

Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 11 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1904.)

Erster Teil.

I. Theoretische Einleitung.

Trägt man in einem Koordinatensystem als Abszissen die Molekülprocente eines wechselnden Gemenges zweier Stoffe *A* und *B*, als Ordinaten die Schmelztemperaturen dieser Gemenge auf, so werden, da Zusatz von Fremdstoffen die Schmelztemperatur reiner Stoffe herabsetzt, die Schmelztemperaturen der Gemenge sich in erster Annäherung durch zwei Geraden darstellen lassen, die von den Ordinaten der Schmelztemperaturen der reinen Stoffe *A* und *B* aus nach der Mitte hin abfallen werden. Der Schnittpunkt *e* dieser Geraden, in

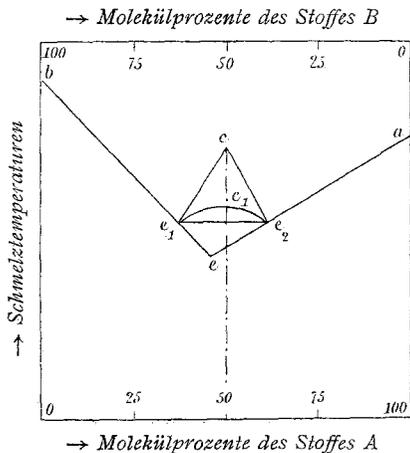


Fig. 1.

der vorstehenden Figur mit *ae* und *be* bezeichnet, stellt den sogenannten eutektischen Punkt dar, in welchem das Gemenge homogen erstarrt.

Die Richtung beider Geraden und damit die Lage des eutektischen Punktes kann in erster Annäherung nach einer von Van't Hoff gegebenen Formel berechnet werden.¹ Ersetzt man nämlich von 100 Molen des einen Stoffes *A* eine durch eine Molekel des Stoffes *B*, so geht der Schmelzpunkt von *A* bekanntlich um eine Größe abwärts, die durch die van't Hoff'sche Gleichung $\Delta = \frac{1}{100} \cdot \frac{2T^2}{\lambda}$ gegeben ist, worin *T* die absolute Schmelztemperatur und λ die molekulare Schmelzwärme des Stoffes *A* bedeutet.

In der gleichen Weise kann man natürlich die Schmelzpunktniedrigung von *B* durch *A* berechnen, wenn man für *T* und λ die entsprechenden Werte von *B* einsetzt.

Das Bild eines auf solche Weise erhaltenen Zustandsdiagramms binärer Lösungsgleichgewichte ändert sich jedoch, wenn die beiden Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammentreten. Dies tritt bei den sogenannten »additionellen Verbindungen« und vornehmlich den »Hydraten« ein. Verbinden sich, den einfachsten Fall vorausgesetzt, nur je eine Molekel von den beiden Stoffen miteinander, so wird in unserem Schmelzdiagramm, einem Gemenge von der Zusammensetzung von 50 Molprozenten, ein eigener, ausgezeichneter Schmelzpunkt *C* zukommen. Es ist dieser Schmelzpunkt also der einer Verbindung, die durch Zusammentreten von 50 Molekülen des Stoffes *A* und 50 Molekülen des Stoffes *B* zu 50 Molekülen eines neuen Stoffes entstanden ist, die wir weiterhin mit \widehat{AB} bezeichnen wollen.

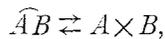
Die Theorie würde nun verlangen, daß durch Zusatz der Komponenten *A* oder *B*, die ja als fremde Stoffe wirken müssen, der Schmelzpunkt der Verbindung \widehat{AB} in gleicher Weise herabgesetzt würde, wie es eingangs für die reinen Stoffe *A* und *B* erörtert worden war.

Verschiedene Forscher hatten jedoch beobachtet, daß dies nicht der Fall ist. Das Maximum der Schmelzkurve wird nicht, wie in Fig. 1 dargestellt ist, durch e_1ce_2 , durch den scharfen Schnittpunkt zweier Geraden gegeben, sondern es erscheint

¹ Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., 1891, p. 1026 ff.

mehr oder weniger abgeflacht, so daß das Maximum der Schmelzkurve tiefer nach c_1 zu liegen kommt, etwa wie es $e_1 c_1 e_2$ andeutet.¹ Es bewirkt also Zusatz der einen Komponente A oder B zunächst nur eine minimale, in der Figur kaum ersichtliche Schmelzpunktserniedrigung, die erst bei größeren Zusätzen der als Fremdstoff wirkenden Komponente eine merkliche wird. Es läßt sich also die Schmelzpunktserniedrigung, die der Stoff \widehat{AB} durch Zusatz der einen Komponente erfährt, nicht mehr durch die van't Hoff'sche Formel ausdrücken.

Den Grund dieser Tatsache finden genannte Autoren darin, daß der betreffende reine Stoff \widehat{AB} in der Schmelze in seine Komponenten zerfallen ist. Es liegt in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Stoff \widehat{AB} und seinen Komponenten vor:



auf welches wir das Massenwirkungsgesetz anwenden können. Zusatz einer der Komponenten wirkt gleichgewichtsverschiebend und undissoziierte Verbindung bildet sich zurück, so daß nur ein Bruchteil des Zusatzes als schmelzpunktserniedrigender Fremdstoff wirken kann.

F. W. Küster wies gelegentlich der Besprechung der von ihm und mir untersuchten Hydrate der Salpetersäure auf der Naturforscherversammlung in Kassel auf den Zusammenhang zwischen dem Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve und dem Grade der Dissoziation der demselben entsprechenden Verbindung in der Schmelze hin.

In liebenswürdiger Weise überließ Herr Prof. F. W. Küster mir die weitere Bearbeitung des Themas, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danke.

Es ist leicht einzusehen, daß unter der Richtigkeit obiger Annahme mit steigender Dissoziation der Verbindung in der Schmelze sich das Maximum der Schmelzkurve immer mehr abflachen muß.

¹ Stortenbecker, Zeitschr. für phys. Chemie, 3, 11 und 10, 202; Roozeboom, l. c., 4, 31; Le Chatelier, l. c., 21, 557; Van't Hoff, Vorlesungen, 2. Aufl., 1901, I, p. 63.

Bei genügend starker Dissoziation ist schließlich der bislang allerdings noch nicht beobachtete Fall denkbar, daß der der Verbindung zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine die beiden eutektischen Punkte e_1 und e_2 verbindende Gerade gegeben ist.

Ich stellte es mir nun zur Aufgabe, aus dem Grade der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve den Grad der Dissoziation von Verbindungen, die unter innerem Zerfalle schmelzen, abzuleiten und diese Art der Bestimmung an einigen Beispielen zu zeigen.

Die den größeren Teil der unter innerem Zerfalle schmelzender Verbindungen ausmachenden Hydrate von Säuren und Salzen erwiesen sich als typische Beispiele deshalb weniger geeignet, weil die in solchen Fällen auftretende elektrolytische Dissoziation Komplikationen mit sich bringt. Ich wählte daher Stoffe aus, die nicht Wasser als eine Komponente enthalten. So erwies sich die bekannte Verbindung Phenol—Anilin als recht geeignetes Beispiel. Diese Verbindung war von Hübner¹ beschrieben worden und sie ist, wie die von Schreinemakers gegebene Gleichgewichtskurve von Gemengen von Phenol und Anilin² zeigt, in ihrer Schmelze in ihre Komponenten teilweise zerfallen.

Es seien nun an Hand dieses Beispiels die Überlegungen erörtert, die darauf führen, einen allgemeinen Schluß auf den Dissoziationsgrad einer solchen unter innerem Zerfalle schmelzenden Verbindung zu machen.

Wir machen zunächst die Annahme, daß die Verbindung Phenol—Anilin, die wir mit \widehat{AB} bezeichnen wollen, in ihrer Schmelze zu 10% in ihre Komponenten Anilin (A) und Phenol (B) gespalten, also 90% undissoziierte Verbindung vorhanden ist.

Wie eingangs erwähnt, liegt ein Gleichgewicht zwischen undissoziierten und den dissoziierten Bestandteilen vor. Es ist:

$$x_1 \cdot x_2 = k(100 - x_1),$$

¹ Lieb. Ann., 210, 342 (1881).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 29, 581 (1899).

worin x_1 die Konzentration der Komponente A , x_2 der Komponente B und $(100-x_1)$ oder natürlich auch $(100-x_2)$ die des undissoziierten Anteiles der Verbindung \overline{AB} bedeutet.

Da wir zunächst annehmen, die Verbindung sei zu 10% in ihre Komponenten gespalten, so ist $x_1 = x_2 = 10$ und $(100-x_1) = 90$. Es ergibt sich dann die Konstante dieses Gleichgewichtes bei der Schmelztemperatur zu $\frac{100}{90} = 1.11$.

Wir haben hier statt mit 100 Molen reinen Stoffes eigentlich nur mit 90 als Lösungsmittel wirkenden Molen zu tun, in denen 20 durch Dissoziation entstehende Mole schmelzpunktniedrigend wirken. Rechnen wir dies auf 100 Mole reinen Lösungsmittels um, so ist der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung um $\frac{20 \cdot 100}{110} \times \Delta^\circ = 18.18 \Delta^\circ$ niedriger, als er ihr zukäme, wenn sie nicht dissoziiert wäre, wobei Δ die aus der van't Hoff'schen Formel berechenbare Schmelzpunktserniedrigung beim Ersatze von 1 Mol in 100 Molen reinen Stoffes durch einen Fremdstoff bedeutet.

Um nicht durch weitläufigere Bemerkungen den Gang der Überlegungen zu durchkreuzen, wollen wir einstweilen annehmen, daß uns der Wert Δ der molekularen Schmelzpunktserniedrigung bekannt ist und über dessen Bestimmung erst im weiteren sprechen.

Setzen wir nun zu 100 Molen der Verbindung 6 Mole der einen Komponente, z. B. Anilin, so erhält man ein Gemenge von 94.34% Phenol—Anilin-Verbindung und 5.66% Anilin.

Zugleich tritt eine Depression des Schmelzpunktes ein, die jedoch nicht einer Änderung um 5.66 Mole entspricht, sondern ungleich kleiner ist, da ein Teil des Zusatzes dazu verwendet wird, um, dem Massenwirkungsgesetze gehorchend, undissoziierte Verbindung rückzubilden.

Es ist:

$$\underbrace{(x_1 + 6)}_A \underbrace{x_2}_B = 1.11 \underbrace{(100 - x_2)}_{\overline{AB}}$$

woraus sich ergibt:

$$x_2^2 + 7.111x_2 = 111.1$$

und

$$x_2 = 7.57.$$

Von der undissoziierten Verbindung sind dann $92 \cdot 43$ Mole, von Stoff *A* $13 \cdot 57$, von Stoff *B* $7 \cdot 57$ Mole vorhanden, also $21 \cdot 14$ schmelzpunktserniedrigende Mole auf $92 \cdot 43$ Mole nicht dissoziierter Verbindung. Rechnet man diese Werte auf 100 Gesamtmole um, so ergibt sich eine Schmelzpunktserniedrigung von $\frac{21 \cdot 14}{113 \cdot 57} \cdot 100 \cdot \Delta^\circ = 18 \cdot 61 \Delta^\circ$, die nur um weniges kleiner ist, als sie in der reinen Verbindung durch Schmelzen unter innerem Zerfalle bewirkt wird.

In der gleichen Weise kann man die Rechnung anstatt für Zusatz von 6 Molen für einen solchen von 12, 20, 35, 50 und mehr Molen durchführen und die auf solche Weise bewirkte Schmelzpunktserniedrigung berechnen.

Wir erhalten auf diese Weise der Reihe nach die Schmelzpunktserniedrigungen der reinen Verbindung, die durch das Schmelzen unter innerem Zerfalle bewirkt wird, und die Schmelzpunktserniedrigungen einer Reihe von Gemengen Phenol—Anilin-Verbindung und Anilin.

In der folgenden Tabelle I sind die Ergebnisse der Rechnungen mitgeteilt.

Für einen Dissoziationsgrad von 10% , der in der ersten Spalte unter $D = 10$ verzeichnet ist, und dem in der zweiten Spalte die Gleichgewichtskonstante k als $1 \cdot 111$ zur Seite steht, ist unter a die angenommene Anzahl a der zugesetzten Moleküle der einen Komponente zu 100 Moleküle Verbindung eingetragen. In der vierten Spalte x ist korrespondierend die Anzahl Mole der zweiten Komponente nach der Gleichgewichtsverschiebung angegeben. y bedeutet die Anzahl schmelzpunktserniedrigender Mole von 100 Gesamtmolen und δ die durch dieselben hervorgerufene Schmelzpunktsdepression unter der Annahme, daß, wie es bei der Verbindung Phenol—Anilin der Fall ist, pro Änderung um 1 Mol eine Schmelzpunktsänderung von $0 \cdot 278^\circ$ eintritt.

Trägt man nun die Zusammensetzung der durch Zusatz einer bestimmten Menge a der einen Komponente zur reinen Verbindung, deren Dissoziationsgrad zu bestimmen ist, als Abszissen eines Koordinatensystems auf, als entsprechende Ordinaten die aus dem Massenwirkungsgesetz und der zu

Tabelle I.

D	k	a	x	y	δ
5	0·2632	0	5·00	9·52	2·6
		2	4·14	9·68	2·7
		6	2·88	10·55	3·0
		12	1·86	13·81	3·8
		20	1·22	18·51	5·1
		35	0·73	26·87	7·5
10	1·1111	50	0·52	33·91	9·4
		0	10·00	18·18	5·0
		6	7·57	18·61	5·1
		12	5·87	20·14	5·6
		20	4·36	23·09	6·4
		35	2·83	29·51	8·2
15	2·647	50	2·11	35·65	9·9
		0	15·00	26·09	7·2
		2	14·11	26·03	7·2
		6	12·51	26·79	7·2
		12	10·51	26·96	7·5
		20	8·50	28·79	8·0
20	5·000	35	5·94	33·27	9·2
		50	4·47	38·15	10·6
		0	20·00	33·33	9·2
		6	17·53	32·23	9·2
		12	15·42	33·63	9·3
		20	13·10	35·03	9·6
25	8·333	35	10·00	37·94	10·5
		50	7·95	41·74	11·6
		0	25·00	40·00	11·1
		6	22·57	39·77	11·1
		12	20·45	39·92	11·1
		20	17·99	40·56	11·3
30	12·86	35	14·43	42·74	11·9
		50	11·87	45·55	12·7
		0	30·00	46·16	12·8
		6	27·65	45·88	12·7
		12	25·52	45·85	12·7
		20	23·04	46·21	12·8
35	18·85	35	19·17	47·59	13·2
		50	16·37	49·72	13·8
		0	35·00	51·85	14·4
		6	32·73	51·53	14·3
		12	30·64	51·30	14·3
		20	28·13	51·49	14·3
50	50·00	35	24·16	52·38	14·5
		50	20·98	53·59	14·9
		0	50·00	66·66	18·5
		6	48·05	66·30	18·4
		12	46·13	65·97	18·3
		20	43·90	65·48	18·2
		35	40·00	65·72	18·3
		50	36·00	66·03	18·3

0·278° angenommenen molekularen Gefrierpunktserniedrigung berechneten, in der Tabelle unter δ eingetragenen Schmelzpunktserniedrigung der reinen Verbindung und der Gemenge auf, und zählen wir die Schmelzpunktserniedrigung in Graden von

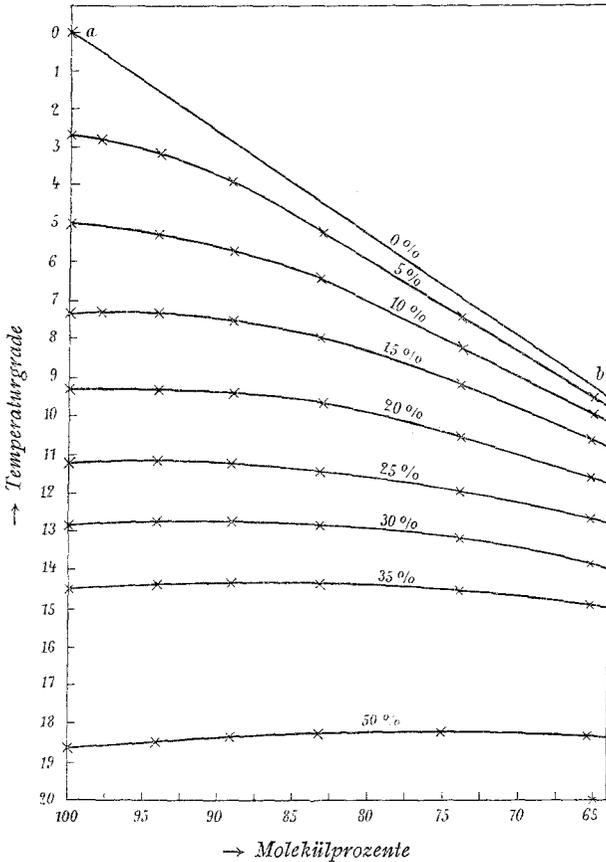


Fig. 2. Schmelzkurven dissoziierender Stoffe.

einem Punkte 0° aus, der der Verbindung zukäme, wenn sie undissoziiert schmelzen würde, also ihren theoretischen Schmelzpunkt vorstellt, so erhalten wir eine gegen die Abszissenachse schwach konkav gekrümmte Kurve, die die Schmelzkurve vorstellt, wenn die Verbindung zu 10% im Schmelzen dissoziiert wäre. Eine solche Kurve ist in Fig. 2 als mit 10% bezeichnet eingezeichnet.

In gleicher Weise kann man annehmen, die Verbindung sei zu 20% in ihre Komponenten gespalten und den gleichen Überlegungen folgend auch für diesen Dissoziationsgrad eine Schmelzkurve konstruieren. Sie ist in der Figur mit 20% bezeichnet. Die Gleichgewichtskonstante für diesen Zerfall berechnet sich nach:

$$20 \cdot 20 = k \cdot 80,$$

woraus $k = 5 \cdot 000$ folgt; die Gleichgewichtsverschiebung erfolgt dann nach

$$(x+a) \cdot x = k(100-x),$$

worin $(x+a)$ die Anzahl Mole Anilin, x die von Phenol und $(100-x)$ die Konzentration undissoziierter Verbindung bedeutet.

Dieselben Überlegungen kann man für eine Reihe verschiedener Dissoziationsgrade anstellen und erhält so die diesen entsprechenden Schmelzkurven.

Nun kann man aber auch experimentell eine Kurve durch Zusatz von Anilin zu 100 Molprozenten der Verbindung Phenol—Anilin bestimmen, die die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Änderung der Zusammensetzung eines Gemenges dieser beiden Stoffe vorstellt.

Ist diese Kurve im selben Maßstabe gezeichnet wie die früher theoretisch abgeleiteten, so kann man durch Vergleich sehen, mit welcher der theoretisch berechneten Kurven die experimentelle Kurve zur Deckung gebracht werden kann. Der Dissoziationsgrad, unter dessen Annahme erstere berechnet wurde, ist dann der der untersuchten Verbindung in der Schmelze.

In der Tabelle sind die Rechnungen für Dissoziationsgrade von 5, 10, 15, 20, 25, 35 und 50% durchgeführt und in der Fig. 1 die so berechneten Schmelzkurven eingezeichnet.

Für einen Dissoziationsgrad von 0% erhält man die Gerade ab , deren Neigung aus der van't Hoff'schen Formel berechnet wurde. In diesem Falle wirken die Komponenten in der gleichen normalen Weise schmelzpunkterniedrigend wie indifferente Stoffe, der van't Hoff'schen Formel gehorchend. Die Verbindung wäre in ihrer Schmelze nicht dissoziiert. Dieser

seltene Fall wurde von Stortenbecker an der Verbindung J—Cl beobachtet.¹

Wie wir sehen, flachen sich die Kurven mit steigendem Dissoziationsgrad immer mehr ab, von einem solchen von etwa 20% an überkompensiert die durch Gleichgewichtsverschiebung bewirkte Rückbildung der undissoziierten Verbindung die durch Zusatz der einen Komponente hervorgerufene Gefrierpunkterniedrigung; es tritt der für den ersten Moment paradox erscheinende Fall ein, daß Zusatz von Fremdstoffen den Schmelzpunkt eines reinen Stoffes erhöht, ohne daß wir es mit der Bildung isomorpher Mischungen² zu tun haben.

Bei einem Dissoziationsgrad von 50% ist dieser Anstieg ganz deutlich in der Zeichnung zu sehen. Praktisch sind derartige Fälle meines Wissens nach nicht realisiert, doch dürfte sie Beischaffung eines umfangreichen, genau durchforschten Tatsachenmaterials möglicherweise zeitigen.

Hat man nun durch Aufnahme eines binären Schmelzdiagramms die Existenz einer neuen dissoziierenden Verbindung aufgefunden, so kann man dasselbe zur Bestimmung des Dissoziationsgrades leicht in zwei Teile zerlegen. In denselben sind als Grenzordinaten nicht die Schmelztemperaturen von je 100 Molen der beiden Komponenten zu verwenden, sondern als deren eine die Schmelztemperatur von 100 Molen der Verbindung, als deren andere die Schmelztemperatur von 100 Molen einer der beiden Komponenten.

Durch Vergleich beziehungsweise Extrapolation der so experimentell bestimmten Schmelzkurve mit den auf oben angegebene Weise theoretisch berechneten Kurven kann man den Dissoziationsgrad der Verbindung innerhalb einer Fehlergrenze von 1% ermitteln.

Wie im experimentellen Teile gezeigt werden wird, ergab sich auf diesem Wege der Dissoziationsgrad der Verbindung Anilin—Phenol zu 20%, der der Verbindung Pikrinsäure—Phenol zu 27%.

¹ Stortenbecker, Zeitschr. für phys. Chemie, 10, 193 (1892).

² Küster F. W., Zeitschr. für phys. Chemie, 5, 601 (1890) und 8, 577 (1891).

Die Durchführung dieser Methode ist jedoch nur mit der Kenntnis des Wertes Δ der molekularen Schmelzpunkterniedrigung möglich, die wir einstweilen, um den Gang der Erörterungen nicht zu unterbrechen, vorausgesetzt hatten.

Nun sei der Weg erörtert, auf dem wir die Größe von Δ erfahren können. Ich ging hiebei von der Voraussetzung aus, daß Zusatz von indifferenten Stoffen, d. i. solchen, die sich an dem Gleichgewichte nicht beteiligen, den Dissoziationsgrad der Verbindung im Schmelzen weiter nicht beeinflussen würden und setzte behufs Ermittlung des Wertes von Δ derartige Stoffe zur reinen, unter teilweisem inneren Zerfalle schmelzenden Verbindung und bestimmte die auf diese Weise entstandene Schmelzpunktdepression. Einerseits wirken dann die durch teilweisen Zerfall der Verbindung in ihre Komponenten entstehenden Mole, anderseits die des zugesetzten indifferenten Stoffes schmelzpunkterniedrigend. Es liegt also hier derselbe Fall vor, als ob zu einem Stoffe, der im Schmelzen nicht dissoziiert, nacheinander Mole verschiedener Stoffe zugesetzt würden und man aus der Schmelzpunkterniedrigung durch den zweiten oder dritten Stoff in dem Gemenge der reinen Substanz und eines beziehungsweise zweier Zusätze die molekulare Schmelzpunkterniedrigung Δ berechnen wollte. Da es hier ja nur auf die Zahl der Mole und nicht auf deren Natur ankommt, müßten die Werte für Δ dieselben sein, ob sie aus dem Zusatze des ersten oder eines der andern Stoffe abgeleitet werden.

Dies gilt jedoch nur angenähert; mit höheren Konzentrationen nimmt der Wert für Δ allmählich zu, wie dies bereits von Abegg gelegentlich Untersuchungen, die auf einem ganz andern Gebiete lagen, beobachtet und durch Molekularattraktion erklärt wurde.¹

Gleichwohl müßte man jedoch durch Zusatz indifferenten Stoffe die molekulare Schmelzpunkterniedrigung der undissoziierten Verbindung mit einer für die Konstruktion der Kurven genügenden Genauigkeit erhalten, falls nicht, wie

¹ Abegg, Zeitschr. für phys. Chemie, 11, 257 (1893) und 15, 209 (1894).

beobachtet wurde, eine andere Komplikation einträte. Es ergab sich nämlich, daß verschiedene, und zwar stets am Gleichgewicht unbeteiligte Stoffe verschiedene molekulare Schmelzpunkterniedrigungen hervorrufen, ein Umstand, der der Größenunterschiede der Abweichungen halber keinesfalls in der verschiedenen Molekularattraktion der verschiedenen Stoffe seinen Grund haben kann.

Diese Abweichungen von der Forderung der Theorie sind dadurch zu erklären, daß die zugesetzten Stoffe überraschenderweise schon in ihren geringen Konzentrationen den Dissoziationsgrad der reinen Verbindung in ihrer Schmelze beeinflussen und je nach ihrer Natur mehr oder weniger erhöhen. Mit steigendem Zusatze dieser indifferenten Stoffe, die wir gewissermaßen als dissoziierendes Lösungsmittel¹ aufzufassen haben, entstehen durch einen weitergehenden Zerfall der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung stets eine größere Anzahl schmelzpunkterniedrigender Mole als der Menge des zugesetzten Stoffes entspricht. Und zwar wirken so viele Mole mehr schmelzpunkterniedrigend, die nicht in Rechnung gezogen werden, als dem Unterschiede des Dissoziationsgrades der reinen 100prozentigen Verbindung im Schmelzen und dem durch Zusatz von Fremdstoffen erhöhten Dissoziationsgrad entspricht.

Die Größe der Änderung des Dissoziationsgrades mit dem Zusatze der Fremdstoffe ist unbekannt und kann daher nicht in Rechnung gezogen werden. Sie kommt aber dadurch zum Ausdruck, daß verschiedene indifferente Stoffe zwar eine verschiedene, aber stets höhere Schmelzpunkterniedrigung geben, als dem Werte der Erniedrigung in der nicht dissoziierten Verbindung entspräche. Je größer die dissoziierende Kraft dieser Zusätze ist, desto stärker sind die Abweichungen und es scheint, daß diese mit der Größe der Dielektrizitätskonstante des zugesetzten Stoffes zunimmt. Um daher den Wert der molekularen Schmelzpunkterniedrigung zu ermitteln, muß man den von van't Hoff angegebenen Weg betreten und die molekulare

¹ Der Fall liegt ähnlich, wenn wir zu einer gesättigten Salzlösung Wasser zufügen. Es wird hiedurch der Dissoziationsgrad der Salzlösung erhöht.

Schmelzwärme λ der betreffenden Verbindung experimentell bestimmen und Δ daraus nach

$$\Delta = \frac{RT^2}{100\lambda}$$

berechnen. Die Annahme, die dabei gemacht werden mußte und der Wirklichkeit auch ziemlich nahe kommen dürfte, ist die, die Verbindung im festen kristallisierten Zustand als praktisch undissoziiert anzusehen. Für die als Beispiel gewählte Verbindung Phenol—Anilin ergab sich aus der Schmelzwärme für $\Delta = 0.278^\circ$. Mit der Kenntnis dieses Wertes, den wir einstweilen früher als bekannt angenommen hatten, kann man dann an die Bestimmung des Dissoziationsgrades in der erörterten Weise gehen.

Hat man es jedoch mit einer Verbindung zu tun, die sich aus 1 Mol der einen Komponente A und 2 Molen des Stoffes B zusammensetzt, von der also 1 Mol dementsprechend im Schmelzen in 3 Mole zerfällt, kann man dieselben Überlegungen anwenden wie in dem eben besprochenen Falle, wo wir es mit Verbindungen zu tun hatten, welche sich aus je 1 Mol ihrer Komponenten zusammensetzen. Die Gleichgewichtskonstante k des Zerfalles in die Komponenten ist dann nach der Gleichung

$$\frac{x \cdot x^2}{\underbrace{A} \quad \underbrace{B}} = k \frac{(100-x)}{\underbrace{AB}}$$

zu berechnen. Setzt man die Komponenten zu der reinen Verbindung, so wird die dem Massenwirkungsgesetze folgende Gleichgewichtsverschiebung nach zwei Gleichungen vor sich gehen, je nachdem man den Stoff A oder den Stoff B zusetzt.

Für Zusatz von a Molen von A gilt:

$$(x+a)x^2 = k \cdot (100-x),$$

setzt man a Mole von B zu, so gilt:

$$x(x^2+a) = k(100-x).$$

Durch Auflösung einer dieser Gleichungen für eine Reihe von k und a erfährt man auf gleiche Weise wie bei den in zwei

Mole zerfallenden Verbindungen die Zahl der undissoziierten, als Lösungsmittel und die als Fremdstoffe schmelzpunktniedrigend wirkenden Mole.

Kennt man den Wert der molekularen Schmelzpunktniedrigung, so sind die Daten zur Konstruktion von Schmelzkurven für verschiedene Dissoziationsgrade gegeben.

Durch Vergleich derselben mit der experimentell gefundenen Kurve läßt sich auch hier der Dissoziationsgrad der untersuchten Verbindung ermitteln. Als Beispiel für diesen Fall wählte ich die Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin, die sich aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und einem Molekül Anilin zusammensetzt, und ermittelte den Dissoziationsgrad derselben zu 15⁰/₁₀₀. Die hier dargelegten Erwägungen gelten für binäre Verbindungen der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Ganz allgemein kann man sagen:

Zerfällt eine Verbindung in ihrer Schmelze in n Moleküle der einen Komponente (A) und m Moleküle der andern (B), so ergibt sich die Gleichgewichtskonstante dieses Zerfalles nach

$$x^{n+m} = k(100-x).$$

Die Gleichgewichtsverschiebung durch a Molen der Komponente A geht nach

$$(x^n + a)x^m = k(100-x),$$

beim Zusatze der Komponente B nach

$$x^n(x^m + a) = k(100-x)$$

vor sich.

Diese Gleichungen geben in ganz analoger Weise bei der Auflösung nach x die Zahl der schmelzpunktniedrigenden Mole und die Menge undissoziierter Verbindung.

So ließe sich der Dissoziationsgrad von binären additiven Verbindungen, die sich aus 4, 5, 6 und mehr Molekülen zusammensetzen, ermitteln. Doch bietet bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen die Auflösung der sich hiebei ergebenden Gleichungen wesentliche rechnerische Schwierigkeiten.

II. Experimenteller Teil.

1. Verlauf der Schmelzkurven beim Zusatze von Molen verschiedener Stoffe zu einem reinen Stoffe.

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, wäre es am einfachsten, die molekulare Schmelzpunktsdepression von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen durch Zusatz von indifferenten, an dem durch die Dissoziation bedingten Gleichgewichte sich nicht beteiligenden Stoffen zu ermitteln. Eine im Schmelzen dissoziierende Verbindung ist aufzufassen als ein Stoff, dessen Schmelzpunkt — nennen wir ihn »theoretischen Schmelzpunkt« — bereits durch Zusatz einiger fremder Mole der Komponenten, in die er sich spaltet, erniedrigt wurde. Die Größe dieser Erniedrigung kennt man natürlich nicht, sie läßt sich aber aus der durch Zusatz eines indifferenten Stoffes hervorgerufenen Schmelzpunktsdepression ableiten.

Nach dem Rault'schen Gesetz ist für letztere nur die Zahl und nicht die Natur der ersetzten Mole ausschlaggebend.

Man müßte deshalb die gleiche molekulare Schmelzpunkt-erniedrigung erhalten, sowohl durch Zusatz eines Fremdstoffes zum reinen Stoffe, den man als Lösungsmittel ansehen muß, als auch durch Zusatz eines zweiten Fremdstoffes zu dem so erhaltenen Gemenge, als auch eines dritten Stoffes zu der Mischung der drei Stoffe. Die thermodynamische Voraussetzung ist hiebei natürlich die, daß stets nur Eis des reinen Lösungsmittels sich ausscheidet, ein Fall, der ja beim Erstarren von solchen in Schmelzen dissoziierenden Stoffen realisiert ist.

Abegg¹ hatte jedoch gefunden, daß der osmotische Druck und damit die Gefrierpunktdepression in Gemischen zweier gelöster Stoffe größer ist als die Summe der osmotischen Drucke der beiden Komponenten einzeln in gleicher Konzentration. Die molekulare osmotische Arbeit $\frac{\pi}{n}$ kann aus einer der van der Waal'schen Zustandsgleichung analogen Gleichung abgeleitet werden zu:

$$\frac{\pi}{n} = A + Bn,$$

¹ Abegg, Zeitschr. für phys. Chemie, 11, 287 (1893) und 15, 209 (1894).

worin A für alle gelösten Körper gleich ist, der Koeffizient B jedoch, der eine algebraische Summe aus der Anziehung von Gelöstem und Lösungsmittel einerseits und der Anziehung von Gelöstem untereinander andererseits darstellt, für jeden Körper einen andern Wert hat.

So erklärt es sich, daß Zusatz verschiedener Stoffe zu gleicher Zeit, wie auch ich beobachtete, in der Regel eine etwas größere molekulare Schmelzpunktdepression bewirkt als jeder der gelösten Stoffe für sich.

Es fragt sich nun, ob diese durch Molekularattraktion bewirkten Abweichungen vom Rault'schen Gesetz auch bei geringeren Konzentrationen der zugesetzten Stoffe und für die zur Konstruktion der Kurven in Betracht kommenden Genauigkeit in Betracht zu ziehen wären. Zur Prüfung des obgenannten Verhaltens setze ich zu einem reinen Stoffe wechselnde Mengen eines Fremdstoffes und zu jedem dieser Gemenge einen dritten Stoff.

Als reines Lösungsmittel diente frisch sublimiertes Naphthalin, dem durch Umkristallisieren gereinigtes *o*-Nitrophenol in wechselnden Mengen zugesetzt wurde. Zu jeder dieser Mischungen setzte ich frisch destilliertes Nitrobenzol in kleinen Portionen allmählich zu.

Von jeder der so erhaltenen Mischungen bestimmte ich die Schmelztemperatur mit einem in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometer, auf dem sich die Hundertstel noch schätzen ließen.

Da sämtliche in der vorliegenden Arbeit bestimmten Schmelzpunkte nach dem gleichen Verfahren ermittelt wurden, sei an dieser Stelle ein- für allemal die Methode der Schmelzpunktbestimmung mitgeteilt.

Die in einem Beckmann'schen Gefrierpunktgefäß befindliche Mischung wurde unter stetem Rühren allmählich angewärmt, bis eine klare Lösung eingetreten war, und die Temperatur, bei der dies eintrat, notiert. Sodann erwärmte ich das Gefäß einige Grade über den Schmelzpunkt und brachte die Schmelze in einem Luftmantel, der eine wenige Grade tiefere Temperatur hatte, unter stetem Rühren, eventuell durch Einimpfen von Kristallen, zum Erstarren.

Die Mitteltemperatur aus einigen solchen wechselseitigen Bestimmungen der Erstarrungs- und Schmelztemperatur nahm ich als Gleichgewichtstemperatur, als eigentliche Schmelztemperatur an. Die einzelnen Bestimmungen stimmten innerhalb 2 bis 3 Zehntelgraden überein.

Nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse der Bestimmung der Schmelzpunkte in Gemengen dreier Stoffe wieder.

Tabelle 2.

Menge Naphthalin in Gramm	Menge o-Nitrophenol in Gramm	Menge Nitrobenzol in Gramm	Gewichtsprozent Naphthalin	Gewichtsprozent Nitrophenol	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt	Molare Gefrierpunktniedrigung	Molekulare Gefrierpunktniedrigung, berechnet aus der Schmelzwärme
14·250	0·000	0·000	100·0	0·0	100·0	80·65	—	
>	0·7500	0·000	95·0	5·0	95·4	78·06	0·57	
>	>	0·888	89·0	4·7	89·1	74·60	0·56	
>	>	3·042	77·2	4·1	76·8	67·0	0·59	
>	>	5·481	67·4	3·5	66·5	59·5	0·63	
>	>	6·509	66·3	3·5	65·7	59·0	0·63	
13·500	1·500	0·000	90·0	0·0	90·7	75·4	0·57	
>	>	0·605	86·5	9·6	87·0	73·5	0·55	
>	>	0·952	84·6	9·4	85·0	72·5	0·54	
>	>	1·928	79·7	8·9	79·9	69·2	0·57	
>	>	2·257	78·2	8·7	78·3	68·4	0·57	
>	>	2·909	75·4	8·4	75·5	66·6	0·60	0·55
>	>	3·164	74·3	8·3	74·3	65·3	0·60	
12·000	3·000	0·000	80·0	0·0	81·3	70·5	0·54	
>	>	0·838	75·8	18·9	76·7	67·5	0·56	
>	>	1·195	74·1	18·5	74·9	66·0	0·58	
>	>	2·477	68·7	17·2	69·3	62·7	0·59	
>	>	3·869	63·6	15·9	63·9	58·7	0·61	
>	>	3·503	64·9	16·2	65·2	59·0	0·62	
10·500	4·500	0·000	70·0	0·0	71·7	64·5	0·57	
>	>	1·212	64·8	27·8	66·1	60·6	0·59	
>	>	2·141	61·3	26·2	62·2	57·7	0·61	
>	>	4·456	54·0	23·1	54·5	51·5	0·64	

Es ergibt sich deutlich, daß die in der vorletzten Spalte eingetragenen Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung sich bei geringeren Mengen von Zusätzen dem theoretischen, in der letzten Spalte angegebenen Werte nähern und erst bei höherer Konzentration allmählich größer werden.

Das gleiche Resultat ergeben die Schmelzpunktbestimmungen von Gemengen Phenol und Nitrophenol, dem Nitrobenzol als dritter Stoff zugesetzt wurde.

Tabelle 3.

Menge Phenol in Gramm	Menge o-Nitrophenol in Gramm	Menge Nitrobenzol in Gramm	Gewichtspro-zente Phenol	Gewichtspro-zente Nitrophenol	Molekülpro-zente Phenol	Schmelzpunkt	Molare Gefrierpunkts-erniedrigung Δ	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung ber.
75·000	0·000	0·000	100·0	0·0	100·0	40·73	—	—
>	5·000	0·000	75·0	25·0	81·6	24·6	0·88	
>	>	0·654	72·6	24·2	79·5	22·6	0·88	0·84
>	>	2·036	68·1	22·7	75·2	18·3	0·90	
>	>	4·559	61·1	20·8	68·9	11·6	0·94	

Ein deutliches Bild der vorliegenden Verhältnisse gibt nachstehendes Diagramm (Fig. 3).

Als Abszissen sind die Molekülpro-zente Naphthalin, als Ordinaten die Schmelztemperaturen eingetragen. Die mit einem Kreuz + eingezeichneten Punkte sind Schmelzpunkte von Gemengen Naphthalin und Nitrophenol allein, die mit einem Punkte . bezeichneten solche von Gemengen dieser beiden Stoffe und Nitrobenzol.

Man sieht, daß bis etwa 80 Molpro-zente die Werte für Δ die gleichen sind, ob ein oder zwei Stoffe zugesetzt wurden. Erst bei höheren Konzentrationen machen sich die Abweichungen allmählich und auch dann in nicht allzu starkem Maße bemerkbar.

Setzt man also zu einer im Schmelzen dissoziierenden Verbindung indifferente Stoffe zu, so würde ihr Schmelzpunkt in gleicher Weise herabgesetzt, als ob die Verbindung undissoziiert schmelzen würde und könnte man so den Wert der

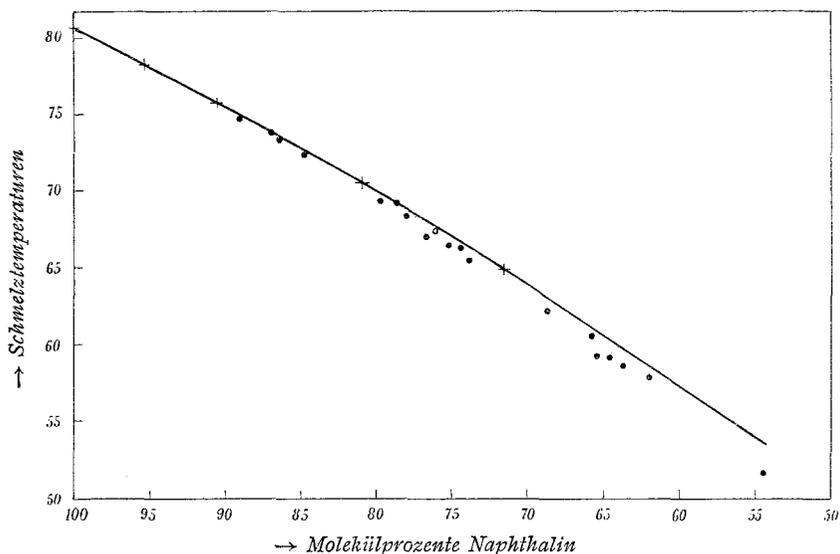


Fig. 3.

molekularen Schmelzpunktserniedrigung ermitteln. Damit wären alle Daten zur Bestimmung des Dissoziationsgrades gegeben. Es treten jedoch, wie wir im folgenden sehen werden, Komplikationen ein, die uns zwingen, den Wert Δ der molekularen Gefrierpunktserniedrigung auf einem andern Wege zu bestimmen.

2. Zusatz von indifferenten Stoffen zu im Schmelzen dissoziierenden Verbindungen.

a) Verbindung Anilin—Phenol.

Diese Verbindung wurde zuerst von Hübner,¹ Dale und Schorlemmer² sowie von Dyson³ und Mylius⁴ beschrieben.

¹ Lieb. Ann., 210, 342 (1881).

² Lieb. Ann., 217, 387 (1883).

³ Journ. of the chem. soc., 43, 466 (1883).

⁴ Ber., 19, 1002 (1886).

Schreinemakers¹ und genauer Lidbury² beobachteten die Existenz einer solchen Verbindung entsprechend bei der Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes von Gemengen von Phenol und Anilin, bei einer Zusammensetzung von 50 Molprozenten ein Maximum der Schmelzkurve. Dasselbe ist deutlich abgeflacht und zeigt daher an, daß die Verbindung im Schmelzen teilweise in ihre Komponenten zerfällt.

Durch Zusammenschmelzen von Anilin und Phenol in molekularen Verhältnissen stellte ich mir eine größere Menge dieser Verbindung her. Sie zeigte in Übereinstimmung mit den Angaben der genannten Autoren einen Schmelzpunkt von 31.0° .

Von dieser Verbindung wurden stets je 8 bis 20 g in ein Beckmann'sches Gefriergefäß gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der Thermometer und Rührer trug, geschlossen war. Durch den seitlichen Ansatz wurde allmählich in kleinen Portionen Anilin, beziehungsweise ein indifferenten Stoff zugesetzt und nach jedesmaligem Zusatze der Schmelzpunkt bestimmt. Die Methode der Schmelzpunktbestimmung war wie auch bei sämtlichen weiteren Bestimmungen die im vorhergehenden Abschnitte beschriebene. Nur diente zur Temperaturablesung ein in ganze Grade geteiltes Thermometer, das die Schätzung von Zehntelgraden eben noch gestattete.

Eine größere Genauigkeit ist für die Aufnahme und Konstruktion von Schmelzdiagrammen zwecklos, zumal Überkaltungserscheinungen leicht Fehler einer höheren Größenordnung bedingen können.

An dieser Stelle sei auch bemerkt, daß die Verluste, die durch Verdampfen der Substanz in dem ja nach Möglichkeit verschlossenen Gefäße eintreten, derartige sind, daß sie Konzentrationsänderungen, die höchstens erst in der zweiten Dezimale der Molenbrüche bemerkbar sind, hervorrufen, wie ich mich durch Versuche überzeugte, für die hier geforderten Zwecke also belanglos und zu vernachlässigen sind.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 29, 581 (1899).

² Ibid., 39, 453 (1902).

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse der Schmelzpunktsbestimmungen für Zusätze von Anilin einerseits, einer Reihe indifferenten Stoffe andererseits zur Verbindung Anilin—Phenol mitgeteilt.

Tabelle 3.

a) Zusatz von Anilin zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 14·1744 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozent Phenol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·000	50·2	50·0	31·0
1·048	46·9	46·6	30·8
2·502	42·3	42·3	29·8
5·006	38·0	37·8	27·7
6·253	34·9	34·7	25·9
8·509	31·4	31·2	23·5
11·451	27·8	27·6	20·0
16·657	23·1	22·9	15·2

b) Zusatz von Äthylalkohol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 12·775 g.

Zusatz von Äthylalkohol	Gewichtsprozent Phenol	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·000	50·2	48·8	50·0	31·0
0·839	47·2	46·7	44·1	23·0
2·848	41·1	40·7	34·4	10·0
4·640	36·9	36·5	28·8	1·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

α) Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 7·251 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprocente Phenol	Gewichtsprocente Nitrobenzol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
2·396	37·8	24·8	39·9	19·0
4·230	31·7	36·8	34·6	13·2
7·829	24·2	51·8	27·4	4·0
14·819	16·5	67·0	19·6	—11·0
20·699	13·0	74·0	15·7	—12·0
25·696	11·1	78·0	13·5	— 9·5
32·672	9·14	81·9	11·3	— 7·0
39·833	7·7	84·5	9·6	— 5·8

β) Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 8·280 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprocente Phenol	Gewichtsprocente Nitrobenzol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
0·776	45·8	8·57	46·6	28·0
3·379	35·7	29·0	38·3	17·5
6·284	28·6	43·1	31·8	9·5

d) Zusatz von Benzol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 8·914 g.

Zusatz von Benzol	Gewichtsprocente Phenol	Gewichtsprocente Benzol	Molekülprocente Phenol	Schmelzpunkt
1·275	44·0	12·5	42·8	24·0
3·073	37·4	25·6	35·6	16·5
6·935	28·3	43·7	26·2	7·0

e) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 13·612 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichts- prozent Phenol	Gewichts- prozent <i>o</i> -Nitrophenol	Molekül- prozent Phenol	Schmelzpunkt
0·497	48·5	3·5	48·8	30·0
1·350	45·7	9·0	46·8	28·0
2·398	42·7	15·0	44·7	26·0
3·911	39·0	22·3	41·9	22·5
6·187	34·5	31·2	38·2	18·0
8·513	30·9	38·5	35·1	15·0
10·256	28·5	43·0	33·1	13·0

f) Zusatz von Nitrotoluol zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 12·698 g.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichts- prozent Phenol	Gewichts- prozent Nitrotoluol	Molekül- prozent Phenol	Schmelzpunkt
0·409	48·6	3·1	48·9	30·0
1·402	45·3	9·9	46·4	28·0
2·839	41·1	18·3	43·4	24·0
5·113	35·8	28·7	39·2	20·0
8·095	30·7	38·9	34·8	15·0
11·514	26·4	47·5	30·85	16·0

g) Zusatz von Naphthalin zur Phenol—Anilin-Verbindung.

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 9·187 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichts- prozent Phenol	Gewichts- prozent Naphthalin	Molekül- prozent Phenol	Schmelzpunkt
1·371	43·7	13·0	45·1	26·0
2·431	39·7	20·9	41·9	29·0

h) Zusatz von Toluol zur Verbindung Phenol—Anilin.

Menge der Verbindung Phenol—Anilin: 8·418 g.

Zusatz von Toluol	Gewichtsprozent Phenol	Gewichtsprozent Toluol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·458	47·7	5·16	47·4	29·0
1·936	40·9	18·7	40·5	22·5
3·272	36·2	28·0	35·8	18·5
5·222	31·0	38·3	30·6	14·0
8·628	24·27	50·6	24·4	9·0

i) Zusatz von Amylalkohol zur Verbindung Phenol—Anilin.

Menge der Verbindung Phenol—Anilin: 8·154 g.

Zusatz von Amylalkohol	Gewichtsprozent Phenol	Gewichtsprozent Amylalkohol	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
0·771	45·9	8·6	45·4	25·0
1·905	40·6	18·9	40·6	17·5
4·378	32·8	35·0	32·8	7·8
5·633	29·7	40·8	29·7	3·5
8·477	24·7	50·9	24·7	— 6·0
11·569	20·8	58·8	20·8	—13·0
13·988	18·5	63·3	18·5	—16·0

*k) Zusatz von *m*-Xylol zur Anilin—Phenol-Verbindung.*

Menge der Phenol—Anilin-Verbindung: 13·983 g.

Zusatz von <i>m</i> -Xylol	Gewichtsprozent Phenol	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Phenol	Schmelzpunkt
1·749	44·7	44·2	45·0	25·2
4·854	37·3	36·9	38·3	20·0
8·663	31·0	30·7	32·3	16·0
12·220	26·8	26·6	28·2	12·5

Unterschiede weit außerhalb der Fehlergrenze. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Stoffe mit höherer Dielektrizitätskonstante den Schmelzpunkt bedeutend stärker erniedrigen als solche mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante.

Zugesetzter Stoff	Dielektrizitätskonstante	Schmelzpunkts- erniedrigung pro 20 Mole
Xylol	2·2	14·5
Toluol	2·3	14·5
Benzol	2·3	19·0
Amylalkohol . . .	15·9	24·5
Äthylalkohol . . .	25·0	26·5°

Die Erklärung dieser Erscheinung läßt sich dahin abgeben, daß die zugesetzten Stoffe, als Lösungsmittel wirkend, die ohnedies im reinen Zustand in der Schmelze zerfallende Verbindung weitergehend dissoziieren. Hiedurch wird die Zahl der schmelzpunktserniedrigenden Mole vergrößert und die Schmelzpunkts-erniedrigung wird größer, als sich theoretisch erwarten läßt.

Die Tatsache, daß additionelle Verbindungen in Lösungsmitteln zerfallen, ist von Behrend bei alkoholischen Lösungen der Verbindung Pikrinsäure—Anthracen,¹ von Kurilow an wässrigen Lösungen von der Verbindung Pikrinsäure—Naphthol² beobachtet worden.

Eine nach Landsberger ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung zeigte, daß die Verbindung Anilin—Phenol bei der Temperatur des siedenden Äthylalkohols in einer Verdünnung von zirka 4% nahezu vollständig in ihre Komponenten gespalten ist:

0·525 g Substanz gaben in 14 *cm*³ Alkohol vom spezifischen Gewichte 0·78 eine Siedepunkterhöhung von 0·60°. Hieraus ergibt sich unter der Annahme der Konstante für

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 10, 265 (1892) und 15, 183 (1894).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 23, 90 (1897).

Alkohol $c = 11\cdot5$, das Molekulargewicht zu $94\cdot8$, während der theoretische Wert $187\cdot1$ beträgt.

Der Dissoziationsgrad für die gegebenen Bedingungen ist dann $1\cdot03$.

Nun ist aber die dissoziierende Kraft der als Lösungsmittel wirkenden Stoffe verschieden und dementsprechend auch die Zahl der schmelzpunktserniedrigenden Mole, die durch diese zweite Art von Dissoziation, nennen wir sie Lösungsdissoziation, entstanden sind. Es wird deshalb die molekulare Schmelzpunktserniedrigung beim Zusatze verschiedener Stoffe verschieden sein, und zwar bei solchen mit größerem Dissoziationsvermögen größer, bei solchen mit kleinerem Dissoziationsvermögen kleiner.

Die oben erwähnte Tatsache, daß von den zugesetzten indifferenten Stoffen solche mit niedriger Dielektrizitätskonstante eine geringere Gefrierpunktserniedrigung geben als solche mit höherer Dielektrizitätskonstante, zeigt, daß auch bei dieser Art von Dissoziation das Dissoziationsvermögen in ähnlicher Weise mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt, wie dies bei der elektrolytischen Dissoziation der Fall ist.

Weiter anzustellende Untersuchungen, die jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit stehen, sollen die Richtigkeit dieser Vermutungen prüfen. Zunächst aber untersuchte ich, ob sich beim Zusatz indifferenten Stoffe zu andern derartigen additionellen Verbindungen die gleichen Verhältnisse ergeben würden.

b) Verbindung Phenol—Pikrinsäure.

Von Gödike¹ wurde eine Verbindung von 2 Molekülen Pikrinsäure und 1 Molekül Phenol vom Schmelzpunkte 53° beschrieben. Die Aufnahme der Schmelzkurve von wechselnden Gemengen Phenol und Pikrinsäure müßte denn auch die Existenz einer solchen Verbindung erweisen.

¹ Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 26, 3043 (1893).

Tabelle 4.

Lösungsgleichgewicht von Phenol und Pikrinsäure.

a) Zusatz von Phenol zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 13·625 g.

Zusatz von Phenol	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·637	95·8	90·6	111·5
1·489	90·1	79·0	101·5
3·013	88·0	65·2	87·0
2·526	79·5	61·5	83·0
4·013	77·3	58·3	82·5
5·043	73·2	52·9	84·0
7·821	63·5	41·7	83·0
12·192	52·7	31·4	79·0

b) Zusatz von Pikrinsäure zu Phenol.

Menge Phenol: 10·078 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	41·0
0·914	8·2	3·6	38·8
1·663	14·4	6·5	39·0
2·812	21·7	10·2	53·0
4·172	29·4	14·6	61·5
5·490	35·3	18·3	68·0
6·792	40·2	21·6	72·0
8·689	46·3	26·2	75·5
11·720	53·7	32·2	80·0
15·068	59·9	38·0	82·0
18·762	65·1	43·4	83·0
23·542	69·9	48·8	85·0
29·868	74·7	54·8	83·0

Wie aus dem Verlaufe der Schmelzkurve deutlich ersichtlich ist, existiert die Verbindung nicht. Eine Mischung von 2 Mol Pikrinsäure und 1 Mol Phenol ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge. Darauf deuten auch die Angaben Gödike's, der bei der mikroskopischen Untersuchung

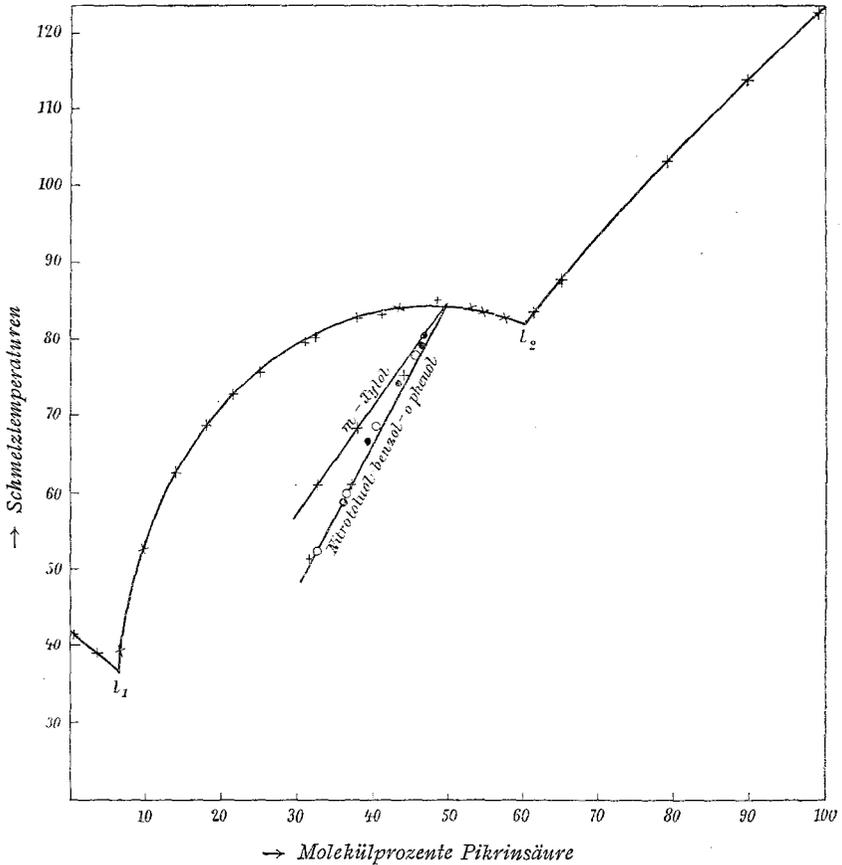


Fig. 5. Schmelzdiagramm von Phenol—Pikrinsäure-Gemischen.

seiner »Verbindung« zwei Kristallarten bemerkt, gefärbte Nadeln des Pikrats und ungefärbte Blättchen der Pikrinsäure.

Hingegen existiert zwischen je einem Mol dieser beiden Stoffe eine Verbindung, wie das bei 50 Molprozenten ausgeprägte Maximum deutlich erweist. Die Abflachung deutet auf inneren Zerfall beim Schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt

bei 85°. Die eutektischen Punkte zwischen der Verbindung und reinem Phenol einerseits, Pikrinsäure andererseits liegen bei 7 und 59 Molprozenten Pikrinsäure und zeigen einen Schmelzpunkt von 36° beziehungsweise 80°.

Die Zusätze indifferenten Stoffe geben analoge Verhältnisse wie bei der Anilin—Phenol-Verbindung.

Tabelle 5.

a) Zusatz von Nitrotoluol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 13·739 g.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Gewichtsprozent Nitrotoluol	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·733	67·3	5·1	47·1	80·0
1·713	63·1	11·1	43·7	74·3
3·028	58·1	18·1	39·7	67·2
4·651	53·0	25·3	35·8	59·2

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 12·900 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·917	66·2	6·64	46·2	78·0
2·555	59·2	16·5	40·6	68·5
4·252	53·3	24·8	36·2	60·0
6·107	48·1	32·1	33·0	52·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 20·285 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtspro-zente Pikrinsäure	Gewichtspro-zente Benzol	Molekülpro-zente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
1·925	64·7	26·6	44·4	75·5
5·679	55·4	22·8	36·6	60·5
9·024	49·0	20·2	30·7	52·5

d) Zusatz von *m*-Xylol zur Pikrinsäure—Phenol-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Phenol-Verbindung: 27·222 g.

Zusatz von <i>m</i> -Xylol	Gewichtspro-zente Pikrinsäure	Gewichtspro-zente Phenol	Molekülpro-zente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
1·709	66·7	27·4	45·6	77·5
5·474	59·0	24·2	38·2	68·0
9·398	52·7	21·6	32·8	61·0

Wir sehen wieder, daß Xylol geringere Schmelzpunktsniedrigungen hervorruft als Nitrobenzol, *o*-Nitrophenol und Nitrotoluol, die ihrerseits annähernd gleiche Schmelzpunktsniedrigungen bewirken. Des Vergleiches halber wäre es von Interesse gewesen, auch die Wirkung von Zusätzen von Äthyl- und Amylalkohol zu prüfen. Doch mußte hier wie auch in den weiter untersuchten Fällen wegen des zu geringen Unterschiedes des Schmelzpunktes der Verbindung und des Siedepunktes des Zusatzes der Versuch unterbleiben.

c) Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Von Hepp¹ war eine Verbindung $C_6H_2(NO_2)_3CH_3 \cdot C_{10}H_8$ vom Schmelzpunkt 98 bis 97° beschrieben worden. Die Aufnahme der Schmelzkurve bestätigte die Existenz dieser Verbindung. Bei 50 Molprozenten finden wir ein abgeflachtes Maximum der Schmelzkurve vom Schmelzpunkt 96·5°.

Tabelle 6.

Lösungsgleichgewicht zwischen Trinitrotoluol—Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Trinitrotoluol.

Menge Trinitrotoluol: 11·065 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtspro-zente Naphthalin	Molekülpro-zente Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·837	7·0	12·1	74·0
1·736	13·2	21·7	82·0
2·877	20·6	31·6	91·0
3·986	26·5	39·0	95·0
5·150	31·8	45·8	96·5
6·355	36·5	50·5	96·5
7·839	41·5	55·7	96·0
9·228	45·5	59·7	95·0

¹ Lieb. Ann., 215, 379 (1882).

b) Zusatz von Trinitrotoluol zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 9·178 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gewichtsprozent Naphthalin	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	81
0·289	96·9	98·2	80·0
0·529	94·5	96·8	79·6
0·734	92·6	95·7	79·0
0·990	90·2	94·2	78·0
1·321	87·4	92·5	77·0
2·124	81·2	88·5	74·0
2·657	77·5	86·0	72·0
3·368	73·1	82·8	74·0
4·106	69·0	79·9	79·0
4·942	65·0	76·7	84·0
6·167	59·8	72·7	88·5
7·411	55·3	68·7	91·0
8·403	52·2	66·0	92·0
9·689	48·7	62·7	94·0

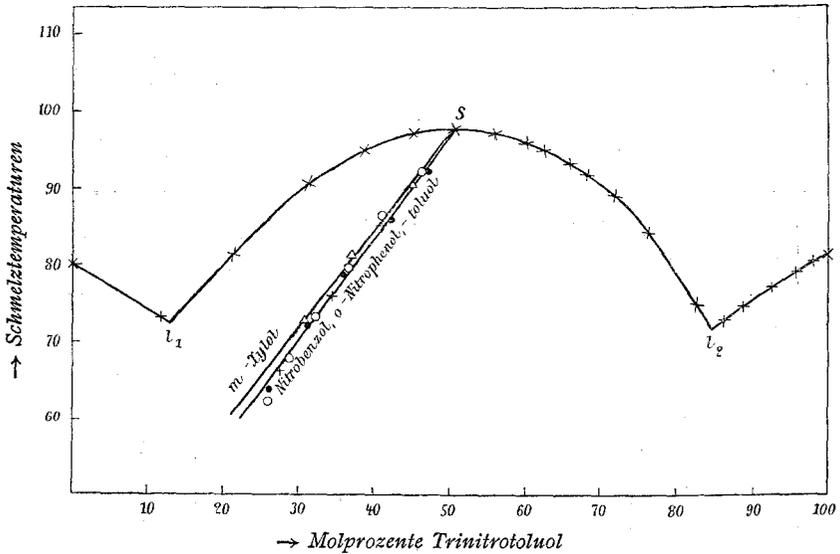


Fig. 6. Schmelzdiagramm von Gemengen von Trinitrotoluol und Naphthalin.

Bei 12 und 85 Molprozenten liegen die beiden eutektischen Punkte von einem Schmelzpunkte von 72 und 71°. Setzt man zu dieser Verbindung indifferente Stoffe, so sind, wie im Schmelzdiagramm zu sehen ist, die Schmelzpunktserniedrigungen durch verschiedene Stoffe nur wenig verschieden.

Tabelle 7.

a) Zusatz von Nitrotoluol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 10·570 g.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprozent Naphthalin	Gewichtsprozent Nitrotoluol	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	0·0	50·0	96·5
0·593	34·2	5·3	46·7	92·5
1·619	31·3	13·3	41·8	86·5
3·215	27·6	23·3	35·9	79·0
5·073	24·4	32·4	30·8	72·2
7·585	21·0	41·8	25·9	64·0

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 11·460 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprozent Naphthalin	Gewichtsprozent Nitrophenol	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	0·0	50·0	96·5
0·693	34·0	5·7	46·0	92·0
1·943	30·8	14·5	41·0	86·0
3·357	27·9	22·7	36·4	79·5
5·177	24·8	31·1	31·7	73·0
6·534	23·0	36·3	29·0	68·0
8·815	20·4	43·5	25·2	62·0

c) Zusatz von Nitrobenzol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 13·231 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtsprozent Naphthalin	Gewichtsprozent Trinitrotoluol	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1'	63·9	50·0	97·0
2·024	31·3	55·5	41·1	85·5
4·366	27·1	48·1	33·8	76·0
7·446	23·1	40·9	27·6	66·0
12·362	18·6	33·1	21·3	54·0

d) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin.

Menge der Verbindung Trinitrotoluol—Naphthalin: 14·728 g.

Zusatz von <i>m</i> -Xylol	Gewichtsprozent Naphthalin	Gewichtsprozent Trinitrotoluol	Molekülprozent Naphthalin	Schmelzpunkt
0·000	36·1	63·9	50·0	96·5
0·991	33·8	59·9	45·0	90·0
2·920	30·1	53·4	37·6	81·5
5·522	26·2	46·5	30·7	72·0

Es liegt daher nach den früher gemachten Voraussetzungen die Annahme nahe, daß diese Verbindung durch Lösungsmittel nur sehr wenig dissoziiert werden dürfte. Es nähert sich, wie wir im folgenden sehen werden, die durch Xylol bewirkte Schmelzpunktserniedrigung sehr dem theoretischen, aus der Schmelzwärme bestimmten Wert und in dem hier besprochenen Fall ist die durch die übrigen Zusätze bewirkte Schmelzpunkts-erniedrigung fast die gleiche, wie sie Xylol hervorruft.

d) Verbindung Pikrinsäure—Naphthalin.

Die Existenz dieser seit langem bekannten, von Fritzsche¹ und Bodewig² beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 149° bestätigte die Aufnahme eines Schmelzdiagramms von Gemischen ihrer beiden Komponenten.

Tabelle 8.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure und Naphthalin.

a) Zusatz von Naphthalin zu Pikrinsäure.

Menge Pikrinsäure: 11·466 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·598	95·0	91·4	112·5
1·341	89·8	83·1	124·0
2·050	84·6	75·4	135·0
3·027	79·3	68·2	142·0
4·164	73·3	60·5	145·0
5·492	67·7	53·9	147·0
7·057	61·8	47·5	147·0
10·003	53·3	39·1	146·0

b) Zusatz von Pikrinsäure zu Naphthalin.

Menge Naphthalin: 10·642 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	80·0
0·815	7·0	4·0	78·5
1·940	15·2	9·1	104·5
2·783	21·2	13·1	115·0
3·701	25·9	16·3	123·5
4·639	30·3	19·5	130·0
5·800	35·4	23·4	135·0
7·243	40·4	27·5	140·0

¹ Jahrb. für Chemie, 1859, 456.

² Jahrb. für Chemie, 1857, 376.

c) Zusatz von Naphthalin zur Verbindung Pikrinsäure—
Naphthalin.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 11·982 g.

Zusatz von Naphthalin	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	63·3	49·1	147·0
0·438	61·3	47·0	147·0
0·991	58·5	44·1	147·0
1·844	55·1	40·7	146·0
2·911	51·0	36·8	145·0
3·684	48·4	34·4	144·0
5·053	44·7	31·1	142·0
6·511	41·1	28·0	140·0
7·794	38·4	25·8	137·5

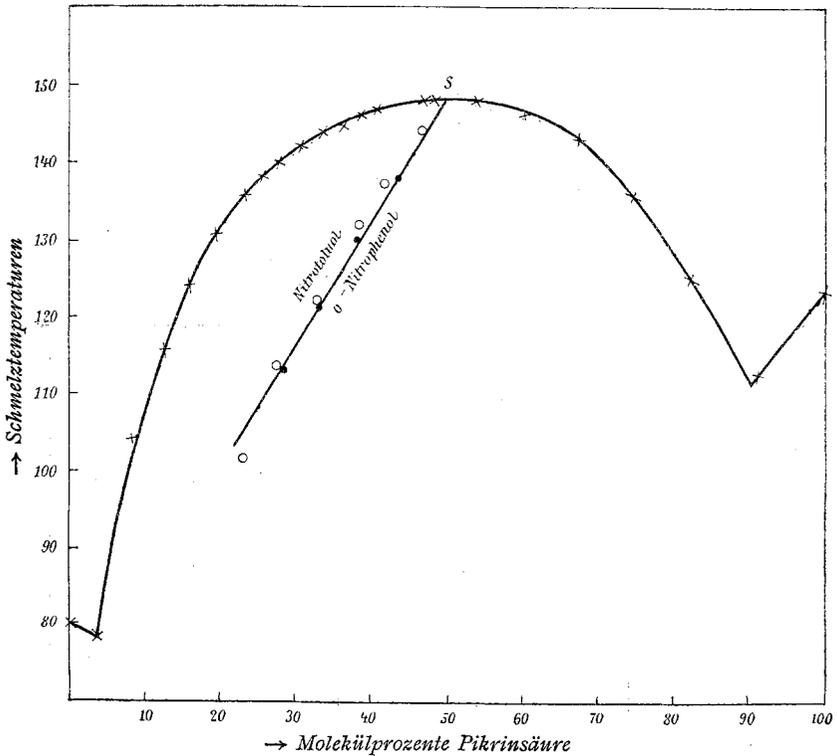


Fig. 7. Schmelzdiagramm von Gemengen Pikrinsäure—Naphthalin.

Das abgeflachte Schmelzpunktmaximum von 147° lag bei 50 Molprozenten, die eutektischen Punkte sind bei 4 und 92 Molprozenten Pikrinsäure und zeigen einen Schmelzpunkt von 78 beziehungsweise 111° .

Nachdem diese Untersuchungen abgeschlossen waren, veröffentlichte Saposchnikow und Rdulowsky¹ Untersuchungen über die Schmelzen der Pikrinsäure mit Naphthalin. Ihre Resultate zeigen den meinen gegenüber einige kleine Abweichungen. Genannte Autoren finden die eutektischen Punkte bei 12 und 91·4 Molprozenten Pikrinsäure vom Schmelzpunkte $77\cdot5$ und 115° . Auch finden sie das Schmelzpunktmaximum um $2\cdot5^{\circ}$ höher.

Von indifferenten Stoffen konnte nur Zusatz von *o*-Nitrophenol und Nitrotoluol wegen des hohen Schmelzpunktes der Verbindung untersucht werden.

Tabelle 9.

a) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: $12\cdot012\text{ g}$.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	64·1	0·0	50·0	147·5
1·499	57·0	11·1	43·1	138·0
2·954	51·5	19·7	38·0	130·0
4·965	45·4	29·2	32·7	121·0
7·289	39·9	37·8	28·1	113·0

¹ Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch., 35, p. 1073 (1904).

b) Zusatz von Nitrotoluol zur Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung.

Menge der Pikrinsäure—Naphthalin-Verbindung: 9·980 g.

Zusatz von Nitrotoluol	Gewichtsprocente Pikrinsäure	Gewichtsprocente Nitrotoluol	Molekülprocente Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	64·1	0·0	50·0	147·5
0·524	61·0	5·0	46·8	144·0
1·403	56·2	12·3	42·2	137·5
2·131	52·9	17·6	39·1	132·0
4·143	45·3	29·3	32·5	121·0
6·683	38·4	40·1	26·7	110·5
9·171	33·4	47·9	22·7	102·0

Wie die Figur zeigt, wirken auch hier wie in den übrigen Fällen indifferente Stoffe stärker als eine der Komponenten und stetig erniedrigend, was gleichfalls auf inneren Zerfall im Schmelzen deutet.

e) Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Diese Verbindung wurde von Würster und Roser¹ als Additionsprodukt von 2 Mol Nitrosodimethylanilin und 1 Mol Anilin in Form stahlblauer Nadeln beschrieben.

Die aufgenommene Schmelzkurve gab denn auch in der Tat dementsprechend bei einer Konzentration von 66 Molprozenten Nitrosodimethylanilin ein deutliches Schmelzpunktmaximum von 93·0°. Seine deutliche Abflachung zeigte auch, daß die Verbindung im Schmelzen dissoziiert. Die beiden eutektischen Punkte liegen bei 2·5 und 90 Molprozenten Nitrosodimethylanilin und haben einen Schmelzpunkt von -10 und +75°.

¹ Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 12, 1824 (1885).

Tabelle 10.

Lösungsgleichgewicht zwischen Nitrosodimethylanilin und Anilin.

a) Zusatz von Anilin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 9·150 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtspro- zente Nitroso- dimethylanilin	Molekülpro- zente Nitroso- dimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	85·5
0·410	95·7	93·0	80·5
1·332	87·3	81·0	87·0
2·894	76·0	66·3	92·0
3·482	72·4	62·0	91·5
4·432	67·4	56·2	90·0
6·405	58·8	46·9	85·0
8·970	50·5	38·8	79·0
11·709	43·8	32·6	73·0
17·664	34·1	24·3	57·0
25·575	26·3	18·2	47·5

b) Zusatz von Nitrosodimethylanilin zu Anilin.

Menge Anilin: 8·714 g.

Zusatz von Nitrosodimethyl- anilin	Gewichtspro- zente Nitroso- dimethylanilin	Molekülpro- zente Nitroso- dimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	—5·5
0·145	1·6	1·0	—7·0
0·362	4·0	2·5	—8·0
0·809	8·7	5·5	3·5
1·445	14·2	9·3	22·0
2·519	22·4	15·2	38·0
4·351	33·3	23·6	56·0

c) Zusatz von Anilin zu Nitrosodimethylanilin.

Menge Nitrosodimethylanilin: 9·919 g.

Zusatz von Anilin	Gewichtspro- zente Nitroso- dimethylanilin	Molekülpro- zente Nitroso- dimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	85·5
0·280	97·2	95·6	83·0
1·022	90·7	85·7	81·0
1·955	83·6	76·0	90·0
2·957	77·0	67·5	93·0
5·552	64·1	52·5	88·5

Tabelle 11.

a) Zusatz von Nitrobenzol zur Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 9·714 g.

Zusatz von Nitrobenzol	Gewichtspro- zente Nitroso- dimethylanilin	Gewichts- pro- zente Nitrobenzol	Molekülpro- zente Nitroso- dimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	0·0	66·6	93·0
1·663	65·2	14·6	56·3	82·0
3·060	58·1	24·0	50·0	76·0
5·274	49·5	35·3	42·2	68·0
7·293	43·6	42·9	37·1	61·0

b) Zusatz von *o*-Nitrophenol zur Nitrosodimethylanilin—Anilin-Verbindung.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 7·247 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gewichtsprozent Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozent <i>o</i> -Nitrophenol	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	0·0	66·6	93·0
0·207	74·3	2·8	65·1	91·3
0·639	70·1	8·1	61·5	88·0
1·640	62·2	18·4	54·9	82·2
2·540	56·5	26·2	50·2	76·5
3·720	50·4	34·0	44·9	70·0

c) Zusatz von *m*-Xylol zur Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Menge der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin: 6·418 g.

Zusatz von <i>m</i> -Xylol	Gewichtsprozent Nitrosodimethylamin	Gewichtsprozent Anilin	Molekülprozent Nitrosodimethylanilin	Schmelzpunkt
0·000	76·3	23·7	66·6	93·0
7·433	62·4	19·3	52·2	81·0
3·212	50·9	15·8	41·2	72·0
6·763	37·2	11·5	28·9	62·0

Zusatz verschiedener indifferenten Stoffe wirkt in verschiedener Weise schmelzpunktserniedrigend. Wir haben hier, wie aus dem Schmelzdiagramm deutlich ersichtlich ist, den-

selben Fall wie bei der Verbindung Anilin—Phenol und Phenol—Pikrinsäure. Xylol mit niedriger Dielektrizitätskonstante erniedrigt den Schmelzpunkt am wenigsten.

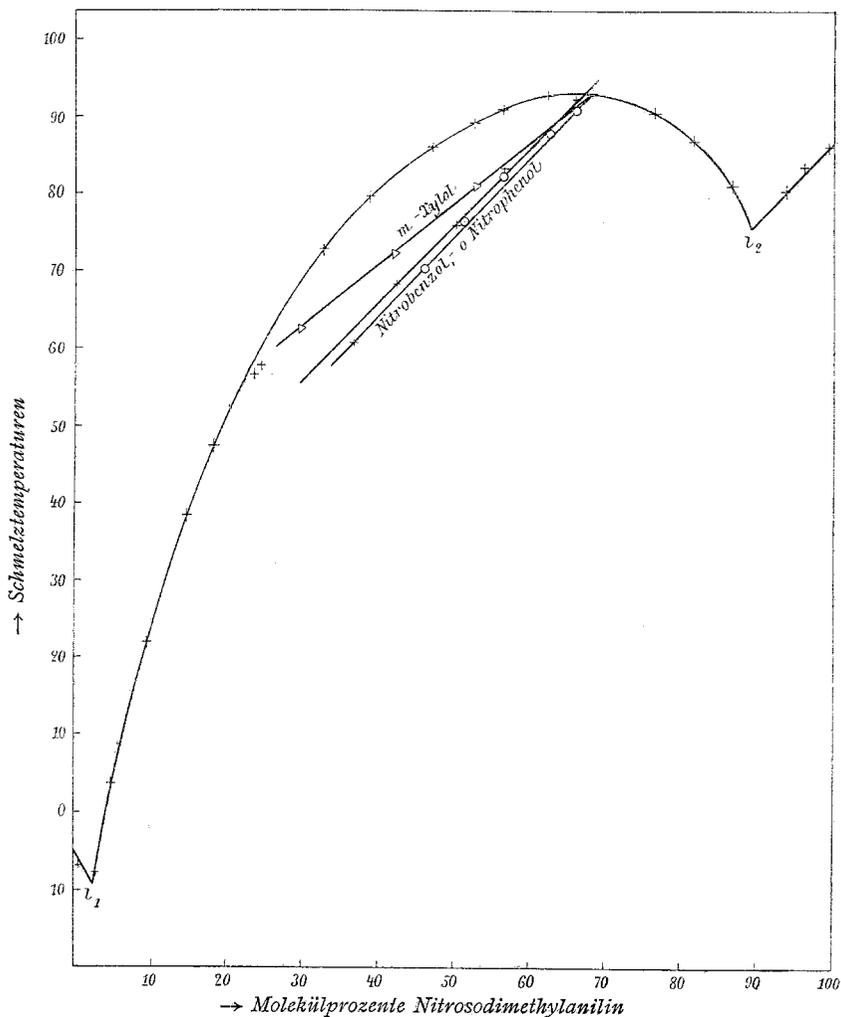


Fig. 8. Gleichgewicht zwischen Gemengen von Nitrosodimethylanilin und Anilin.

Wie aus den mitgeteilten Versuchen ersichtlich ist, kann man auf dem einfachen Wege durch Zusatz indifferenten Stoffe zu Verbindungen, die im Schmelzen dissoziieren, deren molekulare Schmelzpunktserniedrigung nicht ermitteln.

Man muß deshalb zur experimentellen Bestimmung der Schmelzwärme λ schreiten und Δ nach der van't Hoff'schen Formel $\Delta = \frac{2RT}{100\lambda}$ berechnen.

3. Bestimmung der Schmelzwärmen einiger additiver Verbindungen.

a) Allgemeine Methode.

Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Verbindung wurde in ein dünnwandiges, zylindrisches Glasgefäß von bekanntem Gewicht eingeschmolzen. Dieser so erhaltene Körper wurde in einem durch Dämpfe geeigneter siedender Flüssigkeiten auf konstante Temperatur erhaltenen Blechgefäße nacheinander auf drei verschiedene Temperaturen gebracht, von denen zwei über, eine unterhalb des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz lag und jedesmal in ein mit zirka 380 cm^3 Wasser gefülltes Kalorimeter aus Messing gebracht und die Temperatursteigerung desselben beobachtet. Aus der Verbindung der ersten zwei Versuche ergab sich die spezifische Wärme im flüssigen Zustand, aus dem letzten Versuche die spezifische Wärme im festen Zustande nach der Formel $c = \frac{K \cdot \delta}{\Delta \cdot m}$, worin K den Wasserwert des Kalorimeters, δ die korrigierte Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters, Δ die Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des erhitzten Körpers und m die angewandte Substanzmenge bedeutet. Die Temperaturablesung geschah mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer, auf dem man die Hundertel noch schätzen konnte.

Durch die Beobachtung des Wärmeaustausches des Kalorimeters mit der Umgebung vor und nach dem Versuche wurde die Wärmezunahme des Kalorimeters in bekannter Weise korrigiert. Selbstverständlich ist, daß bei allen diesen Bestimmungen der Wert für die spezifische Wärme des den Körper einschließenden Glases mit 0.2 Kal. in Rechnung zu setzen ist. Die spezifische Schmelzwärme K ergibt sich dann aus der

Wärmemenge q , die von der Gewichtseinheit der angewandten Substanz bei der Abkühlung von einer über dem Schmelzpunkte t_s gelegenen Temperatur t_a bis zur Endtemperatur des Kalorimeters t_b abgegeben wird, nach der Formel

$$l = q - c_1(t_s - t_b) - c_2(t_a - t_s).$$

c_1 und c_2 bedeuten die spezifischen Wärmen der Verbindung im festen und im flüssigen Zustande. Durch Multiplikation der Werte für l mit dem Molekulargewicht erhalten wir die molekulare Schmelzwärme λ .

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme im festen Zustand ergab meist einen höheren Wert, als nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetze zu erwarten gewesen wäre. Es nimmt die spezifische Wärme einen immer höheren Wert an, je näher die Temperatur, von der der zu untersuchende Körper auf die Kalorimetertemperatur abgekühlt wird, dem Schmelzpunkte liegt.

Der Grund hierfür liegt darin, daß der Stoff mit steigender Temperatur, allmählich dissozierend, immer mehr erweicht und man bei der Bestimmung der spezifischen Wärme einen Wert mitmißt, der eigentlich in die Schmelzwärme hineingehört. Es ist daher richtiger, wenn man statt des experimentell gefundenen Wertes die nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz aus den spezifischen Wärmen der Bestandteile (für $C = 1.8$, $H = 2.3$, $O = 4$, $N = 6.4$) additiv berechnete spezifische Wärme zur Berechnung der Schmelzwärme verwendet.

b) Schmelzwärme der Verbindung Anilin—Phenol.

32.25 g Phenol—Anilin-Verbindung in einem Glaskörper von 14.20 g wurden durch Erhitzen in einem Ätherbade von 34.2° durch etwa 3 bis 4 Stunden auf konstante Temperatur gebracht und unter stetem Rühren im Kalorimeter abgekühlt. Sodann wurde der Versuch wiederholt, nachdem die Substanz im Schwefelkohlenstoffbad auf 46.03 und in einem Thermostaten auf 28.15° erhitzt worden war.

Nachfolgende Tabelle gibt eine Übersicht der Versuchsergebnisse.

Die spezifische Schmelzwärme ergibt sich daher im Mittel zu 37 Kal., die molekulare zu 6170 Kal. Die Erniedrigung von 100 Molen durch Ersatz von 1 Mol. Fremdstoff berechnet sich nach der Van't Hoff'schen Formel zu $0\cdot278^\circ$.

c) Schmelzwärme der Verbindung Pikrinsäure—Phenol.

25·93 g der Verbindung waren in einem Glasgefäße von 12·2 g eingeschlossen und wurden der Reihe nach durch mehrstündiges Erhitzen in einem durch Dämpfe von siedendem Schwefelkohlenstoff, Wasser und Xylol auf konstanter Temperatur erhaltenen Luftbade der Reihe nach auf $46\cdot03^\circ$, $99\cdot9^\circ$ und $137\cdot8^\circ$ erhitzt und im Kalorimeter abgekühlt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tabelle 13 ersichtlich.

In der zweiten Zeile (2) sind die Versuchsergebnisse verzeichnet, als 36·57 g in einem Glasgefäße von 10·0 g in einem Benzolbad auf $78\cdot88^\circ$ erhitzt und dann im Kalorimeter abgekühlt worden waren.

Hier zeigt es sich deutlich, daß die spezifische Wärme einen höheren Wert ergibt, wenn sie durch einen Abkühlungsversuch von einer höheren, dem Schmelzpunkte näher gelegenen Temperatur bestimmt wird, als wenn es durch Abkühlung von einer tieferen Temperatur geschieht. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, den Temperaturkoeffizienten des Zerfalles fester additioneller Verbindungen zu bestimmen, worüber ich nächstens berichten will.

Die spezifische Schmelzwärme ergab sich zu 22·7 Kal., die molekulare Schmelzpunkterniedrigung $\Delta = 0\cdot401$.

d) Schmelzwärme der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin.

Im Versuch α wurden 19·113 g der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin in 12·99 g Glas eingeschmolzen, auf eine Temperatur von $99\cdot5^\circ$ durch Dämpfe siedenden Wassers gebracht und im Kalorimeter abgekühlt.

Zu Versuch β wurden 17·315 g der Verbindung in einem Glasgefäße von 12·608 g, nach dem Erhitzen im Toluolbad auf 111° , verwendet.

Die folgende Tabelle zeigt die Versuchsergebnisse.

Tabelle 14.

Nr.	Anfangs-temperatur des erhitzten Körpers	Anfangs-temperatur des Kalorimeters	Endtemperatur des Kalorimeters	Anstieg des Kalorimeters korrigiert	Pro 1g abgegebene Wärmemenge	Spezifische Wärme im festen Zustand beobachtet	Spezifische Wärme im flüssigen Zustand	Schmelzwärme l
α	99·5	13·49	17·30	3·81°	64·0 Kal.	—	} 0·227	} 33·7 Kal.
β	111·0	18·28	21·71	3·49	66·5 »	—		
γ	—	—	—	—	—	0·374		

Die spezifische Wärme im festen Zustande wurde nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetze berechnet. Die spezifische Schmelzwärme ergibt sich zu 33·7 Kal., die molekulare zu 1326 Kal.

Es berechnet sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung daraus zu 0·202°.

Mit der Kenntnis der Werte für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung kann man nun an die Berechnung des Dissoziationsgrades der hier untersuchten Verbindungen in ihrer Schmelze gehen.

4. Bestimmung des Dissoziationsgrades von in der Schmelze dissoziierenden Verbindungen.

Behufs Bestimmung des Dissoziationsgrades in der Schmelze konstruiert man nach den experimentellen Daten beim Zusatz einer Komponente zur reinen Verbindung den anfänglichen Teil der Schmelzkurve, die man für Gemenge reiner Verbindung einerseits, einer ihrer Komponenten andererseits, also für Molekülprozent der zu untersuchenden Verbindung, berechnet. Vom Scheitelpunkte dieser Kurve s , der der reinen Verbindung von 100 Molprozenten und ihrem Schmelzpunkt entspricht, zeichnet

man die nach den im theoretischen Teile dargelegten Erörterungen berechneten Kurven für einige passende Dissoziationsgrade ein mit Berücksichtigung des aus der molekularen Schmelzwärme abgeleiteten Wertes der molekularen Schmelzpunktserniedrigung. Es sei die Art der Berechnung zunächst an dem Beispiele der Verbindung Phenol—Anilin besprochen.

Zusatz von Anilin zu 14·174 g Phenol—Anilin-Verbindung ergab:

Menge des zugesetzten Anilins	Molekülprozent der Verbindung Phenol—Anilin	Schmelzpunkt
0·000	100·0	31·0
1·048	86·9	30·8
1·454	73·8	29·8
2·495	58·5	27·7

Aus diesen experimentellen Daten ergibt sich eine Kurve, wie sie in nachstehender Figur als $s—y$ eingezeichnet ist. Vom

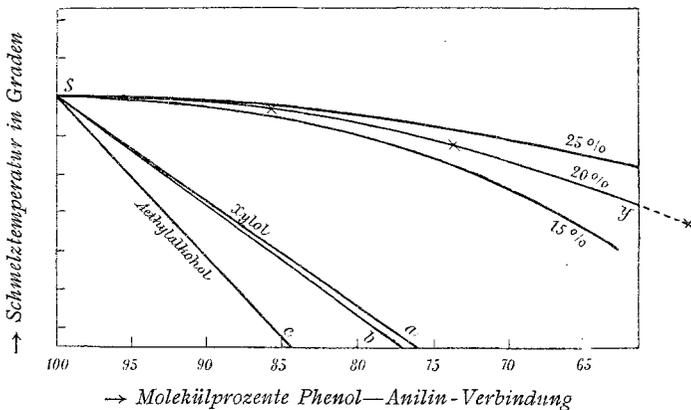


Fig. 9.

Punkte s aus zeichnet man nun die aus der Gleichgewichtsverschiebung durch Zusatz einer Komponente und dem oben ermittelten Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung

in Phenol—Anilin ($0\cdot278^\circ$) berechneten Kurven für einen Dissoziationsgrad von 25, 20 und 15%. Wir sehen aus der Figur, daß die experimentell gefundene Kurve zwischen den einem Dissoziationsgrade von 25% und 15% entsprechenden Kurven liegt und sich mit der für einen Zerfall von 20% berechneten vollends deckt. Wir haben also ermittelt, daß die Verbindung Anilin—Phenol zu 20% in ihrer Schmelze in ihre Komponenten zerfällt.

Ferner ergibt sich hier eine schöne Bestätigung der Annahme über den Zerfall solcher Verbindungen durch Zusatz von — wie ich sie nannte — indifferenten Stoffen. Ich führte aus, daß diese Verbindungen durch deren Zusatz weitergehend dissoziiert werden und daher größere Gefrierpunktserniedrigungen geben, als theoretisch zu erwarten gewesen wäre. Stoffe mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante, wie Xylol, wirken weniger dissoziierend als solche mit höherer, wie z. B. Äthylalkohol. Die durch erstere hervorgerufene Schmelzpunkts-erniedrigung muß sich daher dem theoretischen Werte nähern, während letztere eine bedeutend stärkere Erniedrigung des Erstarrungspunktes bewirken müßten, als die Theorie es fordert. Die experimentellen Untersuchungen bestätigten dies, wie auch aus der Figur anschaulich zu ersehen ist.

Die Gerade $s-a$ zeigt die theoretische Gefrierpunktserniedrigung an, wie sie sich aus der Schmelzwärme ergibt, $s-b$ die durch Xylol, $s-a$ die durch Äthylalkohol hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung.

Wir sehen, daß der aus der Gefrierpunktsdepression durch Xylol abgeleitete Wert der molekularen Schmelzpunkts-erniedrigung $\Delta = 0\cdot286$ dem theoretischen Werte von $0\cdot278$ ziemlich nahe kommt und nur um wenig größer ist, während Äthylalkohol infolge seiner relativ großen dissoziierenden Kraft eine bedeutend größere molekulare Schmelzpunktsdepression ergibt, zu $\Delta = 0\cdot379^\circ$.

In der gleichen Weise ist der Dissoziationsgrad der Verbindung Pikrinsäure—Phenol zu bestimmen. Zusatz von Anilin zu $22\cdot93\text{ g}$ Pikrinsäure—Phenol-Verbindung vom Schmelzpunkt $84\cdot5^\circ$ ergab:

Zusatz von Anilin	Molekülprozent Phenol—Pikrinsäure-Verbindung	Schmelzpunkt
0·230	96·6	84·5
0·881	87·7	84·3
1·461	81·7	84·0
2·166	75·0	83·5
3·201	67·0	82·8

In der beigegebenen Figur ist die experimentell ermittelte Schmelzkurve mit *sy* eingezeichnet.

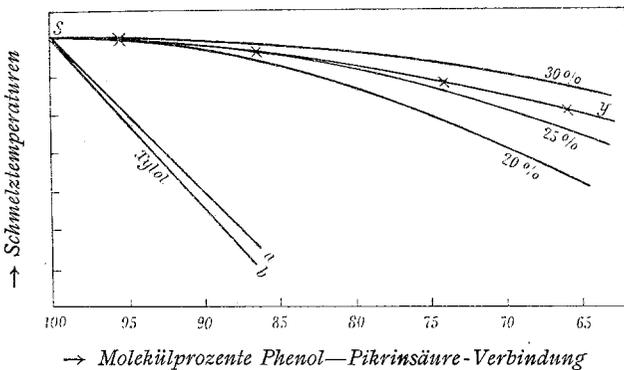


Fig. 10.

Unter Benützung der Tabelle I kann man die Werte von δ , die Schmelzpunktserniedrigung durch die zugesetzten Mole der einen Komponente, durch Multiplikation von y in Tabelle I mit $0\cdot401^\circ$, dem aus der Schmelzwärme bestimmten Werte der molekularen Schmelzpunktserniedrigung, ermitteln. Vom Scheitelpunkte *s* aus sind die auf diesem Weg ermittelten theoretischen Schmelzkurven für Dissoziationsgrade von 20, 25 und 30% eingezeichnet. Wir sehen, daß die experimentelle Kurve *sy* zwischen den einem Dissoziationsgrade von 30 und 25% entsprechenden Kurven etwas näher der letzteren liegt,

so daß man mittels Extrapolation mit ziemlicher Genauigkeit schließen kann, daß die Verbindung Phenol—Pikrinsäure in ihrer Schmelze zu 27% in ihre Komponenten zerfällt.

Auch in diesem Fall ist zu sehen, daß die durch Zusatz von Xylol ermittelte molekulare Gefrierpunktserniedrigung von $0\cdot432^\circ$, die durch die Gerade *sb* dargestellt ist, dem theoretischen, durch *sa* angedeuteten Werte $0\cdot401^\circ$ ziemlich nahe kommt und nur um wenig größer ist. Es zeigt dies eben auch hier die geringe dissoziierende Kraft des Xylols in solchen Fällen an.

Als drittes Beispiel wählte ich einen Fall, in dem die Verbindung in drei Moleküle zerfällt. Als geeignet hiezu erwies sich der im experimentellen Teile sub 2*e* untersuchte Fall Nitrosodimethylanilin—Anilin. 2 Moleküle Nitrosodimethylanilin treten mit 1 Molekül Anilin zu einer Verbindung zusammen, die dementsprechend in ihrer Schmelze in 3 Moleküle zerfällt.

Zusatz von Anilin zu 20·713 g dieser Verbindung vom Schmelzpunkte $92\cdot7^\circ$ ergab:

Zusatz von Anilin	Molekül- prozent der Verbindung Nitroso- dimethyl- anilin—Anilin	Schmelzpunkt
0·282	94·6	92·7
0·906	81·1	92·3
1·695	74·3	91·8
2·842	63·2	90·8

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich eine Schmelzkurve konstruieren, wie sie in Fig. 11 als Kurve *sy* eingezeichnet ist.

Zur Berechnung und Konstruktion der Kurven für bestimmte Dissoziationsgrade bedient man sich, wie im theoretischen Teil erörtert wurde, der für Zusatz von Anilin geltenden Gleichung

$$(x+a)x^2 = b(100-x),$$

in der $(x+a)$ die Anzahl Mole Anilin, x^2 Nitrosodimethylanilin und $100-x$ die undissoziierte Verbindung bedeutet. Die Auflösung der Gleichung nach x für einem Dissoziationsgrad von 30 und 20% entsprechenden Konstanten k und eine Reihe von Zusätzen ergab folgende, in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Werte.

Tabelle 15.¹

D	k	a	x	y	δ
20	100·0	0	20·00	42·86	8·7
		6	18·32	42·75	8·6
		12	17·00	42·95	8·7
		18	15·79	43·69	8·8
		24	14·81	44·56	9·0
		30	13·99	45·55	9·2
		36	13·27	46·65	9·4
30	385·71	48	12·10	48·95	9·9
		0	30·00	54·97	11·3
		6	28·36	55·98	11·3
		12	26·64	55·47	11·2
		24	24·50	56·36	11·4
		36	26·61	56·81	11·5
		48	20·97	58·40	11·8

Die unter y verzeichneten Werte geben die in 100 Molen schmelzpunktserniedrigend wirkenden Mole an. Durch Multiplikation mit 0·202, dem Werte der molekularen Schmelzpunktsdepression für die Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin, erhält man dann die durch Zusatz einer unter a verzeichneten gewissen Anzahl Molen Anilin bewirkte Schmelzpunktserniedrigung δ .

¹ Die Berechnung dieser Tabelle verdanke ich Herrn cand. chem. A. Žitek, dem ich an dieser Stelle meinen besten Dank hierfür sagen möchte.

Man kann nun aus diesen Daten in ganz analoger Weise die theoretisch berechneten Kurven konstruieren. In Fig. 11 sind von s aus die Kurven für einen Dissoziationsgrad von 30 und 20% eingezeichnet. Die experimentelle Kurve liegt noch etwas unterhalb der letzteren.

Wir können daher mit ziemlicher Genauigkeit der Verbindung Nitrosodimethylanilin—Anilin in ihrer Schmelze einen Dissoziationsgrad von etwa 15% zuschreiben. Erwähnt sei, daß auch hier die durch Xylol bewirkte molekulare Schmelzpunktserniedrigung ($s-b$) von 0.258° etwas größer ist, als dem theoretischen Werte 0.202° ($s-a$) entspricht.

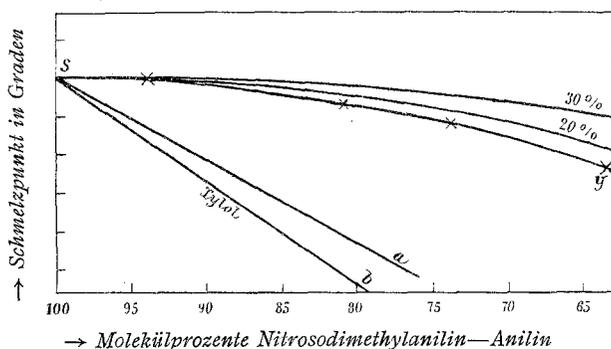


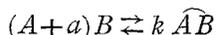
Fig. 11.

Es ist also auf dem in vorstehenden Darlegungen mitgeteilten Wege möglich, den Grad des Zerfalles von Verbindungen in ihrer Schmelze zu ermitteln. Damit ist uns ein wertvolles Hilfsmittel in die Hand gegeben, einen Schluß auf den Beständigkeitsgrad solcher Verbindungen und damit auf die Affinität ihrer Komponenten zu ziehen, worüber ich weiterhin berichten werde.

Zusammenfassung.

1. Der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve von zwei eine Verbindung liefernden Komponenten hängt von dem Grade des inneren Zerfalles dieser Verbindung in der Schmelze ab. Es hat dies seinen Grund in der Gleichgewichts-

verschiebung, die durch Zusatz einer Komponente zu der teilweise in ihrer Schmelze zerfallenen Verbindung nach:



vor sich geht. [($A+a$) Menge der einen, B der andern Komponente, \widehat{AB} undissoziierte Verbindung.] Man kann aus dieser Gleichgewichtsverschiebung den Gang der Schmelzkurven für eine Reihe von Dissoziationsgraden bestimmen, wenn man den Wert der molekularen Schmelzpunktserniedrigung in der reinen undissoziierten Verbindung kennen würde.

2. Es wird gezeigt, daß man dieselbe durch Zusatz indifferenten, am Gleichgewicht unbeteiligter Stoffe erfahren könnte, wenn diese nicht als

3. Lösungsmittel wirkten, welche die Verbindung weitergehend dissoziieren würden. Es hat den Anschein, wie wenn deren dissoziierende Kraft mit der Größe der Dielektrizitätskonstante steigen würde.

4. Der einzige Weg, die molekulare Schmelzpunktserniedrigung der undissoziierten Verbindung zu ermitteln, ist der der Ableitung aus der molekularen Schmelzwärme. Es wurde dieselbe deshalb von den als Beispiel gewählten Verbindungen: Phenol—Anilin, Phenol—Pikrinsäure und Nitrosodimethylanilin bestimmt.

5. Durch Vergleich der experimentell gefundenen Schmelzkurve zwischen reiner Verbindung und einer ihrer Komponenten mit den theoretisch berechneten wurde der Dissoziationsgrad der genannten drei Verbindungen zu 20%, 27% beziehungsweise 15% ermittelt.

Nebenher sei bemerkt, daß auch gezeigt wurde, daß entgegen den Literaturangaben die Verbindung zwischen Pikrinsäure und Phenol zwischen je 1 Molekül beider Komponenten und nicht 2 Molekülen Pikrinsäure und 1 Molekül Phenol existiert.
