

Gebietes allgemein analog ihrem einfachsten Vertreter verhalten und so zur Bildung einer grossen Reihe aromatischer Sulfone Veranlassung geben; mit den Sulfinsäuren der Fettreihe sind Versuche im Gange.

Ich bin bei diesen Versuchen von Hrn. Dr. G. Darier unterstützt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

491. Br. Pawlewski: Zur Theorie der Lösungen.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Jahre 1883¹⁾ lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf die Arbeit von F. M. Raoult und auf Grund dieser Arbeit, wie auch auf Grund des Blagden'schen Gesetzes, begann ich die Untersuchungen über die Schmelztemperaturen von Mischungen organischer Körper. Diese Untersuchungen führte ich mit Unterbrechungen aus und veröffentlichte einen Theil derselben in den »Berichten der Krakauer Akademie der Wissenschaften. 1893«.

Meine oben angeführte Arbeit, ziemlich genau in den »Beiblättern zu Wiedemann's Annalen« 17, 1016—1017 referirt, ist nur eine Erweiterung der Ansichten von Blagden und Raoult und die Bestätigung dieser Ansichten an einer Gruppe anderer Körper. Zu meinen Resultaten gelangte ich beinahe vor zehn Jahren. Es können mich deshalb nicht die Vorwürfe treffen, welche W. Ostwald²⁾ und M. Roloff³⁾ aus Anlass dieser Arbeit, oder besser gesagt, aus Anlass des angeführten Referates erhoben haben, und umsoweniger, als meine Erklärung der beobachteten Thatsachen eine ganz andere ist, wie die Ostwald'sche Interpretation, und die Thatsachen, mit welchen sich meine Arbeit hauptsächlich befasst, Ostwald gar nicht auseinandersetzt; endlich sind die Vorwürfe, welche Roloff macht, in meiner Originalabhandlung ausdrücklich und vielfach von mir selbst hervorgehoben. Uebrigens ist die Thatsache, dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungen verschiedene Schmelztemperatureniedrigungen giebt, ziemlich allgemein bekannt, so dass sie eigentlich keine Verwunderung hervorrufen soll.

In meiner Arbeit habe ich gezeigt: 1. dass die Schmelztemperaturen von Mischungen in der Annäherung dem Blagden'schen Gesetz unterliegen, ein System von zwei Geraden⁴⁾ und einem Kreuzpunkt für die eutektische Mischung geben; 2. dass der Kreuzpunkt der Geraden so niedrig gelegen sein kann, dass die Mischung zweier

¹⁾ Kosmos 1883, S. 33. ²⁾ Z. phys. Chem. 12, 798. ³⁾ Ibid. 17, 332.

⁴⁾ Ich sage Geraden, da bei Annahme von einem Curvensystem alle Gesetze aufhören und Untersuchungen kein Ziel haben.

fester Körper sich uns bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, wie auch unter 0°, als Flüssigkeit darstellen kann; 3. für eine eutektische Mischung oder den Kreuzpunkt der Geraden nahm ich die Abhängigkeit

$$\Delta p' = \Delta' p$$

wo Δ , Δ' die molekularen Schmelzpunkterniedrigungen der Körper A und B und p und p' die Procente der Moleküle in der Mischung der Körper darstellen.

Meine weiteren Untersuchungen ergeben, dass bei der Mischung von organischen Körper meistens ein System von Geraden vorkommt und dass sich in einigen Fällen die Abhängigkeit $\Delta p' = \Delta' p$ bewahrheitet, in anderen aber nicht. In dieser Hinsicht sind noch weitere Untersuchungen nöthig.

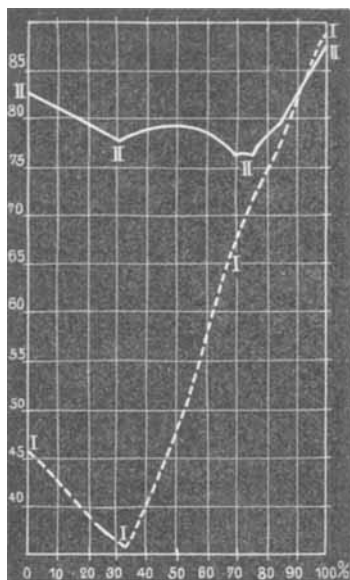
Bei meinen Untersuchungen stiess ich bis jetzt nur auf eine Unregelmässigkeit, auf welche ich eben die Aufmerksamkeit lenken will. Während die Mischungen I von *p*-Dibrombenzol mit *m*-Chlornitrobenzol sich normal verhalten, gemäss dem Gesetze von Blagden, weichen die Mischungen II von *p*-Dibrombenzol mit *p*-Chlornitrobenzol vom System zweier Geraden ab. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle und graphisch auf der Zeichnung dargestellt:

Tabelle.

Nummer	I			Nummer	II		
	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl.NO ₂ pCt.	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br ₂ pCt.	T ₀		<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl.NO ₂ pCt.	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Br ₂ pCt.	T ₀
1	100.00 ¹⁾	0	45.5 ²⁾	1	100 ¹⁾	0	82.4 °)
2	95.01	4.99	44.7	2	95	5	81.45
3	90.04	9.96	42.8	3	90	10	80.55
4	85.03	14.97	41.7	4	85	15	79.8
5	80.37	19.63	39.5	5	80	20	78.7
6	75.07	24.93	37.5	6	75	25	77.9
7	70.12	29.88	36.7	7	70	30	77.1
8	67.01	32.99	35.7				
9	65.22	34.78	36.5	8	65	35	77.6
10	59.99	40.01	40.8	9	60	40	78.02
11	55.00	45.00	43.6	10	55	45	78.16
12	50.14	49.86	47.9	11	50	50	78.20
13	45.58	54.42	52.5	12	45	55	77.8
14	40.95	59.05	56.8	13	40	60	77.38
15	35.22	64.78	61.9	14	35	65	76.5
16	30.04	69.96	66.7	15	30	70	75.4
17	25.35	74.65	69.1	16	25	75	75.25
18	20.94	79.06	72.2	17	20	80	77.15
19	15.16	84.84	76.7	18	15	85	78.5
20	9.11	90.89	81.8	19	10	90	81.43
21	5.00	95.00	84.7	20	5	95	83.9
22	0	100.00	88.3	21	0	100	86.40 ²⁾

1) Gew. Procente.

2) Thermometer anders gestellt.



Wie aus obiger Tabelle und der graphischen Darstellung zu ersehen ist, weisen die Mischungen I einen normalen Verlauf der Geraden auf und bei der Zusammensetzung:

24.7 pCt. Mol. = 32.99 Gew.-Proc.
 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$
 75.3 » » = 67.01 Gew.-Proc.
 $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\cdot\text{NO}_2$

geben sie eine eutektische Mischung mit dem Schmelzpunkt 35.7° .

Im Gegenteil zeigen die Mischungen II nur zu Anfang einen mehr oder weniger normalen Verlauf der Schmelztemperaturen, weiter treten Unregelmäßigkeiten auf. Anstatt der erwarteten Erniedrigung der Schmelztemperaturen kann man eine Erhöhung derselben beobachten. Diese Unregelmäßigkeit tritt in drei Punkten

auf, nämlich bei der Zusammensetzung der Mischungen:

1. $\left\{ \begin{array}{l} 78.7 \text{ pCt. Mol. -- } 70 \text{ Gew.-Proc. } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NO}_2 \\ 21.7 \text{ » » } = 30 \text{ » » } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 \end{array} \right\} T = 77.1^\circ$
2. $\left\{ \begin{array}{l} 54.9 \text{ » » } = 45 \text{ » » } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NO}_2 \\ 45.1 \text{ » » } = 55 \text{ » » } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 \end{array} \right\} T = 77.8^\circ$
3. $\left\{ \begin{array}{l} 32.3 \text{ » » } = 25 \text{ » » } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{NO}_2 \\ 67.7 \text{ » » } = 75 \text{ » » } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 \end{array} \right\} T = 75.25^\circ$

Diese Unregelmäßigkeiten kann ich bis jetzt nicht erklären; ich hebe hier nur hervor, dass die Untersuchung der Mischungen II sowohl auf kryoskopischem Wege, als auch durch gewöhnliche Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt wurden, wobei nicht nur ich, sondern auch die HHrn. Kazimierz Nowomiejski und Ludwik Bruner zu vollkommen übereinstimmenden Resultaten vor mehr als drei Jahren gelangt sind.

Lemberg, November 1897.

Chemisch-technisches Laboratorium der k. k. Techn. Hochschule.