34·8
Temp. der primären Krystallisation...	141	137	131 <sup>1</sup>	128 <sup>1</sup>	134	138

Gewichtsprozent Benzoesäure.....43·3    55·2    64·0

Temp. der primären Krystallisation....141    142    138

b) Menge: Benzoesäure 2·32 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure.....	100	88·9	79·0	71·7	63·4
Temperatur der primären Krystallisation.	121	115 <sup>2</sup>	106 <sup>2</sup>	129	138·5

c) Menge: Benzoesäure 1·73 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Benzoesäure.....	75·6	68·7	55·3
Temp. der primären Krystallisation.....	118 <sup>2</sup>	133	142

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 126°.

2 » » » » » 104

Die Eutektika in den drei Systemen haben die folgende Lage:

Im System Benzoesäure—*p*-Phenylendiamin bei 126° und 16<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure, beziehungsweise 104° und 79<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure, im System Benzoesäure—*m*-Phenylendiamin bei 51° und 13<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure, beziehungsweise 81° und 64<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure, und im System Benzoesäure—*o*-Phenylendiamin bei 85° und 27·5<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure, beziehungsweise 102° und 77<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzoesäure.

## 2. Die Systeme von Salizylsäure mit Aminen.

Die Zustandsdiagramme dieser Systeme sind auf Grund der in den Tabellen VIII bis XIII wiedergegebenen Versuchsdaten in den Figuren 1, 2, beziehungsweise 4 zur graphischen Darstellung gebracht.

Im System Salizylsäure—*p*-Toluidin liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten ein einer homogen schmelzenden Verbindung derselben entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor, der ein Maximum bei 84·5° und einer der äquimolaren Verbindung entsprechenden Zusammensetzung durchläuft, für die sich ein *p*-Toluidin-gehalt von 43·8<sup>0</sup>/<sub>100</sub> berechnet.

Tabelle VIII.

System Salizylsäure—*p*-Toluidin.*a*) Menge: Salizylsäure 3·18 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin.....	0·0	4·5	17·6	28·3	39·0
Temperatur der primären Krystallisation..	155	151	128 <sup>1</sup>	102 <sup>1</sup>	83·2

*b*) Menge: *p*-Toluidin 2·41 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin.....	48·9	44·7	39·5	36·2	33·6
Temperatur der primären Krystallisation....	82	84·5	83·5	82	90

*c*) Menge: *p*-Toluidin 2·47 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin.....	100	92·9	88·3	79·8	72·1	67·5
Temp. der primären Krystallisation.	44	41	39	34·8 <sup>2</sup>	46 <sup>2</sup>	57

Gewichtsprozent *p*-Toluidin..... 61·0 53·4 49·2

Temperatur der primären Krystallisation... 67 76 82

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 82°.<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 31

Tabelle IX.

System Salizylsäure— $\beta$ -Naphthylamin.*a*) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 2·98 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Salizylsäure.....	0·0	8·5	18·3	25·5
Temperatur der primären Krystallisation.....	110	105	99	93·5 <sup>3</sup>

*b*) Menge: Salizylsäure 3·28 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure.....	100	92·4	84·4	76·5	69·7	65·1
Temp. der primären Krystallisation.	155	152	147	140	133	127 <sup>2</sup>

*c*) Menge: Salizylsäure 2·15 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure.....	69·9	61·8	54·8	52·2	50·3	49·2	47·3
Temp. der primären Krystallisation..	134	121·5	108 <sup>2</sup>	101 <sup>2</sup>	96	96	95·5

Gewichtsprozent Salizylsäure.....	45·0	41·2	36·4	30·5
Temperatur der primären Krystallisation.....	95·5	94	92·5	91 <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 91°.<sup>2</sup> „ „ „ „ „ 96<sup>3</sup> Gleichzeitige eutektische Krystallisation.

Tabelle X.

System Salizylsäure— $\alpha$ -Naphthylamin.*a*) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 2·73 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Salizylsäure...	0·0	7·4	13·3	22·6	29·0	36·5	42·4	47·1
Temp. der prim. Krystallisation..	49	38	52 <sup>1</sup>	73	78·5	82	97	108

*b*) Menge: Salizylsäure 3·05 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure.....	100	92·5	81·6	70·8	60·3	53·3
Temperatur der primären Krystallisation.	155	152·5	146	137 <sup>2</sup>	125	117

c) Menge: Salizylsäure 2·30 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	61·7	53·3	48·4	46·3	42·7	41·1
Temp. der primären Krystallisation ..	126	119	110	104	96 <sup>2</sup>	88·5
Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	39·1	37·3	34·5	31·2	27·7	25·8
Temp. der primären Krystallisation ..	83	83	81	80	78	77

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°

2 » » » » » 82 bis 83°.

Tabelle XI.

System Salizylsäure—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: *o*-Phenylendiamin 2·63 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	0·0	12·0	23·7	31·1	37·6	44·5	50·0
Temp. der primären Krystallisation	101·5	95·5 <sup>1</sup>	88 <sup>1</sup>	96	106	113	115·5

b) Menge: Salizylsäure 2·81 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure ..	100	89·8	83·4	76·8	70·7	66·0	61·1	53·9
Temp. der prim. Krystallisation ..	155	148	141	125 <sup>2</sup>	109 <sup>3</sup>	112 <sup>2</sup>	115·5	116

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86°.

2 » » » » » 109

3 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Tabelle XII.

System Salizylsäure—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·66 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	0·0	17·1	25·0	36·0	42·7	48·2
Temp. der primären Krystallisation ..	61	71	96	116	122	125

b) Menge: *m*-Phenylendiamin 2·00 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	3·3	8·6	20·9	33·7	48·8	63·4
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	55 <sup>1</sup>	42 <sup>1</sup>	90	114	125	124

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 38°.

c) Menge: Salizylsäure 2·85 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	100	93·8	86·4	76·5	67·4	59·7	52·1
Temp. der primären Krystallisation ..	155	151	144	125 <sup>1</sup>	123 <sup>1</sup>	126·5	126

d) Menge: Salizylsäure 2·97 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	94·9	88·7	79·2	71·4	70·5	66·5	62·6
Temp. der prim. Krystallisation . . .	152	147	130	116 <sup>1</sup>	118·8	123	124·6

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . . 57·9 56·0

Temp. der primären Krystallisation . . . 126·5 127

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 113°.

Tabelle XIII.

System Salizylsäure—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: *p*-Phenylendiamin 3·90 g. Zusatz von Salizylsäure.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	0·0	9·7	15·4	21·6	27·6	34·3	40·5	45·6
Temp. der prim. Krystallisation	141	135	130	122 <sup>1</sup>	106	111·5	122 <sup>1</sup>	129·5

b) Menge: Salizylsäure 3·25 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Salizylsäure . . . . .	100	90·1	81·7	75·6	68·6	60·8	54·5
Temp. der primären Krystallisation ..	155	147	131	115 <sup>2</sup>	120	136 <sup>2</sup>	136·8
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei	100°.						
2 " " " " " " " " " "							107

Es liegt das Eutektikum dieser Verbindung mit *p*-Toluidin bei 31° und 76% *p*-Toluidin, das mit Salizylsäure bei 82° und 36% *p*-Toluidin.

Im System  $\beta$ -Naphthylamin-Salizylsäure steigt vom Eutektikum einer Verbindung mit  $\beta$ -Naphthylamin bei 91° und 31% Salizylsäure, die Schmelzlinie einer Verbindung zu einem flachen Maximum bei 96° und einem Gehalt der Schmelze, die der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung entspricht, der ein Salizylgehalt von 49% entspricht. Das Eutektikum dieser äquimolaren Verbindung mit Salizylsäure liegt ganz nahe dem Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 51% Salizylsäure und nahe bei 96°.

Hingegen zeichnet sich die gleichfalls äquimolare Verbindung von  $\alpha$ -Naphthylamin mit Salizylsäure, deren Eutektikum mit  $\alpha$ -Naphthylamin bei 38° und 8% Salizylsäure liegt, durch einen Umwandlungspunkt bei 40% Salizylsäure und 83° aus. Daß hier die äquimolare Verbindung vorliegt, wird wahrscheinlich aus dem Umstande, daß die Zusammensetzung der Verbindung

#### 2-Naphthylamin—Salizylsäure,

die gleichfalls eine gewisse Wahrscheinlichkeit hatte, am aufsteigenden Ast der Schmelzlinie liegt, zum zweiten aus der Tatsache, daß bei extrapolatorischer Verlängerung der Schmelzlinie der Verbindung über den Umwandlungspunkt ein Maximum bei der Zusammensetzung der äquimolaren Verbindung mit 49% Salizylsäure durchlaufen wird. (Punktierte Kurve in Fig. 1.)

Die Zustandsdiagramme der Systeme von Salizylsäure mit den drei isomeren Phenylendiaminen sind untereinander ganz gleichartig und weisen jeweils außer den Schmelzlinien der Komponenten einen dritten Ast auf, der durch ein Maximum bei der Zusammensetzung einer äquimolaren Verbindung verläuft, für die sich ein Salizylsäuregehalt von 56·2% berechnet.

Es liegen also in allen drei Systemen homogen schmelzende äquimolare Verbindungen vor. Der Schmelzpunkt liegt in den Systemen mit *p*-, *m*- und *o*-Diamin der Reihe nach bei rund 137°, 127° und 116°.

Die Lage der eutektischen Punkte in diesen drei Systemen ist die folgende:

Im System Salizylsäure—*p*-Phenylendiamin bei 100° und 29% Salizylsäure, beziehungsweise 107° und 73% Salizylsäure.

Salizylsäure—*m*-Phenylendiamin bei 38° und 9% Salizylsäure, beziehungsweise 113° und 73% Salizylsäure.

Salizylsäure—*o*-Phenylendiamin bei 86° und 26% Salizylsäure, beziehungsweise 109° und 71% Salizylsäure.



## 3. Die Systeme von Zimmtsäure mit Aminen.

Die einschlägigen Versuche sind in den Tabellen XIV bis XIX wiedergegeben und in den Figuren 5 und 6 zur graphischen Darstellung gebracht.

Tabelle XIV.

System Zimmtsäure—*p*-Toluidin.a) Menge: *p*-Toluidin 2·39 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure.....	0·0	5·9	14·9	23·4	30·7	36·6
Temp. der prim. Krystallisation ...	44	41	38	34	30 <sup>1</sup>	27 <sup>1</sup>

b) Menge: Zimmtsäure 1·71 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure.....	100	93·0	85·5	68·3	60·4	52·0	45·3
Temp. der prim. Krystallisation ..	133	126	118	98	84 <sup>1</sup>	56 <sup>1</sup>	23

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 23°.

Tabelle XV.

System Zimmtsäure— $\alpha$ -Naphthylamin.a) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 2·96 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....	0·0	6·9	10·7	23·7
Temperatur der primären Krystallisation.....	49·0	43·5	40 <sup>1</sup>	44·7 <sup>1</sup>

b) Menge: Zimmtsäure 2·19 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure ...	100	85·6	80·9	73·8	68·3	60·4	51·1
Temp. der prim. Krystallisation..	133	122·5	119	114	110	103·5	94

Gewichtsprozent Zimmtsäure .....

Temp. der primären Krystallisation ..

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 34°.

Wie man sieht, liegen in den Systemen von Zimmtsäure mit *p*-Toluidin und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin nur die Schmelzlinien der Komponenten vor, die sich in einfachen Eutektikas schneiden. Deren Lage ist die folgende:

Zimmtsäure—*p*-Toluidin bei 23° und 46<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zimmtsäure,Zimmtsäure— $\beta$ -Naphthylamin bei 82° und 44<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zimmtsäure,Zimmtsäure— $\alpha$ -Naphthylamin bei 34° und 18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Zimmtsäure.

Tabelle XVI.

System Zimmtsäure— $\beta$ -Naphthylamin.a) Menge: Zimmtsäure 4·89 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	Temp. d. prim. Krystall.
100·0	133
89·3	125·5
84·4	121

Gewichtsprozent Zimmtsäure	Temp. d. prim. Krystall.
76·5	115
70·3	110
64·1	104·1
58·3	98·5
54·4	94·0 <sup>1</sup>
50·1	88·5

b) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 2·53. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	Temp. d. prim. Krystall.
0·0	110·5
11·8	105·0
33·4	91
43·4	83
51·4	90

c) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 2·305 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	Temp. d. prim. Krystall.
0·0	110·5
4·1	109
7·9	107
13·1	104·1
19·6	100·0
24·6	97·1
30·3	92
35·2	89·1
40·5	84·1
44·5	82·1
50·5	89

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 82°.

### Tabelle XVII.

#### System Zimmtsäure—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Zimmtsäure 3·50 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	100	89·8	77·8	68·3	62·5	57·2	49·3	43·2
Temp. d. prim. Krystallis.	..133	123	110 <sup>1</sup>	94	95	95·5	94·5	92·5

b) Menge: *o*-Phenylendiamin 3·00 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	.....	0·0	11·8	25·0	39·0
Temperatur der primären Krystallisation	.....	102	95·5	88·0	91·0 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 92·5°.

<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 86°.

### Tabelle XVIII.

#### System Zimmtsäure—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Phenylendiamin 3·01 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure	.....	0·0	5·6	11·7	25·7	30·3
Temperatur der primären Krystallisation	..	61·5	59·0	55·5	46·5	43·5

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	35·3	39·0	43·0	47·3	50·6
Temp. der primären Krystallisation . . . .	40·0	36·0	41·0	53·0	65·5

b) Menge: Zimmtsäure 3·36 g. Zusatz von Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100·0	92·4	83·6	78·3	72·0	66·1
Temp. der primären Krystallisation . . . .	133	129·0	121	115	105	97·5
Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	62·0	57·1	54·5	51·7	49·0	
Temperatur der primären Krystallisation .	91·5	83·0	73·5	66·5	62·5	

### Tabelle XIX.

#### System Zimmtsäure—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: Zimmtsäure 3·01 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100·0	93·5	84·8	78·2	71·2	63·7
Temp. der primären Krystallisation . . . .	133	130	121·5	115	110	180

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·97 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0·0	7·7	17·0	27·2	35·1	
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	141	138	133·5	125	120	
Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	44·0	49·7	55·0	59·5	63·3	
Temp. der primären Krystallisation . . . .	120	128	140	158	180	

Im besonderen zeigt Fig. 6, daß Zimmtsäure mit *o*-Phenylendiamin eine äquimolare homogen bei 95·5° schmelzende Verbindung gibt, deren durch ein Maximum bei einer der äquimolaren Verbindung mit 57·8% Zimmtsäure entsprechenden Zusammensetzung laufende Schmelzlinie von dem Eutektikum mit *o*-Phenylendiamin bei 86° und 28% Zimmtsäure und dem Eutektikum mit Zimmtsäure bei 94° und 69% Zimmtsäure begrenzt wird.

Im System *m*-Phenylendiamin—Zimmtsäure fehlt jedoch der einer Verbindung beider Komponenten entsprechende Ast des Zustandsdiagrammes.

Dasselbe besteht nur aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in einem Eutektikum bei 35° und 41% Zimmtsäure schneiden.

Im System *p*-Phenylendiamin—Zimmtsäure lassen sich bloß Teile der Schmelzlinien der reinen Komponenten realisieren. Im Gebiet zwischen 40 und 67% Zimmtsäure (in Fig. 6 durch ♂ gekennzeichnet) steigen die primären Erstarrungspunkte unregelmäßig an, indem eine weitergehende sekundäre Reaktion eintritt. Man darf also vermuten, daß auch in diesem System sich eine Anlagerungsverbindung beider Komponenten sich primär bildet, die sekundär einer weitergehenden Reaktion unterliegt.

#### 4. Die Systeme von Bernsteinsäure mit Aminen.

Aus den in den Tabellen XX und XXI wiedergegebenen und in Fig. 2 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen folgt, daß  $\alpha$ -Naphthylamin mit Bernsteinsäure bloß ein einfaches Eutektikum

bei 44° und 30% Bernsteinsäure gibt, dagegen das Zustandsdiagramm von Bernsteinsäure und  $\beta$ -Naphthylamin, außer aus den Schmelzlinien der Komponenten, aus einer Schmelzlinie einer Verbindung besteht. Diese verläuft vom Eutektikum mit  $\beta$ -Naphthylamin bei 108° und 19% Bernsteinsäure, durch ein flaches Maximum bei 133·5° und einer der äquimolaren Verbindung mit 46·4% Bernsteinsäure entsprechenden Zusammensetzung.

Das Eutektikum dieser Verbindung liegt nahe dem Schmelzpunkte der Verbindung bei 47% Bernsteinsäure und etwas unter 133·5°.

Tabelle XX.

System Bernsteinsäure— $\alpha$ -Naphthylamin.

a) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 4·86 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	0·0	5·4	9·6	12·9
Temperatur der primären Krystallisation.....	49	83 <sup>1</sup>	106	116

b) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 1·14 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	15·3	20·6	28·8	36·2
Temp. der primären Krystallisation.....	120	130	137	143

c) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 2·81 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	57·1
Temperatur der primären Krystallisation.....	153

d) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 1·53 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	70·8
Temperatur der primären Krystallisation.....	162

e) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 6·32 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	2·0	3·6	5·4
Temperatur der primären Krystallisation.....	46 <sup>1</sup>	70	85

f) Menge: Bernsteinsäure 2·84 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	100	91·1	81·1	72·5
Temperatur der primären Krystallisation.....	183	179	170	167

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44°.

Tabelle XXI.

System Bernsteinsäure— $\beta$ -Naphthylamin.

a) Menge: Bernsteinsäure 2·68 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	100·0	93·4	90·8	82·0	74·4
Temperatur der primären Krystallisation.....	183	182·5	181	177	173·0
Gewichtsprozent Bernsteinsäure .....	68·7	63·7	58·0	53·3	49·1
Temperatur der primären Krystallisation.....	168	163·5	158	151	145

b) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 3·29 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0·0	8·1	13·6	18·6	25·4	30·7
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	111	110	109	108	124	129
Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	35·7	41·1	45·0	48·0	50·9	
Temperatur der primären Krystallisation	131	133	133·5	142·5	147	

Die Versuchsergebnisse mit den Systemen von Bernsteinsäure mit den isomeren Phenylendiaminen sind auf Grund der Versuchsdaten in Tab. XXII und XXIII in Fig. 7 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, läßt sich vom Zustandsdiagramm von Bernsteinsäure mit *o*-Phenylendiamin die Schmelzlinie von Bernsteinsäure bis zu einem Eutektikum bei 118° und 73% Bernsteinsäure ausarbeiten.

Von diesem aus verläuft im Gebiet von 73 bis 60% Bernsteinsäure die Schmelzlinie einer Verbindung beider Komponenten nach steigenden Temperaturen.

Tabelle XXII.

System Bernsteinsäure—*o*-Phenylendiamin.

a) Menge: Bernsteinsäure 3·06 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	100·0	88·4	78·3	66·7	59·7	55·8
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	183	169	142	134	151 <sup>2</sup>	—1

b) Menge: *o*-Phenylendiamin 3·41 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0·0	4·1	14·5			
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	102 <sup>1</sup>	98	—1			

<sup>1</sup> Im Konzentrationsgebiet von 14·5 bis 55·8% Bernsteinsäure läßt sich ein völliges Aufschmelzen auch bei 200° nicht durchführen.

<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 118°.

Tabelle XXIII.

System *p*-Phenylendiamin—Bernsteinsäure.

a) Menge: Bernsteinsäure 3·41 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	100·0	89·7				
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	183	—1				

b) Menge: Phenylendiamin 3·10 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Bernsteinsäure . . . . .	0·0	9·6	18·9	28·9	37·5	44·5
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	141	134	125	139	147	—1

<sup>1</sup> Im Gebiet von 44·5 bis 90% bilden sich infolge sekundärer Reaktionen feste Abscheidungen, die bei und über 200° nicht schmelzen.

Im Gebiet von 5 bis 60% Bernsteinsäure steigen die Erstarrungspunkte infolge einer sekundären chemischen Reaktion

enorm rasch und hoch an, so daß bei 200° kein völliges Schmelzen eingetreten war. Im Gebiet 0 bis 5% Bernsteinsäure läßt sich die Schmelzlinie von *o*-Phenylendiamin realisieren.

Ähnlich sind die Verhältnisse im System Bernsteinsäure—*p*-Phenylendiamin. Hier läßt sich die Erstarrungskurve von *p*-Phenylendiamin bis zum Eutektikum mit einer Verbindung beider Komponenten bei 125° und 19% Bernsteinsäure, sowie im Gebiet bis 40% Bernsteinsäure die Erstarrungskurve der Verbindung realisieren. Im Gebiet 40 bis gegen 100% Bernsteinsäure kommt es wieder infolge Eintretens einer sekundären Reaktion zu ungemein hohem Ansteigen der Erstarrungspunkte, so daß bei 200° noch kein völliges Schmelzen eingetreten und bei weiterem Erhitzen eine weitgehende Zersetzung der Schmelze zu befürchten war.

Man darf also für diese beiden Systeme die Existenz von Anlagerungsverbindungen annehmen, die im gewissen Konzentrationsgebieten ungemein rasch weitergehenden chemischen Reaktionen unterliegen, so daß aus dem ausarbeitbaren Teil des Zustandsdiagrammes kein Schluß auf die Zusammensetzung dieser Verbindungen gezogen werden kann.

## 5. Die Systeme von Essigsäure und ihren Homologen mit Aminien.

Auf Grund der in den Tab. XXIV bis XXVII wiedergegebenen und in Fig. 8 dargestellten Versuchsdaten ersieht man, daß die Zustandsdiagramme von Essigsäure mit  $\alpha$ -Naphthylamin, beziehungsweise  $\beta$ -Naphthylamin aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich in eutektischen Punkten bei  $-31^\circ$  und 52% Essigsäure, beziehungsweise  $-7^\circ$  und 68% Essigsäure schneiden. Das gleiche ist auch der Fall in den beiden Systemen: Propionsäure— $\beta$ -Naphthylamin, beziehungsweise Buttersäure—*o*-Phenylendiamin, wie aus den Versuchsergebnissen in den Tab. XXVIII bis XXIX und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 9 hervorgeht.

Die Eutektika liegen, wie sich hier extrapolatorisch ermitteln läßt, bei  $-27^\circ$  und 20%  $\beta$ -Naphthylamin, beziehungsweise  $-48^\circ$  und 24% *o*-Phenylendiamin. Im Zustandsdiagramm des Systems Essigsäure—*o*-Phenylendiamin verläuft auf Grund der Versuchsergebnisse in Tab. XXX und ihrer graphischen Darstellung in Fig. 8 die Schmelzlinie einer Verbindung vom Eutektikum mit Essigsäure bei 74% Essigsäure und  $-12^\circ$  zu einem Umwandlungspunkt bei  $-3^\circ$  und 59% Essigsäure. Als nächst einfache Zusammensetzung der Verbindung käme in Betracht eine solche von 2-Essigsäure—1-Diamin, für die sich ein Essigsäuregehalt von 52·7% berechnet.

Eine solche Verbindung würde dem oberwähnten Normaltypus entsprechen.

Im System Essigsäure—*m*-Phenylendiamin (siehe Tab. XXXI bis XXXII und Fig. 8) läuft die Schmelzlinie einer Verbindung beider Komponenten vom Eutektikum mit *m*-Phenylendiamin bei  $-21^\circ$  und 49% Essigsäure durch ein flaches Maximum bei  $-16^\circ$  zu einem

## Tabelle XXIV.

System Essigsäure— $\alpha$ -Naphthylamin. (Versuche mit Zechner.)a) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 2·97 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure	Temp. d. prim. Krystall.
0·0	49
5·1	43
10·5	35
15·9	28
22·9	17
28·8	+ 6·5
38·9	$\pm$ 0
38·3	— 8
44·2	—18
49·2	—28
54·2	—27
57·9	—18

b) Menge: Essigsäure 4·70 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Essigsäure	Temp. d. prim. Krystall.
100·0	17
96·3	15·5
91·1	14
82·5	10·0
77·8	7
75·5	5
70·8	2·5 <sup>1</sup>
64·8	— 6 <sup>1</sup>
61·4	—11
55·4	—22 <sup>1</sup>

c) Menge: Essigsäure 2·04 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Essigsäure	Temp. d. prim. Krystall.
0·0	49·5
12·8	31
23·6	17
29·7	7 <sup>1</sup>
33·6	11
38·0	— 8
42·5	—15 <sup>1</sup>
46·6	—22
50·6	—30 <sup>1</sup>
54·8	—22
57·5	—20 <sup>1</sup>
60·5	—14

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 31°.

Tabelle XXV.

System Essigsäure— $\alpha$ -Naphthylamin. (Versuche mit Weber.)a) Menge:  $\alpha$ -Naphthylamin 11·22 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure . . .	0·0	7·7	8·2	10·3	14·0	16·2	19·4
Temp. der prim. Krystallisation	49·0	38·5	37·8	35·5	30·9	28·6	24·0
Gewichtsprozent Essigsäure ..	22·0	24·0	28·6	31·4	34·1	37·0	41·9
Temp. der prim. Krystallisation.	20·0	15·5	11·0	6·0	0·0	5·0	1

b) Menge: Essigsäure 4·02 g. Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	100	97·1	92·7	86·1	81·5	76·3
Temp. der primären Krystallisation..	17·0	15·6	14·0	12·0	10·3	7
Gewichtsprozent Essigsäure. . . . .	72·4	69·3	66·0	62·3	59·3	55·3
Temp. der primären Krystallisation . . .	4·2	+0·2	—4	—11·8	—18	—1

<sup>1</sup> Bei weiterem Zusatz der jeweiligen Komponente trat keine Krystallisation aus den hochviskosen Schmelzen ein.

Tabelle XXVI.

System Essigsäure— $\beta$ -Naphthylamin. (Versuche mit Zechner.)a) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 2·10 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure . . . .	0·0	7·1	11·0	16·7	19·9	25·8
Temp. der prim. Krystallisation . .	110	105	100·5	94	90	84
Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	30·9	35·6	40·7	44·9	51·8	
Temp. der primären Krystallisation. . . .	77 <sup>1</sup>	72 <sup>1</sup>	65·5	59 <sup>1</sup>	51·0	

b) Menge: Essigsäure 3·19 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	100·0	95·8	91·7	85·5	79·8
Temperatur der primären Krystallisation .	17	15	13	9·8	6·0
Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	73·7	67·6	61·4	56·6	49·9
Temperatur der primären Krystallisation	1·5	10	30	42·5	53

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $-7^{\circ}$ .

Tabelle XXVII.

System Essigsäure— $\beta$ -Naphthylamin. (Versuche mit Weber.)a) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 2·02 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure . . . .	0·0	10·2	20·7	33·7	44·2	52·3	59·9
Temp. der prim. Krystallisation. .	110	102	91	76	62	46	26 <sup>1</sup>

b) Menge: Essigsäure 2·53 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthylamin .	0·0	5·2	9·3	17·0	25·5	29·5	35·2
Temp. der prim. Krystallisation . .	16·5	14·5	12·7	8·8	+7	—2·5 <sup>1</sup>	+13

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $-7^{\circ}$ .



Tabelle XXVIII.

System Propionsäure— $\beta$ -Naphthylamin.a) Menge:  $\beta$ -Naphthylamin 1·90 g. Zusatz von Propionsäure.

Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthylamin. 100·0	94·7	90·0	83·7	78·2	73·4	69·9
Temp. d. prim. Krystallisation . . 110	106	101	96	90·5	86	82·5
Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthylamin. 65·3	60·9	53·7	48·2	42·3	37·7	34·2
Temp. der prim. Krystallisation . 77·0	73	64	58	49	41	34

b) Menge Propionsäure 4·65 g. Zusatz von  $\beta$ -Naphthylamin.

Gewichtsprozent $\beta$ -Naphthylamin . 0·0	2·9	8·5	15·3	22·5	30·4
Temp. der prim. Krystallisation. —20	—21·5	—23	—25	—18	+20

Tabelle XXIX.

System Buttersäure—*o*-Phenylendiamin.a) Menge: *o*-Phenylendiamin 3·63 g. Zusatz von Buttersäure.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin	Temp. der primären Krystallisation
100·0	102
92·9	95
81·4	87
68·0	74
59·4	66
52·1	56

b) Menge: Buttersäure 4·78 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin	Temp. der primären Krystallisation
0·0	— 8
9·9	—24
27·1	—26
35·4	+ 2
48·1	45
54·0	58

c) Menge: Buttersäure 3·65 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin	Temp. der primären Krystallisation
0·0	— 8
12·1	—27
20·0	—37
23·8	—48
29·8	—30
39·5	+25
45·1	+40
49·3	+47

Eutektikum mit Essigsäure bei  $-16.5^{\circ}$  und  $74\%$  Essigsäure. Das Maximum liegt bei etwa 68 bis  $70\%$  Essigsäure, entspricht also der Zusammensetzung einer Verbindung von 4-Essigsäure und 1-Phenyldiamin, für die sich ein Essigsäuregehalt von rund  $69\%$  berechnet. Im System *p*-Phenyldiamin-Essigsäure zeigt das auf Grund der Versuchsdaten in Tab. XXXII in Fig. 8 wiedergegebene Zustandsdiagramm nicht die Existenz von Verbindungen an, sondern besteht aus den Schmelzlinien der beiden Komponenten, die sich in einem eutektischen Punkte bei  $+10^{\circ}$  und  $17\%$  *p*-Phenyldiamin schneiden. Die Zustandsdiagramme von Essigsäure mit Anilin und *p*-Toluidin ließen sich nicht vollständig ausarbeiten.

Bei diesen Systemen konnte im mittleren Konzentrationsgebiet, und zwar im System:

Essigsäure—*p*-Toluidin von 30 bis  $65\%$  *p*-Toluidin  
 Essigsäure—Anilin von 21 bis  $40\%$  Anilin

trotz Impfens mit Keimen der beiden Komponenten aus den hochviskosen Schmelzen keine Krystallisation erzielt werden.

Wir vermuten, daß hier dem Gleichgewichtszustande primäre Krystallisation von Verbindungen entspricht, die mangels an Keimen derselben und gleichzeitig geringerer Krystallisationsgeschwindigkeit nicht zur Abscheidung kommen.

Im System Essigsäure—Anilin ist dies nach den Versuchen von d'Counour sichergestellt, der die Existenz der beiden Verbindungen

2-Anilin—1-Essigsäure  
 1-Anilin—2-Essigsäure

nachgewiesen hat.

Tabelle XXX.

System Essigsäure—*o*-Phenyldiamin. (Versuche mit Zechner.)

a) Menge: *o*-Phenyldiamin 3.20 g. Zusatz von Essigsäure

Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	0.0	5.6	12.1	17.9	23.8	29.1
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	102	96	90	84	78.5	73
Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	32.8	37.1	43.0	47.8	50.7	
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	68	62	53.5	45	36	

b) Menge: Essigsäure 4.03 g. Zusatz von *o*-Phenyldiamin.

Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	100.0	93.1	87.1	82.4	74.0	
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	17	14	+ 8	+3.5	-12	
Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	68.3	63.9	60.3	56.0	50.3	
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	- 7	- 4	- 3	+15	+36	

(Versuche mit Weber.)

c) Menge: *o*-Phenyldiamin 2.04 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure . . . . .	0	13.1	23.0	34.1	43.1	58.3
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	101.5	90.0	80.0	68	53.5	+ 3

d) Menge: Essigsäure 2·75 g. Zusatz von *o*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>o</i> -Phenylendiamin.....	100·0	96·9	92·0	85·7	79·11
Temperatur der primären Krystallisation...	17·0	15·5	13·0	+ 7	—2

<sup>1</sup> Im Intervall 60 bis 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Essigsäure ganz unübersichtliche Resultate.

### Tabelle XXXI.

System Essigsäure—*m*-Phenylendiamin. (Versuche mit Weber.)

a) Menge: *m*-Phenylendiamin 1·61 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure .....	0·0	8·01
Temp. der primären Krystallisation .....	62	—1

<sup>1</sup> Bereits bei Zusatz von 8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Essigsäure trat an den hochviskosen Schmelzen keine Krystallisation mehr ein.

b) Menge: Essigsäure 2·62. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Essigsäure .....	100·0	97·8	92·0	86·4	80 bis 56
Temp. der primären Krystallisation...	17·0	16·0	13·0	9·0	—1

<sup>1</sup> In diesem Gebiet trat aus den hochviskosen Schmelzen keine Krystallisation mehr ein.

### Tabelle XXXII.

System Essigsäure—*m*-Phenylendiamin. (Versuche mit Zechner.)

a) Menge: Essigsäure 3·06 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent Essigsäure .....	100·0	95·6	87·2	81·3	74·7
Temperatur der primären Krystallisation.	17	16	10·5	+ 4	—11·5
Gewichtsprozent Essigsäure .....	69·0	62·3	55·1	51·3	48·1
Temperatur der primären Krystallisation—	16	17·5	—19	—20	—20

b) Menge: *m*-Phenylendiamin 3·08 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Essigsäure .....	0·0	4·9	10·7	16·3	22·8	27·1
Temp. der primären Krystallisation	62·5	58	48	41	28	23
Gewichtsprozent Essigsäure .....	32·9	38·9	42·5	46·6	51·0	
Temp. der primären Krystallisation	11	— 3	— 9	—15	—20	

### Tabelle XXXIII.

System Essigsäure—*p*-Phenylendiamin.

a) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·33 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin...	100	91·2	83·6	73·3	64·5	57·3
Temp. der primären Krystallisation...	141	134	122	107	93	81

b) Menge: Essigsäure 2·81 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin....	0·0	2·7	9·9	19·7	27·9	34·5
Temp. der primären Krystallisation...	16·5	11·3	13·0	15	30·5	41
Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin .....	41·0	49·4	53·1			
Temperatur der primären Krystallisation .....	53	67	73			

## Tabelle XXXIV.

System Essigsäure—*p*-Toluidin.a) Menge: *p*-Toluidin 3·34 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin . . . . .	100	93·6	90·7	88·2	83·1	78·6	75·0
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	44	39	37	35·5	31	26·5	23
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin . . . . .			71·8		68·6		66·2
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .			18		12		4

b) Menge: Essigsäure 4·23 g. Zusatz von *p*-Toluidin.

Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin . . . . .	6·4	10·4	13·9	17·1	20·4	23·7	25·8
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	13·5	11·5	8·5	6·0	3·0	2·8	— 6
Gewichtsprozent <i>p</i> -Toluidin . . . . .		27·5		30·1		33·1	
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	— 9		— 12·8		— 1		

<sup>1</sup> Nach Abkühlung auf  $-41^{\circ}$  hat die Schmelze syrupartige Konsistenz. Keine Krystallbildung ist zu beobachten.

## Tabelle XXXV.

## System Essigsäure—Anilin.

a) Menge: Essigsäure 2·71 g. Zusatz von Anilin.

Gewichtsprozent Anilin . . . . .	0·0	11·3	15·3	21·0
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	17	9·5	5	— 4
Gewichtsprozent Anilin . . . . .	26·3 <sup>1</sup>	36·2 <sup>1</sup>	40·8 <sup>1</sup>	45·9 <sup>1</sup> 51·9 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> In diesem Intervall konnte bei jeweils weiterem Zusatz von Anilin eine Krystallisation nicht wahrgenommen werden.

## 6. Die Systeme von Harnstoff mit Säuren.

Die Versuchsergebnisse mit diesen Systemen sind in den Tab. XXXVI bis XL niedergelegt und in den Fig. 10, beziehungsweise 5 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wir sehen, daß in den beiden Systemen von Harnstoff mit Zimmtsäure und Harnstoff mit Benzoesäure das Zustandsdiagramm bloß aus den Schmelzlinien der Komponenten besteht, die sich in den eutektischen Punkten bei  $90^{\circ}$  und  $72^{\circ}/_0$  Zimmtsäure, beziehungsweise  $76^{\circ}$  und  $70^{\circ}/_0$  Benzoesäure schneiden.

## Tabelle XXXVI.

## System Zimmtsäure—Harnstoff.

a) Menge Zimmtsäure 2·31 g. Zusatz von Harnstoff.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	100	86·3	75·3	67·8	61·0	52·7	45·4
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	133	118	100	100 <sup>1</sup>	110·1	116·5	119·5

b) Menge: Harnstoff 3·01 g. Zusatz von Zimmtsäure.

Gewichtsprozent Zimmtsäure . . . . .	0·0	9·0	15·6	25·6	37·0	44·4	50·1
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	131·0	129·0	128·2	126·5	123	120	117·5 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei  $90^{\circ}$ .

## Tabelle XXXVII.

## System Harnstoff—Benzoessäure.

a) Menge: Harnstoff 3·379 g. Zusatz von Benzoessäure.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	100	96·9	93·4	89·0
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	131·0	127·2	124	122

b) Menge: Benzoessäure 2·89 g. Zusatz von Harnstoff.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	0·0	8·8	13·2	19·2	24·5	29·8	37·2
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	121	114	109·5	100·5	91·5	80·5	95 <sup>1</sup>

c) Menge: Benzoessäure 3·33 g. Zusatz von Harnstoff.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	13·0	22·9	31·1	33·6	34·9	37·5	43·7
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	110	94·5	82	90	91·5 <sup>1</sup>	96	105
Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	47·1	54·0	56·4	62·3	69·7	73·4	79·0
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	109	114	115	117	117·6	117·5	118·5

d) Einzelversuche.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	90·1	83·7	80·1	75·4	70·0	59·6	51·0
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	122	119·5	118·6 <sup>1</sup>	118	117·5	115·5	112 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·5°.

## Tabelle XXXVIII.

## System Essigsäure—Harnstoff.

a) Menge: Harnstoff 4·32 g. Zusatz von Essigsäure.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	100	93·11	87·7	81·7	79·7	74·6	69·5
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	131·5	123·5	117	111	109	104	96·0
Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .		59·9	54·3	50			
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .		83·5	72·0 <sup>1</sup>	61 <sup>1</sup>			

b) Menge: Essigsäure 4·50 g. Zusatz von Harnstoff.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	0·0	3·8	9·1	18·1	26·5	31·7
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	16	13	11 <sup>2</sup>	26	33·6	38·2

c) Menge: Essigsäure 4·75 g. Zusatz von Harnstoff.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	25·5	30·7	35·9	42·9	45·3
Temp. der prim. Krystallisation . . . . .	33	37·2	39	39·2 <sup>1</sup>	49 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 34 bis 35°.<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 9·8°.

## Tabelle XXXIX.

## System Harnstoff—Salizylsäure.

a) Menge: Salizylsäure 3·43 g. Zusatz von Harnstoff.

Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	0·0	8·5	18·1	27·7
Temperatur der primären Krystallisation . . . . .	155	145	116	109
Gewichtsprozent Harnstoff . . . . .	35·6	42·5	47·6	58·9
Temp. der primären Krystallisation . . . . .	109	106	102 <sup>1</sup>	109

b) Auf der Seite der harnstoffreichen Mischungen läßt sich die Temperatur der primären Krystallisation infolge einer sekundären chemischen Reaktion nicht mittels Serienversuchen, sondern nur mit Einzelversuchen ermitteln. Solche wurden zur Kontrolle auch bei anderen Mischungen durchgeführt.

## Einzelversuche:

Gewichtsprozent Harnstoff...	15·9	23·2	31·6	40·2	41·8	45·0	51·2	58·9
Temp. der prim. Krystall. ....	127	107	110	108	107	104	104	110
Gewichtsprozent Harnstoff .....			61·4	70·3	78·8		93·9	
Temperatur der prim. Krystallisation.....			111	114	118 <sup>2</sup>		127	

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

<sup>2</sup> Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·3°.

## Tabelle XL.

## System Bernsteinsäure—Harnstoff.

a) Menge: Harnstoff 4·42 g. Zusatz von Bernsteinsäure.

Gewichtsprozent Harnstoff.....	100	96·5	90·4	81·0	73·5	66·0	58·4
Temp. der prim. Krystall. ....	131	128	123	112	104	92 <sup>1</sup>	76·3
Gewichtsprozent Harnstoff.....			53·5	48·2			
Temp. der primären Krystallisation...			62	53			

<sup>1</sup> Nach Unterschreitung der Temperatur von 100° tritt eine sekundäre Reaktion unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> ein, so daß eine weitere Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes illusorisch ist.

Ganz auffallend ist im zweiterwähnten System der Verlauf der Schmelzlinie von Harnstoff. Bei anfänglichen Zusätzen von Benzoesäure sinkt die Temperatur der primären Krystallisation zunächst normal ab, dann weniger, um weiterhin praktisch konstant zu bleiben und dann erst wieder zu fallen.

Immerhin verläuft diese Kurve ganz stetig; sie zeigt geradezu eine Inflexionsstrecke. Man darf vermuten, daß dieser Verlauf durch einen besonders hohen Gehalt einer Verbindung beider Komponenten bedingt ist, ohne daß es noch zur Abscheidung der Verbindung in festen Zustände kommt.

Dies ist dagegen der Fall in den beiden folgenden Systemen von

Essigsäure mit Harnstoff und

Salizylsäure mit Harnstoff,

deren Zustandsdiagramme außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten solche einer Verbindung aufweisen, welche durch ein Maximum verlaufen.

Im ersten System liegt das Maximum bei 40° und 33% Harnstoff, entspricht also der Verbindung

2-Essigsäure — 1-Harnstoff,

für die sich ein Harnstoffgehalt von  $33 \cdot 3\%$  berechnet. Das Eutektikum dieser Verbindung mit Essigsäure liegt bei  $+10^\circ$  und  $10\%$  Harnstoff, das mit Harnstoff bei  $35^\circ$  und  $41\%$  Harnstoff.

Im System Salizylsäure—Harnstoff liegt das Maximum bei  $110^\circ$  und der Zusammensetzung der äquimolaren Verbindung, für die sich ein Harnstoffgehalt von  $30 \cdot 3\%$  berechnet.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Salizylsäure liegt bei  $105^\circ$  und  $20\%$  Harnstoff, das mit Harnstoff bei  $102^\circ$  und  $48\%$  Harnstoff.

Das System Bernsteinsäure—Harnstoff läßt nur im Gebiet von 50 bis  $100\%$  Harnstoff aufnehmen.

Auf der Seite der bernsteinreichen Mischungen ist eine einwandfreie Bestimmung der Temperatur der primären Krystallisation infolge des Eintretens einer sekundären, unter Ammoniakabspaltung erfolgenden Reaktion nicht durchführbar. Diese Reaktion beginnt auch schon von Bernsteinsäuregehalten von  $30\%$  an. Doch läßt sich dieselbe bis zu Gehalten von  $50\%$  durch jeweilige Verwendung frischer Mischungen (Einzelversuche) tunlichst einschränken.

### Schlußwort.

Die in dieser Mitteilungsfolge zum Nachweis fester Verbindungen angewandte Methode der thermischen Analyse läßt die Frage offen, ob beim Fehlen von gesonderten Schmelzlinien von Verbindungen der Komponenten im Zustandsdiagramm in der Schmelze solche Verbindungen vorliegen und nur wegen ihrer großen Löslichkeit, beziehungsweise ihres hohen Dissoziationsgrades im festen Zustande nicht zur Abscheidung kommen.

Andererseits läßt sich in zwei anderen Fällen aus dem Zustandsdiagramm nur qualitativ die Existenzmöglichkeit fester Additionsverbindungen vermuten, nicht aber einwandfrei unter Bestimmung von deren Zusammensetzung entscheiden, einmal wenn eine primär gebildete Anlagerungsverbindung rasch einer weitgehenden sekundären Reaktion (Zersetzung) unterliegt, oder wenn bei einem Zwei-Stoffsystem innerhalb gewisser Mischungsgebiete aus den hochviskosen Schmelzen auch beim Impfen mit den Komponenten keine Krystallisation eintritt, jedenfalls meist dann, wenn in diesem Gebiet im Gleichgewichtszustande eine Verbindung vorliegt, welche infolge äußerst geringer Krystallisationsgeschwindigkeit und Fehlens geeigneter Kerne nicht zur Abscheidung im festen Zustande kommt. Bei allen drei erwähnten Möglichkeiten scheint zum Studium der Verbindungsfähigkeit zweier Stoffe in der Schmelze oder in Lösungen eine andere Methode erwünscht. Das von vielen Autoren herangezogene Studium von Eigenschaftskurven, wie Dampfdruck-, Viskositäts-Wärmetönungs- und Oberflächenspannungskurven gibt nicht immer und nicht mit genügender Sicherheit eindeutige Resultate.

Gerade bei den in dieser vorläufig letzten Mitteilung dieser Folge untersuchten Systemen von Säuren und Aminen scheint eine

ziemlich einwandfreie Methode zum Nachweis von Verbindungen der beiden Komponenten auch in Lösungen das Studium der Leitfähigkeitskurven zu sein, ausgehend von der Erwägung, daß die meist schwächeren organischen Säuren und die schwachen Amine stärker elektrolytisch dissoziierte Verbindungen (Salze) geben. Es müßte daher die Leitfähigkeitskurve durch Maxima oder Diskontinuitäten die Existenz und Zusammensetzung von Verbindungen anzeigen.

Herr F. Hölzel ist am Grazer physikalisch-chemischen Institut mit einer Reihe von Mitarbeitern mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt und wird über dieselben demnächst in einer gesonderten Mitteilungsfolge berichten.

---