

Über eine neue Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson.

Das Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Chlornitrobenzol

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1906.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit O. Rodinis unter anderem über die Lösungsgleichgewichte von *m*- und *p*-Chlornitrobenzol und Anilin berichtet.¹ Aus dem Verlauf der Löslichkeitslinien war ersichtlich, daß Anilin mit den genannten Chlornitrobenzolen zu keinerlei Verbindung zusammentritt. Das gleiche kann ich in vorliegender Mitteilung vom System *o*-Chlornitrobenzol-Anilin berichten. Die nach der bekannten, von mir öfter angegebenen Methode gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle auf p. 8 gegeben.

Die Vergleichung der Löslichkeitsverhältnisse sämtlicher drei isomerer Chlornitrobenzole in Anilin hat deshalb ein gewisses Interesse, weil hier ein neuer Fall einer Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson vorlag, worauf mich Herr Bakhuiz-Roozeboom brieflich aufmerksam zu machen die Liebenswürdigkeit hatte.

Carnelley und Thomson stellten aus der Literatur und eigenen Versuchen die Angaben über Löslichkeit isomerer

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 125 (1906).

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Chlornitrobenzol.

Menge Anilin: 7·28 g.

Zusatz von <i>o</i> -Chlornitro- benzol	Gewichtsprocente <i>o</i> -Chlornitro- benzol	Molekülprocente <i>o</i> -Chlornitro- benzol	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	— 5·5
0·57	7·3	4·4	— 7·8
1·33	15·5	9·7	—11·0
2·12	22·6	14·7	—13·5
3·06	29·6	19·9	—17·0
4·05	35·7	24·7	—17·0
5·32	42·2	30·1	—12·0
6·37	46·7	34·1	— 7·0
7·72	51·5	38·5	— 3·0
10·16	58·3	45·2	+ 2·0
12·60	63·4	50·6	+ 6·0
15·50	68·1	55·8	+ 9·0
17·88	71·1	59·3	+12·0

Menge *o*-Chlornitrobenzol: 6·52 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprocente <i>o</i> -Chlornitro- benzol	Molekülprocente <i>o</i> -Chlornitro- benzol	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	32·0
0·49	93·0	88·7	27·0
1·26	83·8	75·3	20·7
2·23	74·5	63·3	14·5
3·08	67·9	56·8	9·5
4·84	57·4	44·3	1·5

organischer Verbindungen in allerlei Lösungsmitteln, meist bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und kamen dabei zur Regel:¹

»Für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe ist die Reihe der Löslichkeit dieselbe wie die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der leicht schmelzbare ist auch am löslichsten.«

Sie fanden diese Regel in 1755 von 1778 Fällen bewährt. Vergleicht man nun die Löslichkeitslinien der drei isomeren Chlornitrobenzole in Anilin, wie sie der Veranschaulichung halber in beistehendem Diagramm verzeichnet sind, so sieht man, daß die Löslichkeitslinien von *o*- und *m*-Chlornitrobenzol in ihrem ganzen Verlauf bis zum eutektischen Punkte der Regel von Carnelley und Thomson gehorchen.

Die Löslichkeitslinie von *p*-Chlornitrobenzol gehorcht dieser Regel jedoch nur bis zu einer Temperatur von -2.5° .

Oberhalb dieser Temperatur gilt also die Regel von Carnelley und Thomson.

Bei $+10^{\circ}$ z. B., welche Temperatur durch die Abszisse 1 im Diagramm ersichtlich gemacht ist, sind die Löslichkeiten *l* der drei Isomeren in Molekülprozenten:

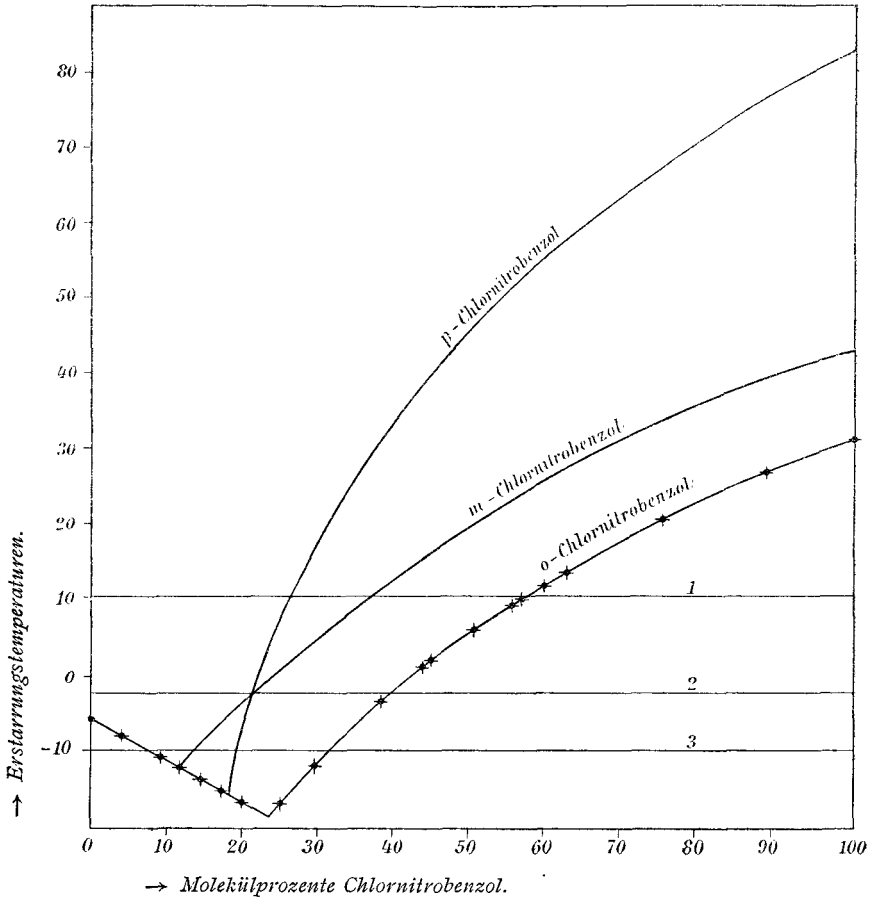
	Schmelzpunkt	Löslichkeit
<i>o</i> -Chlornitrobenzol	32.0°	57.0
<i>m</i> -Chlornitrobenzol	43.0°	36.5
<i>p</i> -Chlornitrobenzol	82.5°	27.0

Die Löslichkeit des Isomeren mit dem höchsten Schmelzpunkt ist am niedrigsten.

Bei -2.5° schneiden sich die Löslichkeitslinien der *p*- und *m*-Verbindung, d. h. die Löslichkeiten der beiden Isomeren werden bei dieser Temperatur gleich. Unterhalb dieser Temperatur, bei -10° z. B., wird die Löslichkeit von *p*-Chlornitrobenzol der höchstschmelzenden Verbindung größer als die des *m*-Chlornitrobenzols, des niedriger schmelzenden Isomeren, wie folgende Übersicht zeigt:

¹ Journ. Chem. Soc., 53, 782 (1888).

	Schmelzpunkt	Löslichkeit bei	
		-2·5	-10
<i>o</i> -Chlornitrobenzol	32·0°	39·0	31·0
<i>m</i> -Chlornitrobenzol	43·0°	21·5	14·0
<i>p</i> -Chlornitrobenzol	82·5°	21·5	18·5



Unterhalb $-2\cdot5^\circ$ gilt also für *m*-Chlornitrobenzol und *p*-Chlornitrobenzol die Regel von Carnelley und Thomson nicht.

Derartige Fälle, in denen die Regel von Carnelley und Thomson nur innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles

gültig ist, kurz, es zur Überschneidung der Löslichkeitslinien zweier Isomerer kommt, scheinen nicht vereinzelt zu sein.

Wie aus den in der Arbeit von mir und O. Rodinis mitgeteilten Diagrammen zu ersehen ist, findet ein analoger Fall bei den Systemen Anilin-*p*-Dinitrobenzol und Anilin und *o*-Dinitrobenzol statt. Oberhalb $+10^{\circ}$ gilt die Thomson-Carnelley'sche Regel; das *p*-Dinitrobenzol vom höheren Schmelzpunkt zeigt bis 10° geringere Löslichkeit in Anilin. Bei 10° wird die Löslichkeit der beiden Isomeren gleich und unterhalb 10° erscheint die Löslichkeit des niedriger schmelzenden *o*-Dinitrobenzols als die kleinere. Das *m*-Dinitrobenzol kann in diesem Falle nicht in den Bereich der Betrachtungen gezogen werden, da es entgegen dem Verhalten der anderen beiden Isomeren mit Anilin zu einer Verbindung, und zwar im äquimolekularen Verhältnis zusammentritt, also nicht zu jenen indifferenten Stoffen gehört, bei denen einfache Verhältnisse zu erwarten sind, eine Vorbedingung für die Gültigkeit der Regel von Thomson und Carnelley.
