

Das Gleichgewicht in binären Systemen, die als eine Komponente Kresole enthalten

Von

Nikola A. Puschin und Desanka Basara

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1927)

Die chemische Natur der Systeme, die als eine Komponente *o*-, *m*- oder *p*-Kresol und als andere α - oder β -Naphthylamin oder Diphenylamin enthalten, wurde nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Es wurden die vollständigen Abkühlungskurven aufgenommen und die Dauer der Krystallisation bei eutektischen und Übergangstemperaturen bestimmt. Die Eigenschaft der Kresole leicht unterkühlt zu werden, äußert sich besonders stark in ihren Mischungen mit Naphthylaminen. Daher mußte man wegen der genaueren Bestimmung der Krystallisationstemperatur der Mischungen dieselben immer mit Krystallen der korrespondenten Phase impfen. Leider konnte auch unter diesen Bedingungen die Unterkühlung nicht immer vermieden werden.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

t_1 = die Temperatur der Ausscheidung der ersten Krystalle aus der Mischung, t_2 = die Temperatur der eutektischen oder der vollständigen Krystallisation, t_3 = die Umwandlungstemperatur, z = die Dauer der eutektischen oder der vollständigen Krystallisation für 1 g Substanz in Minuten ausgedrückt.

1. *o*-Kresol— α -Naphthylamin.

Die Resultate der Untersuchungen dieses Systems sind in Tabelle 1. angeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

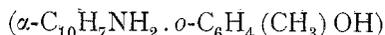
o-Kresol— α -Naphthylamin.

Molprozent α -Naphthylamin..	0	5	10	15	18	20	22	26
t_1	30	25	21.5	17.8	—	—	16.5	21.5
t_2	—	—	14.0	13.3	15.3	15.1	15.0	11.8
z	—	—	0.3	1.7	3.7	—	—	1.2
Molprozent α -Naphthylamin..	30	40	45	50	55	60	65	
t_1	24.3	30.1	32.1	33.3	32.0	31.3	29.0	
t_2	11.3	—	—	—	—	—	—	27.5
z	0.7	—	—	—	—	—	—	1.4

(Zu Tabelle 1.)

Molprozent α -Naphthylamin..	70	72	75	80	85	90	100
t_1	—	—	30·2	34·3	38·4	42	49
t_2	27·3	27·5	26·5	—	—	—	—
z	2·3	1·9	0·9	—	—	—	—

Das Zustandsdiagramm des Systems *o*-Kresol + α -Naphthylamin besteht aus drei Ästen und wird durch das Vorhandensein eines Maximums und zweier eutektischen Punkte, die sich beiderseits desselben befinden, charakterisiert. Das Maximum entspricht, seiner Zusammensetzung nach, dem äquimolekularen Verhältnis der Komponenten und deutet auf die Bildung einer bestimmten Verbindung von α -Naphthylamin-*o*-kresolat



hin, die bei 33·3° krystallisiert. Die eutektischen Punkte entsprechen: der eine einem Naphthylamingehalt von 18 Molprozent und einer Temperatur von 15·3° und der andere der Naphthylamin-konzentration von 70 Molprozent und einer Temperatur von 27·5°.

2. *o*-Kresol + β -Naphthylamin.

Die Resultate der Untersuchungen dieses Systems sind in Tabelle 2 angeführt und graphisch in Fig. 1 dargestellt.

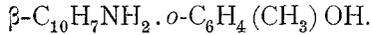
Tabelle 2.

o-Kresol — β -Naphthylamin.

Molprozent β -Naphthylamin..	0	2	4	5	6	7			
t_1	30	28	26	—	—	—			
t_2	—	—	—	25·3	24·6	25·3			
z	—	—	—	—	4·1	—			
Molprozent β -Naphthylamin..	10	12	16	20	30				
t_1	37	41	49	56	64·4				
t_2	25·2	25·1	24·8	24·8	23·5				
z	3·1	3·7	2·7	1·2	—				
Molprozent β -Naphthylamin..	40	45	50	55	60	70	80	90	100
t_1	68·8	69·9	70·2	72·8	78·5	89	97	104	110
t_3	—	—	—	70·1	70·0	69·2	69·2	68·2	—
z	—	—	2·5	2·0	1·3	0·8	0·5	0·3	—

In diesem System ist auch, wie im vorhergehenden, das Zustandsdiagramm durch das Vorhandensein dreier Äste charakterisiert, da *o*-Kresol auch mit β -Naphthylamin eine bestimmte Verbindung bildet. Aber zum Unterschied vom vorhergehenden, bemerkt man auf diesem Diagramm nicht zwei eutektische Punkte, sondern nur einen eutektischen und einen Übergangspunkt. Dem

ersten entspricht eine β -Naphthylaminkonzentration von 5 Molprozent und eine Temperatur von $25\cdot3^\circ$. Der Übergangspunkt entspricht einer Konzentration von zirka 50 Molprozent β -Naphthylamin und einer Temperatur von $70\cdot2^\circ$. Die bestimmte Verbindung, die beide Komponenten bilden, ist von äquimolekularer Zusammensetzung und entspricht der Formel:



Diese Zusammensetzung ist durch die Bestimmung der Krystallisationsdauer bei der Temperatur des Übergangspunktes (Dreieck *def*)

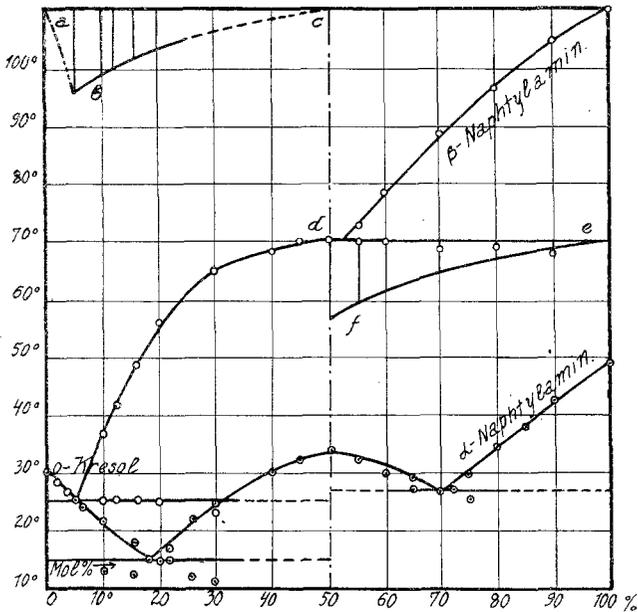


Fig. 1.

Zustandsdiagramme der binären Systeme *o*-Kresol— α -Naphthylamin und *o*-Kresol— β -Naphthylamin.

die ein Maximum bei einer Konzentration von 50 Molprozent β -Naphthylamin angab, bestätigt worden. Wie man nach dem Zustandsdiagramm sehen kann, zeigt sich das β -Naphthylamin-*o*-kresolat als eine weniger stabile Verbindung als das α -Naphthylamin-*o*-kresolat: beim Schmelzen zersetzt sich erstere in ihre Komponenten, wodurch auch die Abwesenheit eines eutektischen Punktes im Intervalle von 50 bis 100 Molprozent β -Naphthylamin erklärt wird.

3. *m*-Kresol — α -Naphthylamin.

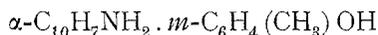
Die Resultate sind in Tabelle 3 angeführt und graphisch in Fig. 2 dargestellt.

Tabelle 3.

m-Kresol — α -Naphthylamin.

Molprozent α -Naphthylamin..	0	10	25	30	35
t_f	5	— 11·4	— 5·4	0	+ 4·6
Molprozent α -Naphthylamin..	40	45	50	52	
t_1	9·8	15·4	17·0	16·2	
Molprozent α -Naphthylamin..	55	56	57	63	70
t_1	—	—	—	17·8	24·6
t_2	14·0	14·7	14·5	10·1	9·3
Molprozent α -Naphthylamin..	75	80	85	90	100
t_1	28·4	33·2	37·6	41·3	49

Mit α -Naphthylamin gibt *m*-Kresol ähnlich wie *o*-Kresol eine bestimmte chemische Verbindung. Das Zustandsdiagramm besteht aus zwei Ästen. Am mittleren Ast bemerkt man ein offenes Maximum, das der Konzentration von 50 Molprozent jeder der Komponenten entspricht, weshalb die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel



ausgedrückt wird. Die Verbindung schmilzt bei einer Temperatur von 17°. Der eutektische Punkt zwischen dieser Verbindung und dem reinen Naphthylamin befindet sich bei der Konzentration von 58 Molprozent α -Naphthylamin und der Temperatur von 14·5°. Die genauen Koordinaten des zweiten eutektischen Punktes wurden nicht bestimmt. Nach dem Diagramm zu urteilen, befindet er sich bei zirka 14 Molprozent α -Naphthylamin und — 16°.

4. *m*-Kresol — β -Naphthylamin.

Die Resultate sind in Tabelle 4 angeführt und graphisch in Fig. 2 dargestellt.

Tabelle 4.

m-Kresol — β -Naphthylamin.

Molprozent β -Naphthylamin..	0	2	4	6	7	8
t_1	5	— 0·5	— 2·2	—	+ 2·3	10·3
t_2	—	—	—	— 3·3	— 3·3	— 6·2
z	—	—	—	1·3	0·8	0·7
Molprozent β -Naphthylamin..	10	15	20	30	33	
t_1	14·0	27·7	35·2	46·2	47·9	
t_2	— 9·2	— 18·0	— 10·3	—	—	—
z	0·6	—	0·4	—	—	—

(Zu Tabelle 4.)

Molprozent β -Naphthylamin..	35	36	37	40	47	50	52
t_1	48.8	49.1	50.0	55.5	66.5	70.5	72
t_3	—	—	—	48.1	48.4	50.0	49.5
z	—	—	—	0.5	0.9	1.2	1.0
Molprozent β -Naphthylamin..	54	58	60	70	80	90	100
t_1	74	77	80	90	97	104	110
t_3	48.5	46.5	49.0	48.5	48.5	48	—
e	0.95	0.9	0.7	0.6	0.4	—	—

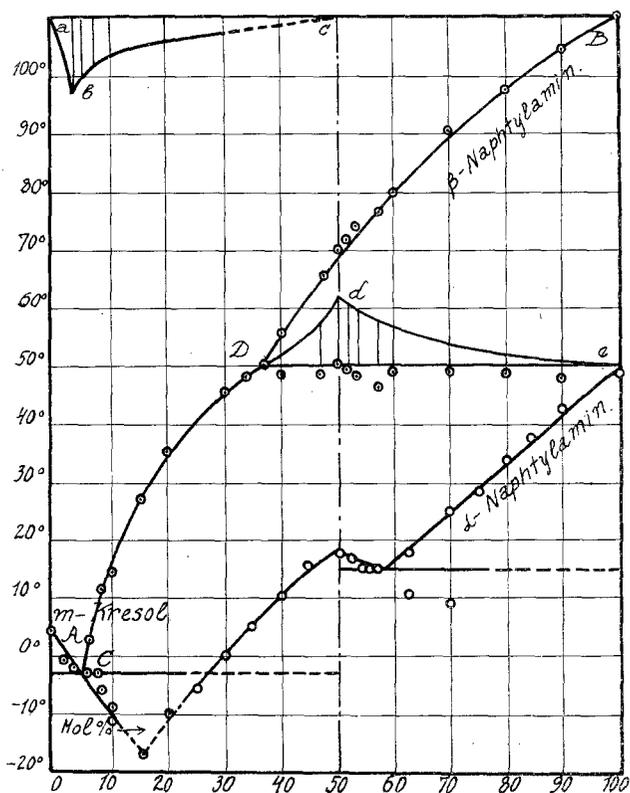


Fig. 2.

Zustandsdiagramme der binären Systeme *m*-Kresol— α -Naphthylamin und *m*-Kresol— β -Naphthylamin.

Das Zustandsdiagramm dieses Systems besteht aus drei Ästen: *AC* von 0 bis 6 Molprozent, *CD* von 6 bis 37 Molprozent *DB* 37 bis 100 Molprozent β -Naphthylamin. Längs des letzten Astes scheiden sich unzweifelhaft Krystalle des reinen β -Naphthylamins aus und längs des Astes *CD* Krystalle der von den Komponenten zusammengesetzten bestimmten Verbindung. Zur Bestimmung

der Zusammensetzung letzterer Verbindung, wurde die Krystallisationsdauer bei der Übergangstemperatur von 50° (Punkt *D*) untersucht, bei der die vorher ausgeschiedenen β -Naphthylaminkristalle mit der übriggebliebenen flüssigen Phase *m*-Kresolat bilden. Das Dreieck *Dde* zeigt deutlich, daß das Maximum der Krystallisationsdauer gerade der Konzentration von 50 Molprozent beider Komponenten entspricht. Daher wird die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel



ausgedrückt. Die Temperatur des eutektischen Punktes, der sich zwischen dem reinen *m*-Kresol und dem Übergangspunkt befindet, wurde mit -3.3° bestimmt. Was die Zusammensetzung der eutektischen Mischung betrifft, wurde für diese durch Untersuchung der Krystallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur, die graphisch durch das Dreieck *abc* dargestellt wird, der oben angeführte β -Naphthylamingehalt von 6 Molprozent bestätigt.

5. *p*-Kresol— α -Naphthylamin.

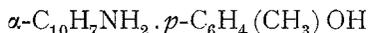
Die Resultate der Untersuchungen sind in Tabelle 5 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 5.

p-Kresol — α -Naphthylamin.

Molprozent α -Naphthylamin..	0	10	13	18	22	24	27
t_1	36	26	23	20	16.8	—	—
t_2	—	—	5.0	14.0	14	14	14.0
z	—	—	—	1.3	1.6	3.6	2.2
Molprozent α -Naphthylamin..	30	35	40	44	50	56	60
t_1	20.5	23.4	26.0	28.3	28.8	28.2	27.7
t_2	13.8	6.7	4.0	—	—	—	—
z	1.6	1.3	—	—	—	—	—
Molprozent α -Naphthylamin..	65	67	70	75	80	90	100
t_1	—	—	24.0	29.1	33.0	41	49
t_2	24.8	24.5	25.1	22.0	22.3	20.1	—
z	3.4	3.9	3.6	2.0	2.1	0.9	—

Das *p*-Kresol gibt ähnlich dem *m*- und *o*-Kresolen mit α -Naphthylamin ein Kresolat von bestimmter Zusammensetzung, die auf dem Zustandsdiagramm durch ein offenes Maximum ausgedrückt wird, welches einer Temperatur von 28.8 und einer Konzentration von 50 Molprozent jeder Komponente oder der Formel



entspricht. Diese Verbindung scheidet sich längs des Astes *DCE* aus. Längs der zwei anderen Äste des Diagrammes *AD* und *BE*

scheiden sich respektive p -Kresol und α -Naphthylamin aus. Zwei eutektische Punkte, die zwischen dem Maximum und den Krystallisationstemperaturen der reinen Komponenten liegen, entsprechen: der eine der α -Naphthylaminkonzentration von 24 Molprozent und der Temperatur von 14° und der andere der α -Naphthylaminkonzentration von 67 Molprozent und der Temperatur von $25 \cdot 1^\circ$. Die Zusammen-

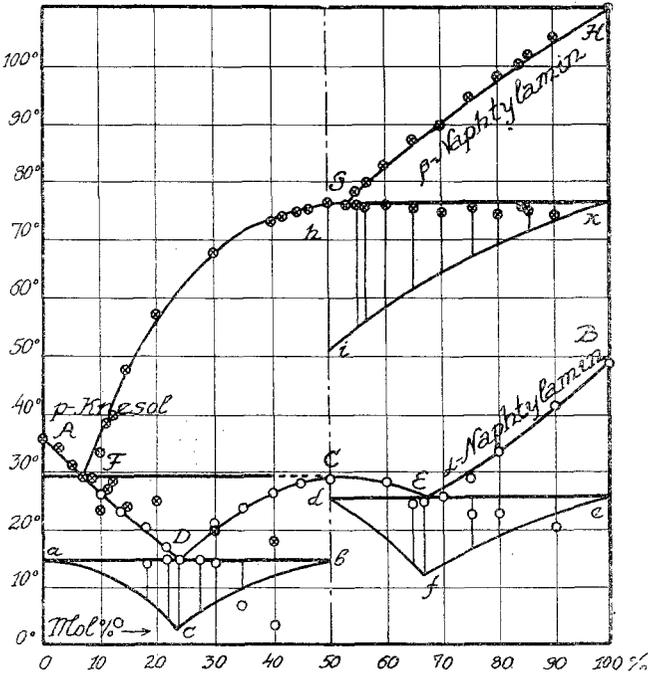


Fig. 3.

Zustandsdiagramme der binären Systeme p -Kresol— α -Naphthylamin und p -Kresol— β -Naphthylamin.

setzung beider eutektischen Mischungen wurde durch die Untersuchung der Krystallisationsdauer bei den eutektischen Temperaturen (Dreiecke abc und def) kontrolliert.

6. p -Kresol — β -Naphthylamin.¹

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tabelle 6 angeführt und graphisch in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 6.
 p -Kresol — β -Naphthylamin.

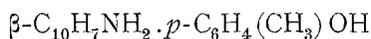
Molprozent β -Naphthylamin..	0	3	5	7	8
t_1	36	34	31.5	—	—
t_2	—	—	—	29.1	28.9

¹ Gemeinsam mit Herrn J. Rykovski.

(Zu Tabelle 6.)

Molprozent β -Naphthylamin..	10	11	12	15	20			
t_1	33·8	38·0	39·5	48·0	57·5			
t_2	23·7	26·6	28·2	23·3	23·5			
Molprozent β -Naphthylamin..	30	40	42	45	47			
t_1	67·0	74·0	74·1	74·3	75·0			
t_2	19·0	17·2	—	—	—			
Molprozent β -Naphthylamin..	50	53	55	57	60			
t_1	76·0	76	78	80	83			
t_3	—	—	76	76	76			
z	2·6	—	2·3	2·1	1·7			
Molprozent β -Naphthylamin..	65	70	75	80	84	85	90	100
t_1	86·5	90	94·5	98·5	100·7	102	105	110
t_3	75	74·5	75	74	75·5	74	74	—
z	1·5	1·2	0·8	0·7	—	0·5	—	—

Das Zustandsdiagramm besteht aus drei Ästen. Längs GH (53 bis 100 Molprozent β -Naphthylamin) scheiden sich β -Naphthylamin-krystalle aus. Bei der Temperatur des Übergangspunktes G (76°) setzen sich diese Krystalle mit der übriggebliebenen flüssigen Phase in β -Naphthylamin- p -kresolat um. Letztere Verbindung scheidet sich als primäres Strukturelement längs des Ästes FG (7 bis 53 Molprozent β -Naphthylamin) aus. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der bestimmten Verbindung wurde die Krystallisationsdauer der Mischungen bei der Temperatur des Übergangspunktes G untersucht. Die Versuche zeigten, daß das Maximum der Krystallisationsdauer einer Konzentration von 50 Molprozent α -Naphthylamin entspricht (Dreieck hik). Dieses deutet auf die Bildung einer bestimmten, äquimolar zusammengesetzten Verbindung zwischen β -Naphthylamin und p -Kresol hin, von der Zusammensetzung



und dem Schmelzpunkt 76° , die beim Schmelzen in ihre Komponenten dissoziiert. Der eutektische Punkt zwischen reinem p -Kresol und der bestimmten Verbindung liegt bei der Temperatur von 29° und der β -Naphthylaminkonzentration von 7 Molprozent.

7. o -Kresol — Diphenylamin.

8. p -Kresol — Diphenylamin.

Die Resultate der Untersuchungen dieser Systeme sind in Tabellen 7 und 8 angeführt und graphisch in Fig. 4 dargestellt.

Tabelle 7.

o-Kresol — Diphenylamin.

Molprozent Diphenylamin ...	0	10	15	20	25	30	35
t_1	30	21	18	14	—	12·8	16·8
t_2	—	—	7·0	8·0	7·8	—	7·0
z	—	—	1·2	1·5	2·7	—	1·5
Molprozent Diphenylamin ...	40	50	60	80	90	100	
t_1	19·5	28·0	35·2	44·0	50·0	53·5	
t_2	7·0	7·2	8·2	—	—	—	
z	0·9	0·6	—	—	—	—	

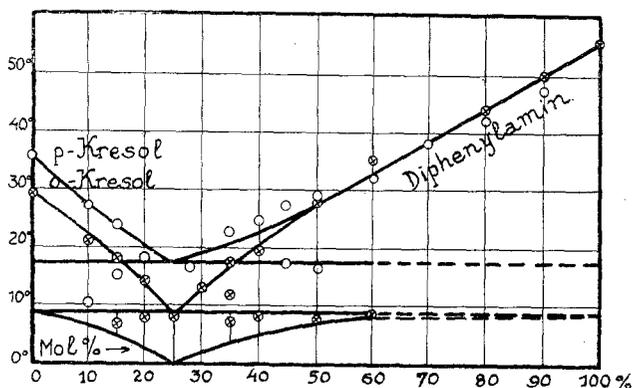


Fig. 4.

Zustandsdiagramme der binären Systeme *o*-Kresol—Diphenylamin und *p*-Kresol—Diphenylamin.

Tabelle 8.

p-Kresol — Diphenylamin.

Molprozent Diphenylamin ...	0	10	15	20	28	35	40
t_1	36	27	23·5	18·5	—	22·2	24·1
t_2	—	10	15·4	—	17·3	17·3	—
Molprozent Diphenylamin ...	45	50	60	70	80	90	100
t_1	27	29	32	38	43	47·5	53·5
t_2	17·3	17	—	—	—	—	—

Die basischen Eigenschaften des Diphenylamins sind zu schwach, um mit den Kresolen eine bestimmte Verbindung zu bilden. Das Zustandsdiagramm wird in beiden Systemen durch zwei Gerade dargestellt, die sich im eutektischen Punkt schneiden, der der Diphenylaminkonzentration von zirka 25 Molprozent und im System *o*-Kresol—Diphenylamin einer Temperatur von 8°, im System *p*-Kresol—Diphenylamin einer Temperatur von 17·3° entspricht. Die Lage des eutektischen Punktes wurde im System *o*-Kresol—Diphenylamin durch die Bestimmung der Krystallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur kontrolliert.

Auf diese Weise bildet das ortho- wie auch das para-Kresol mit Diphenylamin im kristallinen Zustand nur mechanische Mischungen.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate miteinander, wird es augenscheinlich, daß α -Naphthylamin mit allen drei isomeren Kresolen beständigere Verbindungen bildet als β -Naphthylamin. Alle Kresolate des α -Naphthylamins sind auf dem Diagramm durch offene Maxima dargestellt, während sich die Kresolate des β -Naphthylamins bei einer Temperatur, die höher ist als der Schmelzpunkt, zersetzen. Was das Diphenylamin betrifft, so gibt dieses weder mit *o*- noch mit *p*-Kresol bestimmte Verbindungen. Auf Grund dessen muß man Diphenylamin als die schwächste der drei untersuchten Basen anerkennen. Von den Naphthylaminen muß man dem α -Isomeren stärkere basische Eigenschaften als dem β -Isomeren zuschreiben.

Werden die molekularen Erniedrigungen der Krystallisations-temperatur von *o*-Kresol, die beim Lösen von α - und β -Naphthylamin und Diphenylamin bemerkt werden, untereinander verglichen, so zeigen sich dieselben als gleich für alle drei Substanzen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen im Intervall von reinem *o*-Kresol bis zu jedem eutektischen Punkt: bei der graphischen Darstellung fallen die entsprechenden Äste aller drei Diagramme zusammen. Ebenso sind die molekularen Erniedrigungen, die man bei der Lösung vom α - und β -Naphthylamin in den beiden übrigen Kresolen bemerkt, gleich (vgl. Fig. 2 und 3).

Zusammenfassung.

Die Zustandsdiagramme von acht binären Systemen, die einerseits aus *o*-, *m*- und *p*-Kresol, andererseits aus α - und β -Naphthylamin und Diphenylamin zusammengesetzt sind, wurden nach der Methode der thermischen Analyse untersucht. Die Versuche zeigen, daß das Diphenylamin mit den *o*- und *p*-Kresolen nur mechanische Mischungen gibt, und daß beide Naphthylamine mit allen isomeren Kresolen Monokresolate von der Zusammensetzung: eine Molekel Amin — eine Molekel Kresol bilden.

Zagreb, Chemisches Institut der Universität.
