

Zusammenfassend wäre zu sagen,

1) daß nicht die strukturelle Ähnlichkeit<sup>18)</sup>, sondern die ähnliche Form der Raumerfüllung der Moleküle das eigentlich Entscheidende für das Auftreten von Isomorphie bei organischen Verbindungen ist.

2) Dabei scheint im Gegensatz zu anderen Raumtypen bei Molekülen mit annähernd kugeligem Raumerfüllung diese für das Zustandekommen von festen Lösungen, bzw. Isomorphie so ausschlaggebend zu sein, daß auch das Anfügen von Methylgruppen oder Ringen die Isomorphie nicht verhindern kann, sofern die Raumform des Moleküls dabei fast dieselbe bleibt. Daraus geht hervor, daß zumindest bei Molekülen mit gleich stark betonter Raumausdehnung die Form, weniger aber die Größe der Raumbeanspruchung, für die Bildung fester Lösungen das Entscheidende ist.

#### 247. Josef Pirsch: Das gesetzmäßige Verhalten der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei Lösungsmittel-Gemischen aus isomorphen organischen Verbindungen.

[Aus d. Pharmaceut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 30. April 1936.)

W. Nernst<sup>1)</sup> hat bei Lösungsmittel-Gemischen für die molare Siedepunkts-Erhöhung die Beziehung aufgestellt:  $1/E = -1/E_1 \times a/100 + 1/E_2 \times (100-a)/100$ , wonach der reziproke Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung für ein Lösungsmittel-Gemisch gleich ist der Summe der Produkte aus dem reziproken Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung und den Molarprozenten für die einzelnen Lösungsmittel-Komponenten. Doch muß dabei die Vorbedingung der Unabhängigkeit der Dampfzusammensetzung von Art und Konzentration des Zusatzes gegeben sein, die aber nach den vorliegenden Untersuchungen von C. Drucker und Weissbach<sup>2)</sup> nicht besteht. Auch bei der kryoskopischen Methode ist es deshalb schwierig, Gesetzmäßigkeiten für die molaren Gefrierpunkts-Erniedrigungen bei Lösungsmittel-Gemischen zu beobachten, da meist der Fall gegeben ist, daß nur eine Komponente ausfriert. Auch das Verfahren, mit Hilfe eines „normalen“ Stoffes die Gefrierpunkts-Konstante empirisch zu bestimmen, führt nicht zu einem allgemein verwertbaren Ergebnis und ist, worauf bereits R. Abegg<sup>3)</sup> hinwies, theoretischen Bedenken ausgesetzt.

Denkbar einfach jedoch liegen die experimentellen Befunde, wenn die beiden Lösungsmittel-Komponenten isomorph miteinander mischbar sind. Unter dieser Voraussetzung konnte ich vor einiger Zeit<sup>4)</sup> an Hand mehrerer Beispiele den Erfahrungssatz aufstellen, daß die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung sehr genau aus der Größe der Molardepressionen und

<sup>18)</sup> Selbstverständlich kann große Übereinstimmung der Struktur auch ähnliche Raumform der Molekülausdehnung bewirken.

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **11**, 1 [1893].

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **117**, 209 [1925]; ferner M. Bain u. Kam, Journ. Amer. chem. Soc. **115**, 1332 [1919]; Blais u. Ladbury, Journ. chem. Soc. London **127**, 26 [1925].

<sup>3)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **15**, 256 [1894].

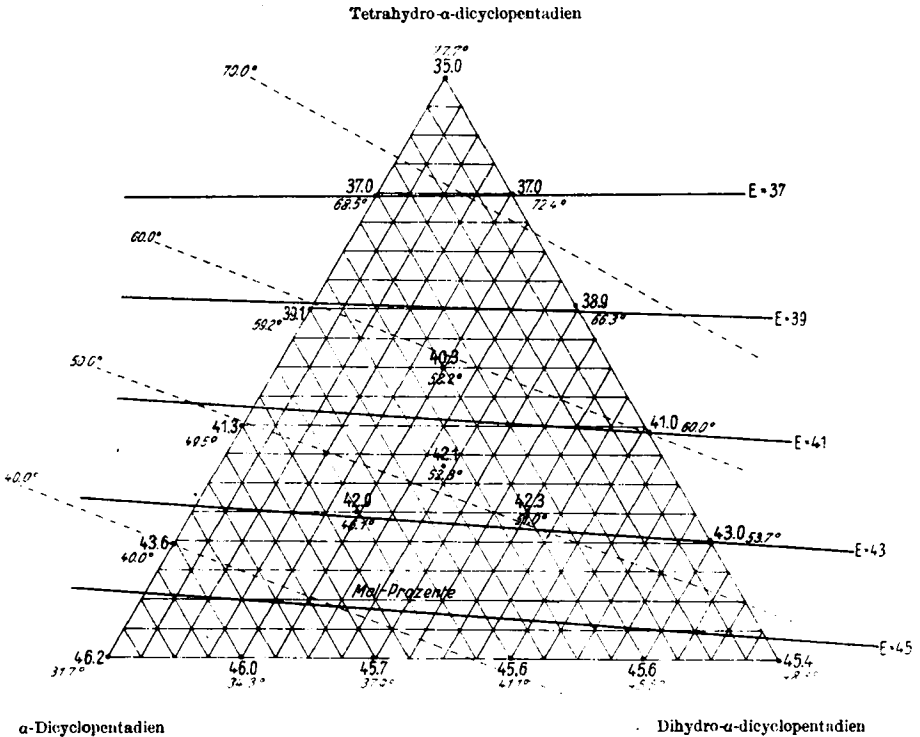
<sup>4)</sup> B. **66**, 349, 506, 815 [1933].

aus dem molar-prozentualen Mischungsverhältnis der beiden reinen Lösungsmittel-Komponenten nach der einfachen Mischungsregel zu errechnen ist. Die Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung habe ich durch Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung<sup>5)</sup> bei den Körperpaaren Bornylchlorid-Bornylbromid, Bornylchlorid—Iso-bornylchlorid, 2.5-Dichlor—camphan—2.5-Dibrom-camphan als Lösungsmittel feststellen können.

Wie ich in der vorhergehenden Mitteilung berichtet habe, fand ich bei der Frage der Beziehung zwischen Raumbau und Isomorphie organischer Verbindungen, daß isomorphe Stoffpaare mit additiven Schmelzpunkten gar nicht so selten sind. Bei der großen Auswahl solcher Beispiele war ich in der angenehmen Lage, an 3 weiteren Körperpaaren A—B, B—C, A—C dasselbe kryoskopische Verhalten festzustellen. Weiter konnte ich zeigen, daß bei dem ternären Lösungsmittel-Gemisch A—B—C das gesetzmäßige Verhalten der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung ebenso gilt. Verwendet wurden die Lösungsmittel  $\alpha$ -Dicyclopentadien (A), Dihydro- $\alpha$ -dicyclopentadien (B) und Tetrahydro- $\alpha$ -dicyclopentadien (C)<sup>6)</sup>. Zur Ermittlung der Konstanten der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei jeweils gegebenem molarem Mischungsverhältnis wurden immer dieselben, bisher sehr gut bewährten Testsubstanzen Azobenzol, Methyl- $\beta$ -naphthyläther und Acenaphthen herangezogen. Dabei betrug die Streuung bei der Bestimmung der Konstante E nicht mehr als 2%. Ohne die einzelnen Bestimmungsdaten wiederzugeben, seien nur die Mittelwerte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung E aufgezählt:

Mol.-Proz. A	Mol.-Proz. B	Mol.-Proz. C	Schmelzpunkt	E
100.0	0.0		31.7°	46.2
80.3	19.7		34.3°	46.0
60.6	39.4		37.9°	45.7
39.9	60.1		41.1°	45.6
20.2	79.8		45.5°	45.6
0.0	100.0		48.3°	45.4
100.0		0.0	31.7°	46.2
80.6		19.4	40.0°	43.6
60.2		39.8	49.5°	41.3
40.1		59.9	59.2°	39.1
20.4		79.6	68.5°	37.0
0.0		100.0	77.7°	35.0
	100.0	0.0	48.3°	45.4
	79.6	20.4	53.7°	43.0
	61.1	38.9	60.0°	41.0
	39.2	60.8	66.2°	38.9
	20.2	79.8	72.4°	37.0
	0.0	100.0	77.7°	35.0
50.3	25.0	24.7	46.1°	42.9
24.8	50.1	25.1	51.0°	42.3
25.0	25.4	49.6	58.2°	40.3
33.5	33.3	33.2	52.3°	42.1

<sup>5)</sup> B. 65, 862 [1932].<sup>6)</sup> B. 67, 101 [1934].



In der Dreiecks-Koordinate sind die Schmelzpunkte in Kursivschrift, die molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen in Blockschrift angegeben. Besonders deutlich kommt in der graphischen Darstellung sowohl die Additivität der Schmelzpunkte wie die der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen zum Ausdruck. Dabei verbinden die gestrichelten Geraden Punkte von gleicher Schmelzpunkts-Lage, die ausgezogenen Geraden verbinden die Punkte mit gleich hoher molarer Schmelzpunkts-Erniedrigung, Linien der „Isomolardepressionen“. Das hier besprochene Beispiel zeigt, daß auch bei ternären Lösungsmittel-Gemischen das Gesetz der Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung gewahrt bleibt.

Eigentlich maßgebend scheint bei den Lösungsmittel-Gemischen die Additivität der Schmelzwärmen der Komponenten bei jeweils gegebener Schmelzpunkts-Lage zu sein. Da aber im vorliegenden Beispiel die Schmelzpunkte der reinen Lösungsmittel-Komponenten nicht allzu weit auseinander liegen, ergibt die Additivität der Schmelzwärmen bei der Umrechnung in sehr großer Annäherung Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen. Die Abweichung ist hier so geringfügig, daß sie bei der Messung nicht zu beobachten ist. Erst bei sehr großen Schmelzpunkts-Unterschieden der Lösungsmittel-Komponenten kann das sonst additive Verhalten der Molardepressionen eine deutlich meßbare Abweichung zeigen. Dieser Fall soll später an geeigneten Beispielen besprochen werden.