

# Über die binären Lösungsgleichgewichte der drei isomeren Nitroaniline

von

**R. Kremann.**

Nach experimentellen Versuchen der Herren **J. Geba** und **F. Noss**.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit haben J. Tingle und F. Roelker<sup>1</sup> zu praktischen Zwecken Schmelzpunktsbestimmungen mit kleinen Mengen je zweier isomerer Nitroaniline ausgeführt.

Für die Systeme

*o*- und *m*-Nitroanilin

*p*- und *m*-Nitroanilin,

haben die Verfasser Schmelzdiagramme konstruiert, wie sie in Fig. 1, beziehungsweise 2 durch gestrichelte Linien verzeichnet sind. Die Verfasser schließen zwar, daß in beiden Fällen nur je ein eutektischer Punkt vorkommt, bei Betrachtung des Diagrammes *m*- und *o*-Nitroanilin (Fig. 1) jedoch sieht man, daß dasselbe nach Tingle und Roelker im Konzentrationsintervall von zirka 30 bis zirka 80% *o*-Nitroanilin ein nahezu gerades Stück der Schmelzlinien  $e_1 e_2$  aufweisen würde. Dieser Umstand würde aber darauf hinweisen, daß wir es mit einer Verbindung beider Stoffe zu tun hätten, die im Schmelzfluß praktisch vollständig dissoziiert wäre. Es wäre von besonderem Interesse gewesen, ein zweites Beispiel dieses Falles zu realisieren, da bislang nur ein einziger solcher Fall am System Naphthalin-*m*-Dinitrobenzol von mir aufgefunden worden war.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Journ. Am. Chem. Soc., 30, 822.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 1271 (1904).

Zu diesem Zwecke wurden für je 10 g von binären Mischungen verschiedener Zusammensetzungen der drei Systeme

*o*- und *m*-Nitroanilin,  
*p*- und *m*-Nitroanilin,  
*p*- und *o*-Nitroanilin

Zeitabkühlungskurven aufgenommen.

Die Resultate derselben sind in den Tabellen 1 bis 3 niedergelegt und in Fig. 1 bis 3 veranschaulicht. Die Verbindungs-

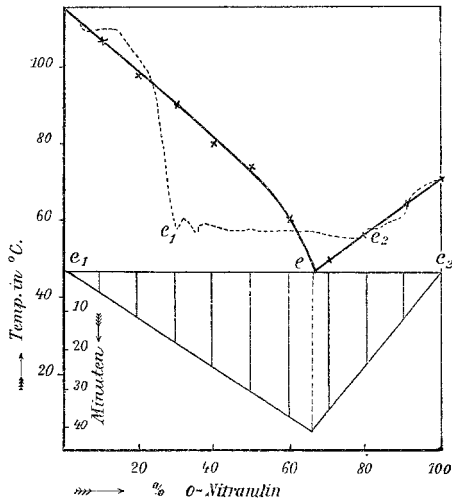


Fig. 1.

linien der Beginnpunkte der Krystallisation (Spalte 3 der Tabellen) gibt die Gleichgewichtskurven fest-flüssig. Die Haltpunkte der eutektischen Krystallisation (Spalte 4) liegen praktisch stets bei der gleichen Temperatur, ihre Verbindungslinie stellt in jedem der drei untersuchten Fälle nur je eine eutektische Horizontale  $e_1 e_2$  dar. In keinem der drei untersuchten Fälle haben wir es daher mit Anzeichen für die Existenz irgendeiner Verbindung oder der Bildung fester Lösungen zu tun. Das Maximum der Haltzeiten der eutektischen Krystallisation liegt stets, wie die Theorie es verlangt, beim Schnittpunkt der Schmelzlinien der beiden Komponenten des Systems. Der eutektische Punkt liegt also für das System

*o*- und *m*-Nitroanilin bei  $47^\circ$  und  $66\%$  *o*-Nitroanilin,

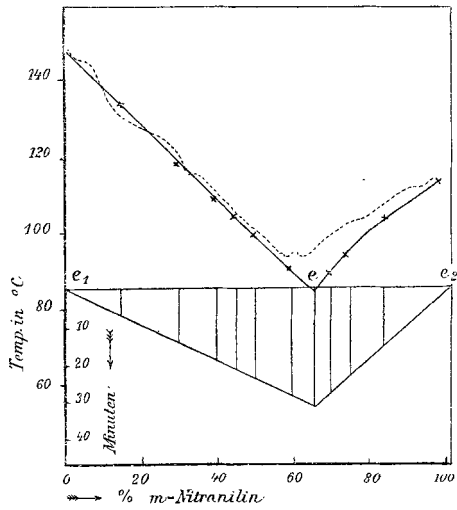


Fig. 2.

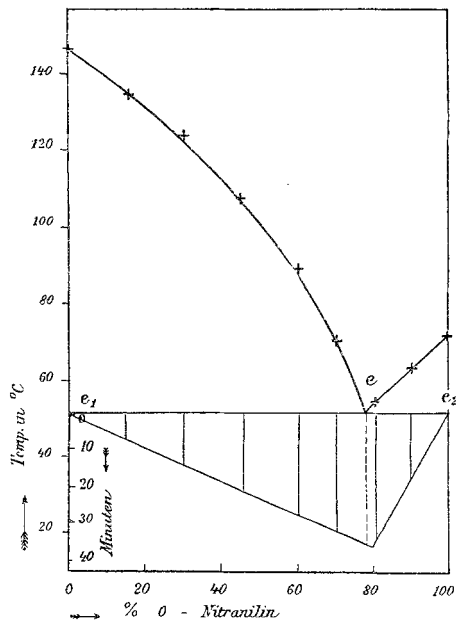


Fig. 3.

Tabelle 1.

Gleichgewicht zwischen *o*- und *m*-Nitroanilin.(Je 10 *g* Substanz.)

Gewicht (Molekülprozent)		Beginn der Krystalli- sation	Eutektischer Haltpunkt	Zeit desselben in Minuten
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>p</i> -Nitroanilin			
0	100	114°	—	—
10	90	105	46°	5
20	80	97	47·0	10
30	70	90	47·0	17
40	60	80	47·0	22
50	50	74	47·0	31
60	40	60	47·0	38
70	30·0	50	47·5	35
80·0	20·0	56·5	47	22
90·0	10·0	63	46	10
100·0	0·0	71	—	—

Tabelle 2.

Gleichgewicht zwischen *m*- und *p*-Nitroanilin.(Je 10 *g* Substanz.)

Gewicht (Molekülprozent)		Beginn der Krystalli- sation	Eutektischer Haltpunkt	Zeit desselben in Minuten
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>p</i> -Nitroanilin			
0	100	147	—	—
15	85	134	85	7
30	70	118	86	13
40	60	109	86	16
45	55	105	86	19
50	50	100	86	25
60	40	92	86	28
65	35	86·5	86·5	30
70	30	89	86·5	26
70	30	88·5	86·0	26
75	25	94	86·0	22
85	15	104	86	16
100	0	114	—	—

Tabelle 3.

Gleichgewicht zwischen *o*- und *p*-Nitroanilin.

(Je 10 g Substanz.)

Gewicht (Molekülprozent)		Beginn der Krystalli- sation	Eutektischer Haltpunkt	Zeit desselben in Minuten
<i>o</i> -Nitroanilin	<i>p</i> -Nitroanilin			
0·0	100·0	147°	—	—
15·0	85·0	134	52	8
30·0	70·0	124	52	15
45·0	55·0	108	52	22
60·0	40·0	89	52	26
70·0	30·0	70	52	32
80·0	20·0	55	52	35
90·0	10·0	64	53	20
100·0	0·0	71	—	—

für das System

*m*- und *p*-Nitroanilin bei 86° und 66% *m*-Nitroanilin,

für das System

*o*- und *p*-Nitroanilin bei 52° und 78% *o*-Nitroanilin.

Die Unregelmäßigkeiten, die die Schmelzkurven zeigen, die aus den Daten von Tingle und Roelker konstruiert sind, sind eben darauf zurückzuführen, daß genannte Autoren nur mit kleinen Mengen arbeiteten und die »Schmelzpunkte« nach der in der organischen Chemie üblichen Praxis bestimmten. Dieselben zeigen neuerdings, daß es bei dieser Art von Schmelzpunktsbestimmung, vor allem wenn Gemenge vorliegen, sehr schwer ist, wirkliche Gleichgewichtspunkte zu realisieren.