

Das Gleichgewicht in binären Systemen, welche Phenylendiamine enthalten

Von

N. A. PUŠIN und M. DEŽEVIĆ

Aus dem Institut für physikalische- und Elektrochemie, Technische Fakultät der
Universität Beograd

Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 23. 5. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1933)

Es ist natürlich, daß man in einerseits aus isomeren Phenylendiaminen und andererseits aus einbasischen Säuren, wie Benzoesäure und Zimtsäure, zusammengesetzten Systemen das Entstehen von Verbindungen, welche nach dem Typus 1 Mol Diamin zu 2 Molen Säure gebildet sind, erwarten könnte. Diese Erwartungen wurden dagegen durch experimentelle Untersuchungen nicht vollkommen bestätigt. So haben z. B. PUŠIN und VILOVIĆ¹ bewiesen, daß p-Phenylendiamin mit Benzoesäure eine Verbindung, welche nach dem äquimolekularen Typus zusammengesetzt ist, bildet. Das haben später auch R. KREMANN² und Mitarbeiter, welche das Gleichgewicht zwischen allen drei isomeren Phenylendiaminen und einer ganzen Reihe von Säuren, wie Benzoe-, Salicyl-, Zimt-, Essig-, Propion-, Butter- und Bernsteinsäure, untersucht haben, bestätigt. In allen untersuchten Systemen haben die genannten Forscher nur die nach dem äquimolekularen Typus zusammengesetzten Verbindungen, sowie eine einzige nach dem Typus 1 Mol Diamin: 2 Molen Säure zusammengesetzte Verbindung, und zwar $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, gefunden.

Jedoch muß man bemerken, daß, wie es aus der weiteren Darlegung ersichtlich sein wird, die von den genannten Forschern gewonnenen Resultate nicht vollkommen richtig sind. Die Ursache der Unstimmigkeit liegt darin, daß die Autoren anscheinend nicht die vollständigen Abkühlungskurven einer jeden Mischung

¹ N. PUŠIN und F. VILOVIĆ, Ber. dtsh. chem. Ges., 58 (1925) 2864.

² R. KREMANN, G. WEBER und K. ZECHNER, Mh. Chem., 46 (1925) 195.

untersucht haben und demzufolge auch die endgültigen Kristallisationstemperaturen nicht beobachten konnten.

Außerdem muß man bemerken, daß alle Phenylendiamine beim Erwärmen leicht zerfallen. Deshalb ist es zum Erzielen genauer Resultate notwendig, für jede Mischung eine frische Probe beider Komponenten zu nehmen. Jedoch haben die Autoren, wie aus oben erwähneter Arbeit ersichtlich ist, mit einer und derselben Mischung 6—7 mal gearbeitet, indem sie dieser die entsprechenden Mengen der anderen Komponenten hinzufügten.

Da die Mischungen zur Unterkühlung neigen, so haben wir außer der Temperatur der primären und der eutektischen Kristallisation auch noch die eutektische und die endgültige Schmelztemperatur untersucht (Auftaupunkt und Schmelzpunkt). Auf diese Weise konnten wir die in den Tabellen 1—9 angeführten und in den Figuren 1—6 dargestellten Resultate bekommen.

In den Tabellen bedeutet:

- t_1 — die Temperatur der Ausscheidung der ersten Kristalle aus der Schmelze;
- t_2 — die Temperatur der eutektischen- t_3 bzw. t_4 der Übergangskristallisation;
- ϑ_1 — die Temperatur des Schmelzbeginns;
- ϑ_2 — die Temperatur des vollständigen Schmelzens der kristallisierten Mischung;
- z_2 — die Kristallisationsdauer bei der eutektischen — z_3 bzw. z_4 bei der Übergangstemperatur, ausgedrückt in Minuten, bezogen auf 1 g Mischung.

o-Phenylendiamin-Benzoesäure.

Nach KREMANN, WEBER und ZECHNER bildet das Phenylendiamin mit Benzoesäure eine Verbindung, welche aus 1 Mol Diamin und 2 Molen Säure zusammengesetzt ist. Das Diagramm, welches wir erhalten haben (Fig. 1), besteht nicht aus drei, sondern aus vier Ästen: 1. der Ast von 0 bis 27 Mol % Benzoesäure, 2. von 27 bis 40 Mol %; 3. von 40 bis 70 Mol % und 4. von 70 bis 100 Mol %.

Bei der Konzentration von 66,6 Mol % Benzoesäure ist auf dem Diagramm ein Maximum zu beobachten, welches dem o-Phenylendiamin-dibenzoat ($o\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$), einer Verbindung, welche bei 104° schmilzt und auf welche seinerzeit schon KREMANN hingewiesen hatte, entspricht.

o-Phenylendiamin-Benzoessäure.

Mol % Benzoessäure	0	10	15	20	27	30	35	40	42
t_1	102·5	95·7	91·5	88	84	85·5	88·3	91	92·5
t_2	—	80·5	84	84	84	84	81·5	83	81
t_3	—	—	—	—	—	—	—	—	91
z_2	—	0·5	1·0	1·4	2·5	1·6	0·8	0·3	0·2
Mol % Benzoessäure	45	48	50	52	55	57	60	63	
t_1	95	97	98	99	100·3	101	102·5	103·5	
t_3	91	91	90	90	90	89	—	—	
z_3	0·4	0·6	0·8	0·7	0·5	0·3	—	—	
Mol % Benzoessäure	65	66·6	68	70	73	80	90	100	
t_1	104	104·3	103·5	102	102	107·5	114·5	121	
t_2	—	—	—	—	—	100	99	—	
z_3	—	—	—	—	1·3	0·7	0·5	—	

Die primäre Ausscheidung dieser Kristalle findet aus allen flüssigen Mischungen im Intervall 40—70 Mol % Benzoessäure statt. Jedoch bemerkt man im Intervall 40—66·6 Mol %, bei Abkühlung dieser Kristalle, eine Haltezeit auf den Abkühlungskurven bei der Temperatur von 91·5°. Die Bestimmung der Zeitdauer der Übergangskristallisation ergab ein Maximum für die Mischung mit der Konzentration von 50 Mol % Benzoessäure (Dreieck *d e f*), woraus man schließen kann, daß die Komponenten außer dem Dibenzozat noch eine andere Verbindung — das Monobenzozat ($o\text{-C}_6\text{H}_4[\text{NH}_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) bilden, in welche die Kristalle des Dibenzozats beim Abkühlen bis zu der Übergangstemperatur von 91·5° übergehen. Die Kristalle des Monobenzozats scheiden sich aus den geschmolzenen Mischungen im Intervall 27—40 Mol % Benzoessäure aus.

Bei der Mischung mit der Konzentration von 42 Mol % Benzoessäure ist es gelungen nicht nur die Übergangskristallisation bei 91·5°, sondern auch die eutektische Kristallisation bei 84° (mit Unterkühlung bis 81°) zu beobachten. Bei dieser Temperatur kristallisieren die eutektischen Mischungen, welche das Mono-

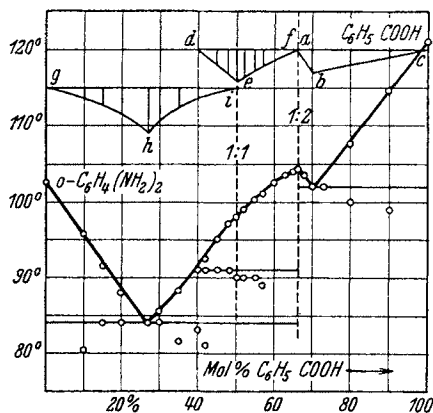


Fig. 1. Schmelzdiagramm des binären Systems o-Phenylendiamin-Benzoessäure.

benzoat mit reinem o-Phenyldiamin bildet. Der eutektische Punkt selbst liegt bei der Konzentration von 27 Mol% Benzoesäure. Dem anderen eutektischen Punkte zwischen Dibenzoat und Benzoesäure entsprechen die Koordinaten: 70 Mol% Benzoesäure und 102°. Die relative Kristallisationsdauer bei den eutektischen Temperaturen ist durch die Dreiecke *abc* und *ghi* dargestellt.

m-Phenylendiamin—Benzoesäure.

Bei KREMANN, WEBER und ZECHNER besteht das Diagramm dieses Systems aus drei Ästen, wobei man auf dem mittleren ein, dem äquimolekularen Verhältnis der Komponenten entsprechendes Maximum beobachtet. Unser Diagramm (Fig. 2) besteht aus vier Ästen, wobei auf keinem der mittleren Äste ein Maximum beobachtet werden konnte.

		m-Phenylendiamin-Benzoesäure											
Mol% Benzoesäure		0	10	15	20	30	35	40	43	47	50	53	56
t_1		62'5	55	50	55	67'5	73	75	77	79'5	81'3	83	85
t_2		—	50	50	50	48	47	45	43	—	—	—	73
t_3		—	—	—	—	—	—	—	75	75	74'5	74	—
z_2		—	1'1	2'1	1'7	1'2	0'9	0'6	0'4	—	—	—	—
z_3		—	—	—	—	—	—	—	0'3	0'6	0'8	0'6	—
Mol% Benzoesäure		58	60	63	66'6	70	75	80	90	100			
t_1		86	92'5	96	98'5	101	104	107'2	114	121			
t_3		86	86	86	86	84	81	80	75	—			
z_4		—	0'6	0'8	1'0	0'6	0'4	0'3	—	—			

Der erste Ast erstreckt sich von reinem m-Phenylendiamin bis zum eutektischen Punkte, welcher bei der Konzentration von 15 Mol% Benzoesäure und 50° liegt.

Der zweite Ast erstreckt sich vom eutektischen Punkte bis zu dem Übergangspunkte, welcher bei der Konzentration von 40 Mol% Benzoesäure und 75° liegt. Um die Zusammensetzung der Verbindung, welche diesem Aste entspricht, festzustellen, wurde die Zeitdauer der Kristallisation bei der Übergangstemperatur von 75° bestimmt. Das Maximum der Zeitdauer zeigte sich bei der Konzentration von 50 Mol%, woraus hervorgeht, daß sich im Intervall 15—40 Mol% Benzoesäure Kristalle der äquimolekularen Verbindung, welche unter 75° beständig ist und oberhalb dieser Temperatur zerfällt, ausscheiden.

Der dritte Ast erstreckt sich von 40 Mol% bis zu dem Übergangspunkt, welchem die Koordinaten: 58 Mol% Benzoe-

säure und 86° entsprechen. Längs diesen Astes scheiden sich Kristalle der zweiten Verbindung aus. Um deren Zusammensetzung festzustellen, wurde die Kristallisationsdauer der Mischungen bei 86° untersucht. Das Maximum der Zeitdauer zeigte sich bei 66·6 Mol% Benzoesäure, was der Zusammensetzung 1 Mol m-Phenylendiamin zu 2 Molen Benzoesäure entspricht.

Der vierte Ast erstreckt sich von 58 Mol% bis zur reinen Benzoesäure.

Auf diese Weise bildet das m-Phenylendiamin, ähnlich dem Orthoisomeren mit Benzoesäure im Kristallzustand zwei Verbindungen: m-Phenylendiaminomonobenzoat ($m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) und m-Phenylendiaminodibenzoat ($m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$), welche beide beim Schmelzen zerfallen.

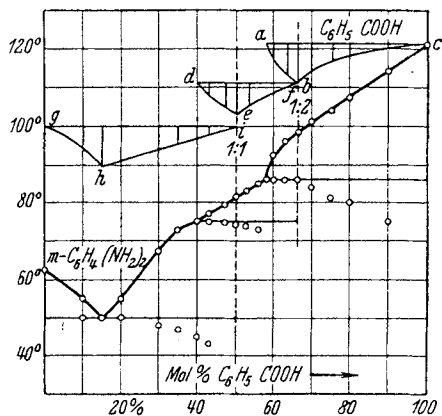


Fig. 2. Schmelzdiagramm des binären Systems m-Phenylendiamin-Benzoesäure.

o-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Zum Unterschied von dem Zustandsdiagramm von KREMANN und Mitarbeitern, bei welchen dieses aus drei Ästen mit einem Maximum am mittleren Ast besteht, ist unser Diagramm (Fig. 3) aus vier Ästen zusammengesetzt, wobei, wie auch bei dem vorhergehenden Diagramm, auf keinem der mittleren Äste ein Maximum zu beobachten ist.

o-Phenylendiamin-Zimtsäure

Mol % Zimtsäure	0	10	20	30	40	45	47		
t_1	102	96	87·5	93	96	97	97·5		
t_2	—	87·5	87·5	87·5	87·5	—	—		
z_2	—	0·8	1·7	1·1	0·4	—	—		
Mol % Zimtsäure	50	53	55	58	60	63	65		
t_1	98·5	99·5	100	101	101·5	102	102		
t_3	98·5	98·5	98	96·5	—	—	—		
z_3	1·7	1·2	0·9	—	0·5	—	—		
Mol % Zimtsäure	66·6	69	70	73	75	78	80	90	100
t_1	102·5	105	106	109	110	113·8	115	125	132
t_4	102·5	102·5	102	100	99	100	100·5	—	—
z_4	—	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	—	—

Der erste Ast erstreckt sich von reinem *o*-Phenylendiamin bis zum eutektischen Punkte, welcher bei der Konzentration von 20 Mol % Zimtsäure und $87'5^{\circ}$ liegt.

Der zweite Ast — vom eutektischen Punkte bis zum Übergangspunkte, welcher bei der Konzentration von 50 Mol % und $98'5^{\circ}$ liegt — weist auf das Bestehen einer äquimolekularen Verbindung des *o*-Phenylendiamins mit Zimtsäure hin. Die Zusammen-

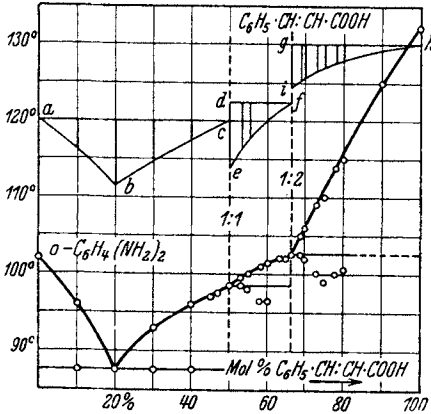


Fig. 3. Schmelzdiagramm des binären Systems *o*-Phenylendiamin-Zimtsäure.

setzung dieser Verbindung wurde auch durch die Bestimmung der Kristallisationsdauer bei der Übergangstemperatur von $98'5^{\circ}$ (Dreieck *def*) bestätigt.

Der dritte Ast erstreckt sich von 50 Mol % bis zum anderen Übergangspunkte, welcher bei der Konzentration von 66'6 Mol % Zimtsäure und $102'5^{\circ}$ liegt.

Entlang dieses Astes scheiden sich Kristalle der Verbindung, welche aus

1 Mol *o*-Phenylendiamin und 2 Molen Zimtsäure zusammengesetzt ist, aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist ebenfalls durch die Untersuchung der Kristallisationsdauer bei der Übergangstemperatur von $102'5^{\circ}$ (Dreieck *ghi*) bestätigt worden.

Der vierte Ast erstreckt sich von 66'6 Mol % bis zur reinen Zimtsäure.

Unseren Untersuchungen gemäß bildet das *o*-Phenylendiamin mit Zimtsäure im Kristallzustand zwei Verbindungen:

1. *o*-Phenylendiamino-monocinnamylat, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$
2. *o*-Phenylendiamino-dicinnamylat, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$.

m-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Nach KREMANN, WEBER und ZECHNER besteht das Zustandsdiagramm dieses Systems aus zwei sich im eutektischen Punkte schneidenden Ästen. Dies würde bedeuten, daß *m*-Phenylendiamin mit Zimtsäure im Kristallzustand keine Verbindung bildet.

m-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Mol % Zimtsäure	0	10	20	25	30	33.3	35	38	40
t_1	62	55	49	46	53.5	55	55.5	56.5	57
t_2	—	45	45	46	42	42.5	40	44	—
z_2	—	0.6	1.6	2.2	1.4	—	1.0	—	—
Mol % Zimtsäure	45	47	50	53	55	58	60	63	65
t_1	72	79	82.5	88	91	95.5	98	100	104
t_3	58	57.5	56	53	55	51	56	51.5	61
z_3	0.6	1.0	1.3	1.2	—	1.0	0.8	0.7	—
Mol % Zimtsäure		66.6	70	73	80	90	100		
t_1		105	107	110	118	125	132		

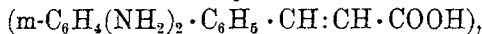
Das Diagramm, welches wir bekommen haben (Fig. 4), besteht aus drei Ästen:

1. Vom reinen m-Phenylendiamin bis zum eutektischen Punkte, bei der Temperatur von 46° und der Konzentration von 25 Mol % Zimtsäure.

2. Vom eutektischen Punkte bis zum Übergangspunkte bei der Konzentration 43 Mol % Zimtsäure und 58°. Die Bestimmung der relativen Kristallisationsdauer der Mischungen bei 58° ergab ein Maximum für die Mischung mit 50 Mol %. Daraus kann man schließen, daß sich im Intervall 25—43 Mol % Zimtsäure die äquimolekulare Verbindung der beiden Komponenten ausscheidet.

3. Der dritte Ast erstreckt sich vom Übergangspunkte bis zu reinem m-Phenylendiamin.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Komponenten im Kristallzustand bei Temperaturen unterhalb 58° die Verbindung m-Phenylendiamino-monocinnamylat



welche beim Schmelzen oberhalb 58° zerfällt, bilden.

p-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Dieses System vollständig zu ermitteln ist deshalb KREMANN und Mitarbeitern nicht gelungen, weil bei ihnen die Mischungen

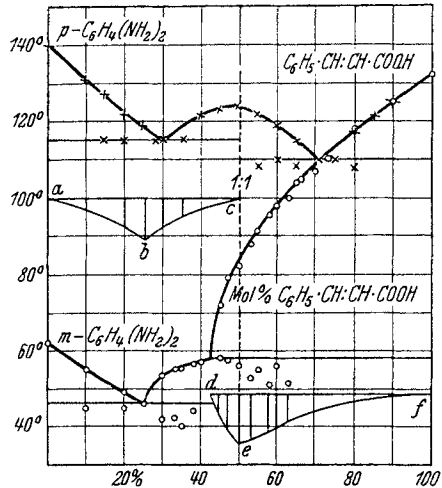
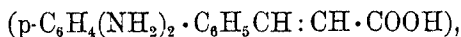


Fig. 4. Schmelzdiagramme binärer Systeme
 m-Phenylendiamin-Zimtsäure ooooo
 p-Phenylendiamin-Zimtsäure xxxxx

im Intervall 40—67 Gew. % Zimtsäure stark zerfielen. Deshalb konnten sie auch zu keinen bestimmten Schlüssen über die chemische Natur dieses Systems kommen.

Unser Diagramm dieses Systems (Fig. 4) ist sehr ähnlich dem Diagramm des Systems p-Phenylendiamin-Benzoesäure³. Es besteht aus drei Ästen. Der mittlere hat ein Maximum bei der Konzentration von 50 Mol % und ist von den seitlichen Ästen durch eutektische Punkte getrennt, welchen folgende Koordinaten entsprechen: a) 30 Mol % Zimtsäure und 115° und b) 71 Mol % Zimtsäure und 110°.

Der mittlere Ast weist auf die Bildung der äquimolekularen Verbindung p-Phenylendiamino-monocinnamylat



welches bei 124° schmilzt, hin.

p-Phenylendiamin-Zimtsäure.

Mol % Zimtsäure	0	10	15	20	25	28	30	35	40	45
t_1	140	131	127	122	119	—	115	—	122	123·5
t_2	—	—	115	115	114	115	115	115	—	—
z	—	—	0·8	1·1	1·8	—	1·7	1·0	—	—
Mol % Zimtsäure	50	55	60	65	71	75	80	85	90	100
t_1	124	122	119	115	110	110	117·5	121·5	125	132
t_2	—	108·5	110	108·5	—	—	108	—	—	—
z	—	—	0·3	0·4	0·7	0·6	0·4	—	—	—

o-Phenylendiamin-Salol.

m-Phenylendiamin-Salol.

o-Phenylendiamin-Thymol.

o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin.

Die sechs Systeme, welche weiter unten angeführt sind, kann man in zwei Gruppen einteilen. In die erste Gruppe gehören: o-Phenylendiamin-Salol (Fig. 5), m-Phenylendiamin-Salol (Fig. 5), o-Phenylendiamin-Thymol (Fig. 6) und o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin (Fig. 6).

o-Phenylendiamin-Salol.

Mol % Salol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
t_1	102	97	93	89	86	82	78	72	63	48	40	43
t_2	—	—	—	39	40	40	40	40	40	40	40	—
z	—	—	—	0·5	0·6	0·7	0·8	1·1	1·2	1·3	1·4	—

³ N. Pušin und F. VILović, loc. cit.

m-Phenylendiamin-Salol.

lol % Salol	0	15	20	40	60	75	80	85	90	95	100
t_1	63	57.5	55.5	48	41	36.2	35	36.2	37.5	40	43
t_2	—	—	35	34	35	—	35	—	—	—	—

o-Phenylendiamin-Thymol.

lol % Thymol	0	10	20	30	40	50	60	70	75	80	90	100
t_1	102	97	91.5	85.5	78.5	70	55	38	29.5	35.5	44.5	51
t_2	—	—	—	28.5	29	29	29.5	29.5	29.5	26	—	—
z	—	—	—	0.7	1.0	1.1	1.7	2.1	2.4	1.2	—	—

o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin.

lol % p-Phenylendiamin	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1	102	95	88.5	82	92	102	110.8	118	126	134	140
t_2	—	80	82	82	82	82	81	78	75	72	—
z	—	—	1.6	2.4	1.8	1.5	1.3	0.7	0.4	0.2	—

Das Zustandsdiagramm eines jeden dieser vier Systeme besteht aus zwei Ästen, welche sich im eutektischen Punkte schneiden. Diesem entsprechen folgende Koordinaten:

In dem System o-Phenylendiamin-Salol 95 Mol % Salol und 40°;

In dem System o-Phenylendiamin-Thymol 75 Mol % Thymol und 29.5°;

In dem System m-Phenylendiamin-Salol 80 Mol % Salol und 35.5°;

In dem System o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin 30 Mol % p-Phenylendiamin und 82°.

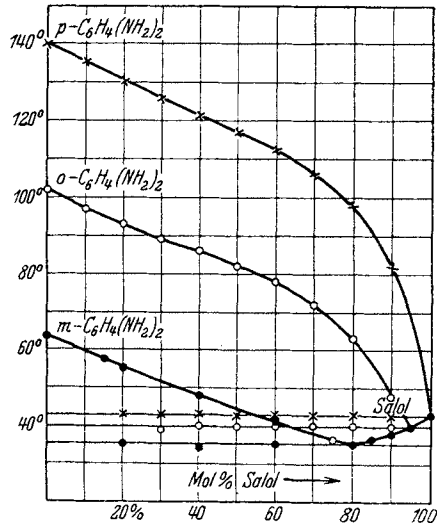


Fig. 5. Schmelzdiagramme binärer Systeme
o-Phenylendiamin-Salol ○○○○
m-Phenylendiamin-Salol ●●●●
p-Phenylendiamin-Salol ××××

p-Phenylendiamin-Salol.

p-Phenylendiamin-Menthol.

In die zweite Gruppe gehören die Systeme p-Phenylendiamin-Salol (Fig. 5) und p-Phenylendiamin-Menthol (Fig. 6).

p-Phenylendiamin-Salol.

lol % Salol	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ϑ_1	—	—	—	43	43	43	43	43	43	43	43	43
ϑ_2	140	137.8	135.5	130	125.5	121	117	112	106	98	82	43

		p-Phenylendiamin-Menthol.										
Mol % Menthol		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t_1		140	137.5	135	133	130.5	128.5	127	120	107	85.5	42
t_2		—	—	39	39	39	40	40	40	41	41	—
z		—	—	—	—	—	1.0	1.3	1.4	1.6	2.3	—

Das Zustandsdiagramm dieser Systeme besteht aus einem

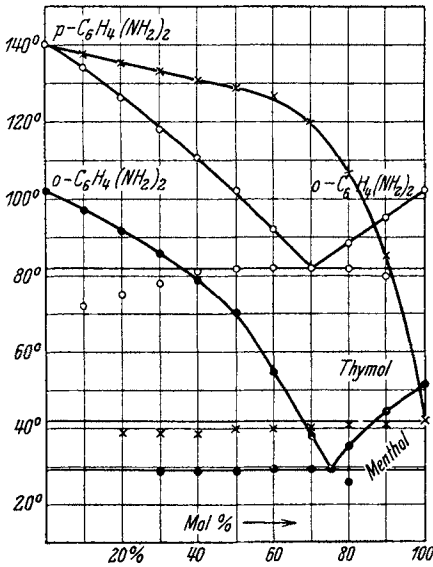


Fig. 6. Schmelzdiagramme binärer Systeme
 o-Phenylendiamin-Thymol ●●●●
 p-Phenylendiamin-Menthol ××××
 o-Phenylendiamin-p-Phenylendiamin ○○○○

vom p-Phenylendiamin zum Salol bzw. Menthol herabsteigendem Ast. Aus diesen Diagrammen geht hervor, daß sich das p-Phenylendiamin weder in Salol noch in Menthol in irgendwie merklichen Mengen löst. Es muß bemerkt werden, daß die Mischungen, welche Salol enthalten, besonders die Mischung von Salol mit p-Phenylendiamin, zu starker Unterkühlung neigen. Deshalb wurde das Gleichgewicht im letzten System ausschließlich durch Untersuchung der Temperatur des vollständigen Schmelzens der kristallisierten Mischung bestimmt.

Zusammenfassung.

Mittels der Methode der thermischen Analyse wurden die Zustandsdiagramme von elf binären Systemen, einerseits aus isomeren Phenylendiaminen und andererseits aus Benzoesäure, Zimtsäure, Salol, Thymol und Menthol zusammengesetzt, untersucht.

Es wurde bewiesen:

1. daß die beiden Säuren, Benzoesäure und Zimtsäure, mit jedem der isomeren Phenylendiamine Verbindungen äquimolekularer Zusammensetzung bilden. Dabei schmelzen die Verbindungen mit dem p-Isomeren ohne zu zerfallen und die Verbindungen mit dem o- und m-Isomeren unter Zerfall in die Komponenten.

2. Außer den äquimolekularen Verbindungen bildet Benzoe-

säure mit o- und m-Phenylendiamin und die Zimtsäure nur mit dem o-Isomeren Verbindungen, welche nach dem Typus: 1 Mol Diamin zu 2 Molen Säure zusammengesetzt sind. Von diesen drei Verbindungen schmilzt nur das o-Phenylendiamino-dibenzoat ohne zu zerfallen.

3. Salol bildet mit allen drei isomeren Phenylendiaminen, Thymol mit dem Ortho-, Menthol mit dem Paraisomeren, und o-Phenylendiamin mit p-Phenylendiamin im Kristallzustand nur Gemenge zweier Kristallarten.