

Über die Beständigkeitsgrenzen von Molekularverbindungen im festen Zustande und die Abweichungen bei denselben vom Kopp-Neumann'schen Gesetz

von

R. Kremann und R. v. Hofmann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Dezember 1905.)

Gelegentlich der Untersuchungen des einen von uns über den Dissoziationsgrad von sogenannten Molekularverbindungen im Schmelzfluß¹ hatte sich die Notwendigkeit herausgestellt, die spezifischen Wärmen einiger Molekularverbindungen im festen Zustande zu ermitteln. Dies geschah durch Ermittlung der Wärmemenge, die abgegeben wurde, wenn die betreffende, auf eine bestimmte höhere Temperatur gebrachte Verbindung durch Einbringen in ein mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Kalorimeter abgekühlt wurde.

Hiebei stellte sich nun heraus, daß die so ermittelten Werte der spezifischen Wärme, wenn sie durch Abkühlung von Temperaturen, die nur wenig Grade unter dem Erstarrungspunkt der betreffenden molekularen Verbindung lagen, bestimmt wurden, bedeutend größere Werte ergaben, als sich nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz über das additive Verhalten der spezifischen Wärme fester Stoffe berechnet, und zwar sind diese Abweichungen umso größere, je näher die Abkühlungstemperatur dem Erstarrungspunkte lag.

Der Grund hievon liegt darin, daß nicht, wie bei den meisten chemischen Verbindungen, die Gesamtmenge des Stoffes

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 1904.

unterhalb des Erstarrungspunktes im festen Zustande sich befindet, sondern daß hier die meisten sogenannten molekularen Verbindungen, welche durch Zusammentreten zweier einheitlicher gut definierter chemischer Individuen sich unter neuerlicher Valenzbetätigung derselben bilden, unter ihrem Erstarrungspunkt teilweise geschmolzen sind.

Wie loc. cit. auseinandergesetzt wurde, besteht beim Erstarrungspunkt im Schmelzfluß ein Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Verbindung und den beiden Komponenten dieser Verbindung. Dieses Gleichgewicht besteht, wiewohl zu Gunsten undissoziierter Verbindung verschoben, auch unter dem Erstarrungspunkt soweit zurecht, daß merkliche Mengen der einen oder beider Komponenten vorhanden sind, was in vielen Fällen der Grund eine Schmelzerscheinung wird.

In parenthesi sei bemerkt, daß dieses allmähliche Erweichen unter dem Erstarrungspunkte, d. h. dem Punkte beginnenden Erstarrens oder vollständigen Schmelzens, durchaus nicht als ein Kriterium von Molekularverbindungen gegenüber anderen eigentlichen chemischen Verbindungen, die sich ohneweiters nach der bisherigen Valenztheorie erklären lassen, anzusehen ist. Denn es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Klassen von Verbindungen, da sich ja bekanntlich alle Arten von Grenzübergängen finden lassen. Zumal dieses allmähliche Erweichen unter dem Schmelzpunkte, wie wir es bei den von uns untersuchten Verbindungen oben beschrieben, sich bei Verbindungen findet, die zweifelsohne der Klasse eigentlicher chemischer Verbindungen einzurechnen sind, wie das beim Perchloräthan C_2Cl_6 der Fall ist.

Auch Pfaundler beobachtete bei einigen Stoffen knapp unterhalb des Erstarrungs- oder des Schmelzpunktes ein Erweichen, das sich nach obigem nicht als ein physikalisches Phänomen, sondern als chemische Dissoziationerscheinung erklären lassen dürfte.

Wie also schon eingangs erwähnt, erhält man bei der Abgabe der Wärmemenge von derartigen Verbindungen, die auf Temperaturen knapp unter dem Erstarrungspunkt erhitzt worden waren, bei der Abkühlung einen Überschuß über die Wärmemenge, der nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz abge-

geben werden sollte. Dieser Überschuß setzt sich zusammen aus der Schmelzwärme einer oder beider Einzelkomponenten der Verbindung, der Dissoziationswärme und der Lösungswärme der Verbindung in einer, eventuell in beiden geschmolzenen Komponenten.

Die Hoffnung, daß die algebraische Summe dieser Überschüsse, die als Überschuß über die nach dem Kopp-Neumannschen berechneten Werte experimentell ermittelt wurde, direkt proportional sein würde dem Dissoziationsgrad erwähnter Verbindungen unter ihrem Erstarrungspunkte, was sich an der Gleichung der Reaktionsisochore hätte prüfen lassen, fand sich nicht bestätigt. Denn die verschiedenen früher erwähnten, den Überschuß der Wärmeabgabe über das Kopp-Neumannsche Gesetz bedingenden Faktoren machten sich bei den verschiedenen Faktoren im verschiedensten Maße bemerkbar. Unterhalb des Erstarrungspunktes machen sie sich in viel stärkerem Maße bemerkbar als näher bei der Abkühlungstemperatur.

Als bemerkenswertes Resultat ergab sich jedoch, daß man zu Werten der spezifischen Wärme kommt, die nur geringe, in der Fehlergrenze des Experimentes liegende Abweichungen vom Kopp-Neumann'schen Gesetze zeigen, wenn man von Temperaturen, die um Zimmertemperatur herum liegen, diese Verbindungen auf 0° oder wenige Grade darüber abkühlt. Man sieht daraus, daß bei diesen Temperaturen — in manchen Fällen tritt dies schon bei höheren Temperaturen ein — der Dissoziationsgrad praktisch Null wird. Wie aus der im experimentellen Teil gegebenen Zusammenstellung zu ersehen ist, wird dieses Nullwerden bei verschiedenen Typen von Molekularverbindungen in ganz verschiedenen Temperaturintervallen erreicht. So wird z. B. bei Dinitrotoluolnaphthalin etwa 5° unter dem Erstarrungspunkte, bei Phenol-*p*-Toluidin etwa 20° und bei Pikrinsäurephenol, wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, etwa 80° unter dem Schmelzpunkt das Kopp-Neumann'sche Gesetz gültig, oder der Dissoziationsgrad im festen Zustand wird in verschiedenen Temperaturintervallen unterhalb des Schmelzpunktes Null, was auf ganz bedeutende Unterschiede der Wärmetönungen bei Bildung derartiger Molekularverbindungen schließen läßt.

Über das Fortbestehen solcher Verbindungen im flüssigen Zustande sind Versuche im Gange, über die der eine von uns demnächst berichten wird.

Experimenteller Teil.

Zu den Untersuchungen wurden als Beispiele verwendet nachstehende Verbindungen:

Phenol-*p*-Poluidin,
Phenol-Anilin,
Phenol-Pikrinsäure,
Dinitrophenol-Naphthalin,
Trinitrotoluol-Naphthalin,
Dinitrotoluol-Naphthalin

sowie, um auch ein anorganisches Beispiel beibringen zu können:

Chlorkalziumhexahydrat,
ein Hydrat, das sich analog den übrigen Verbindungen in seiner Schmelze löst.

Die Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen der nach den üblichen chemischen Methoden (Umkristallisieren, Ausfrierenlassen) gereinigten Einzelkomponenten hergestellt, das Chlorkalziumhexahydrat als Kahbaum'sches Präparat rein verwendet. Diese Verbindungen wurden nun in passende, 20 bis 30 *cm* fassende Glaszylinder von bekanntem Gewicht eingefüllt und diese zugeschmolzen. An dem Glaskörper war ein Bindfaden angekittet, um ihn aus dem Erhitzungsgefäße in das nebenstehende Kalorimeter ohne bedeutende Wärmeverluste einzubringen.

Um die betreffende Verbindung auf bestimmte Temperatur zu bringen, wurde der Glaskörper mit der Verbindung in einem Gefäß mehrere Stunden stehen gelassen, das gut isoliert durch Dämpfe von siedendem Benzol, Methylalkohol, Azeton, Schwefelkohlenstoff oder Äther auf bestimmter konstanter Temperatur erhalten wurde. Später, als es sich darum handelte, ganz bestimmte Temperaturen zu erzielen, bedienten wir uns eines Thermostaten. An dem Bindfaden wurde der Glaskörper rasch in das Kalorimeter gebracht.

Das Kalorimeter aus Messing hatte einen Fassungsraum von rund 500 *cm* und stand in bekannter Weise durch 1 *cm* breite Luftschichten in zwei weiteren Messinggefäßen. Das ganze System war in einem Holzbottich montiert, der entweder mit Wasser von gleicher Temperatur, wie sie das Kalorimeterwasser besaß, oder, wenn die Temperatur des Kalorimeterwassers nur wenig über 0° haben sollte, mit schmelzendem Eis gefüllt war. Diese Vorrichtung hatte den Zweck, den zu berücksichtigenden Einfluß der Vor- und Nachperiode, der, wenn er überhaupt zu berücksichtigen war, nach der bekannten Methode von Regnault-Pfaundler zur Korrektur der Anfangs- und Endtemperatur in Rechnung gezogen wurde, nach Möglichkeit einzuschränken.

Die Ermittlung der Temperaturerhöhung des Kalorimeters geschah mit einem Thermometer, das in $\frac{1}{20}^{\circ}$ geteilt war, also bequem die Ablesung von $\frac{1}{100}^{\circ}$ gestattete. Eine größere Genauigkeit war für die Methode der Untersuchung unnötig. Dort, wo dennoch die Temperaturerhöhung des Kalorimeters gering war, wurde die Empfindlichkeit des Apparates dadurch gesteigert, daß in das Kalorimeter eine Blechbüchse von bekanntem Wasserwert eingelassen wurde, die nur einen Fassungsraum von zirka 200 *cm* besaß, und in dieser als Kalorimeter benützt wurde. So konnte die Temperaturerhöhung *ceteris paribus* um mehr als das Doppelte gesteigert werden.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurde der Glaskörper in oben beschriebener Weise mit den Einzelkomponenten genannter Verbindungen, d. s. Pikrinsäure, Naphthalin und Phenol, beschickt und nach angegebener Methode die spezifischen Wärmen bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 verzeichnet und zeigen ganz vorzügliche Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment.

(Siehe Tabelle 1, Seite 114.)

In der ersten Spalte ist die erwärmte Wassermenge des Kalorimeters angegeben, die mit dem Wasserwert des Kalorimeters und des Thermometers sich zur Wärmekapazität *K* des Systems summieren. In Spalte 3 ist die Anfangstemperatur des mit dem zu untersuchenden Stoffe gefüllten Glaskörpers *t_a*, in

Tabelle 1.

Angewandeter Körper und dessen Menge	Erwärmte Wasser- menge	Anfangstemperatur		Mischungs- temperatur t_m	Spezifische Wärme		Pro 1 g abgegebene Wärme- menge		
		des Körpers t_a	des Kalori- meters t_b		gefunden	theo- retisch	gefunden	berechnet	Differenz
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pikrinsäure: 31·9492 g Gewicht des Glaskörpers: 14·8224 g	392·74 401·17 377·80	64·80 64·30 75·10	11·48 12·94 14·63	12·98 14·37 16·43	0·266 0·266 0·270	0·265	13·651 13·292 15·841	13·594 13·237 15·541	0·057 0·055 0·300
Naphthalin: 24·3066 g Gewicht des Glaskörpers: 16·7643 g	416·94 411·69	75·40 63·70	13·78 14·65	15·25 15·85	0·281 0·286	0·284	16·90 13·68	17·08 13·59	—0·18 0·09
Phenol: 24·2724 g Gewicht des Glaskörpers: 16·9288 g	422·56 379·96	34·70 34·50	4·35 4·93	5·12 5·76	0·313 0·311	0·304	9·259 8·938	8·99 8·74	0·27 0·20

der vierten Spalte die des Kalorimeters verzeichnet. Die fünfte Spalte gibt die Mischungstemperatur t_m , die Temperatur des Kalorimeters nach dem Versuche. Alle diese Temperaturen sind unter Berücksichtigung eventueller Vor- und Nachperiode nach Regnault-Pfaundler korrigiert angegeben.

Unter Berücksichtigung des Gewichtes des Körpers aus Glas, dessen spezifische Wärme zu 0.2 Kal. angenommen wurde, berechneten wir die spezifische Wärme der Verbindungen c nach der Formel:

$$c = \frac{K \cdot (t_a - t_a)}{m (t_m - t_b)},$$

in der m die Menge des erhitzten Körpers betrug.

In der fünften Spalte sind nun die aus den angegebenen Daten berechneten spezifischen Wärmen in $g \text{ cal.}$ angegeben, in der nächsten Spalte die nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz berechneten Werte, indem für $C = 1.8$, $H = 2.3$, $O = 4.0$, und $N = 5.0$ angenommen wurde.

Wie zu sehen, ist die Übereinstimmung ganz vorzüglich, die Unterschiede sind erst in der dritten Dezimale bemerkbar.

Um für die im weiteren mitgeteilten Versuchsergebnisse mit den erwähnten Verbindungen vergleichbare Werte zu haben, ist in den drei letzten Spalten die von 1 g bei Abkühlung von der Erhitzungstemperatur auf Kalorimetertemperatur abgegebene Wärmemenge, einmal wie sie sich aus dem Versuche ergibt, das andere Mal wie sie sich nach dem Kopp-Neumann'schen Gesetz berechnet, verzeichnet und daneben die Differenz zwischen beiden Werten. Wie zu sehen ist, übersteigt diese Differenz die Fehlergrenze der Versuche nur um ganz Unbedeutendes und sind im Vergleiche gegen die Überschüsse, wie sie bei den untersuchten Verbindungen, bei Abkühlung von unterhalb dem Erstarrungspunkt gelegenen Temperaturen zu beobachten waren, zu vernachlässigen. Ebenso kann der Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur vernachlässigt werden im Hinblick auf die im folgenden mitgeteilten Abweichungen.

Es seien nun also im folgenden die Versuchsergebnisse bei den erwähnten sieben Verbindungen tabellarisch mitgeteilt.

Die Zahlen der ersten fünf Spalten haben in allen sieben folgenden Tabellen die gleiche Bedeutung, wie in der

Tabelle 2.

Phenol-Paratoluidin: $C_6H_5 \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·353 Kal.

Schmelzpunkt: 29°.

Gewicht der Schmelze: 22·3095 g.

Gewicht des Glaskörpers: 16·4058 g.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungs-temperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm Kalorien	bei Abkühlung auf 0°		Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	401·535	29·60	2·22	4·11	30·27	31·64	9·85	21·78
2	408·823	29·50	2·79	4·61	29·69	31·23	9·82	21·42
3	175·213	28·25	5·29	7·90	17·50	20·19	9·40	10·79
4	165·949	27·33	4·50	6·95	15·22	17·54	9·10	8·43
5	163·566	26·10	6·07	7·93	10·96	13·79	8·69	5·11
6	162·235	23·95	4·99	6·57	8·93	11·12	7·97	3·15
7	153·977	21·60	4·08	5·42	6·87	8·67	7·19	1·48
8	150·010	19·20	3·21	4·40	5·83	7·29	6·39	0·90
9	149·580	16·30	4·06	4·95	4·27	5·92	5·49	0·43

Tabelle 3.

Phenol-Anilin: $C_6H_5OH \cdot C_6H_5NH_2$.Schmelzpunkt: 31° .

Gewicht der Schmelze: 22 9520 g.

Gewicht des Glaskörpers: 14·7394 g.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·324 Kal.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungs- temperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm Kalorien	bei Abkühlung auf 0° gefunden	theoretisch berechnet	Überschuß nach Kopp- Neumann's Gesetz
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	400·67	29·50	6·89	8·86	22·95	25·65	9·54	16·11
2	412·15	28·90	2·78	4·13	21·96	23·29	9·35	13·95
3	174·88	28·30	6·48	8·71	14·47	17·29	9·16	8·14
4	169·94	27·65	7·77	9·80	12·74	15·97	8·95	7·03
5	165·72	27·15	6·32	8·35	12·24	14·94	8·78	6·16
6	404·77	24·70	4·69	5·42	10·40	12·15	7·99	4·16
7	399·41	23·00	2·49	3·22	10·16	11·20	7·44	3·76
8	155·48	21·50	5·28	6·54	6·62	9·78	6·96	2·77
9	154·45	19·20	4·49	5·72	6·55	8·39	6·21	2·18
10	159·64	16·55	3·91	4·88	5·25	6·83	5·36	1·47

Tabelle 4.

Phenol-Pikrinsäure: $C_6H_3OH \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·276 Kal.

Schmelzpunkt: 85°.

Gewicht der Schmelze: 30·0399 g.

Gewicht des Glaskörpers: 13·9917 g.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungs-temperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm Kalorien	bei Abkühlung auf 0°		Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz
1	2	3	4	5	6	7	7	9
1	400·70	83·75	5·87	9·05	85·46	37·96	28·15	14·80
2	402·35	80·05	5·87	8·31	25·99	28·29	22·13	6·16
3	438·73	79·40	14·89	16·85	22·80	27·46	21·95	5·51
4	412·50	79·00	13·42	15·53	23·06	27·36	21·84	5·51
5	415·95	75·40	15·11	17·01	20·86	25·57	20·84	4·73
6	407·18	75·10	16·10	18·00	20·44	25·41	20·76	4·65
7	430·96	64·80	15·55	16·96	15·82	20·51	17·78	2·73
8	428·88	64·80	13·80	14·79	16·66	20·75	17·78	2·97
9	428·53	55·60	15·80	16·48	13·19	17·64	15·37	2·27
10	428·82	55·55	14·20	15·40	13·39	17·64	15·36	2·29
11	258·85	45·15	5·22	7·02	11·08	13·02	12·48	1·53
12	159·29	33·00	6·16	8·15	7·68	9·93	9·12	0·81
13	176·01	19·10	5·48	6·36	3·69	5·44	5·28	0·16

Tabelle 5.

Dinitrophenol-Naphthalin: $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 \cdot C_{10}H_8$.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0.277 Kal.

Schmelzpunkt: 91.7° .

Gewicht der Substanz: 28.5811 g.

Gewicht des Glaskörpers: 15.1760 g.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungstemperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm Kalorien	bei Abkühlung auf 0° gefunden	theoretisch berechnet	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	408.51	90.10	13.51	15.72	23.87	28.04	24.95	3.09
2	385.14	88.70	14.46	16.70	22.57	27.20	24.56	2.64
3	388.61	83.15	14.40	16.41	20.24	24.78	23.03	1.76
4	414.46	78.10	13.47	15.23	18.85	23.06	21.63	1.44
5	411.27	74.80	13.99	15.64	17.46	21.79	20.72	1.08
6	398.20	64.20	11.37	12.82	14.74	18.29	17.78	0.52

Tabelle 6.

Trinitrotoluol-Naphthalin: $C_6H_2CH_3(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_8$.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·280 Kal.

Schmelzpunkt: 960·5.

Gewicht der Substanz: a) 28·9689 g.

b) 26·0418 g.

Gewicht des Glaskörpers: a) 15·0771 g.

b) 17·5755 g.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungs-temperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm in Kalorien	bei Abkühlung auf 0°		Überschuf nach Kopp-Neumann's Gesetz
						gefunden	theoretisch berechnet	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 b	410·59	94·10	11·24	13·45	23·96	27·82	26·37	1·44
2 b	409·95	90·60	12·72	14·78	22·19	26·34	25·39	0·93
3 a	413·03	74·60	15·32	16·92	16·43	21·17	20·91	0·26
4 a	426·86	64·20	14·77	16·04	13·70	18·20	17·99	0·20
5 a	421·74	55·60	15·59	16·63	11·05	15·71	15·58	0·13
6 a	424·83	55·50	15·53	16·56	11·05	15·70	15·57	0·13

Tabelle 7.

1, 2, 5 Dinitrotoluol-Naphthalin: $C_6H_3CH_3(NO_2)_3 \cdot C_{10}H_8$.Schmelzpunkt: 60° .

Gewicht der Substanz: 25·1271 g.

Gewicht des Glaskörpers: 14·2234 g.

Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·286 Kal.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungstemperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm Kalorien	bei Abkühlung auf 0°		Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz
						gefunden	theoretisch berechnet	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	329·77	58·30	8·12	9·70	15·23	18·01	16·70	1·31
2	396·62	55·05	2·74	4·04	14·74	15·90	15·77	0·13
3	415·50	45·20	7·29	8·20	10·86	12·90	12·95	—0·05
4	399·74	45·20	5·67	6·64	11·05	12·95	12·99	—0·04

Tabelle 8.

Chlorkalziumhexahydrat: $\text{Ca Cl}_2(\text{OH})_6$.Schmelzpunkt: $30^\circ 2$.

Gewicht der Schmelze: 37·2007 g.

Gewicht des Glaskörpers: 16·8772 g.

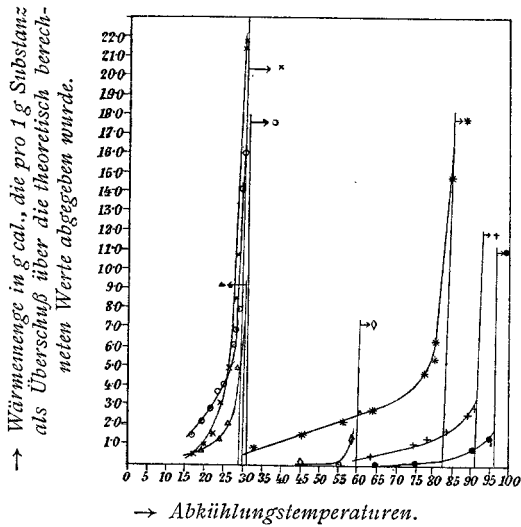
Spezifische Wärme nach Kopp-Neumann: 0·320 Kal.

Nummer	Erwärmte Wassermenge in Gramm	Anfangstemperatur		Mischungstemperatur	Von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge			
		des Körpers	des Kalorimeters		in Gramm Kalorien	bei Abkühlung auf 0°		Überschuß nach Kopp-Neumann's Gesetz
						gefunden	theoretisch berechnet	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	174·99	28·4	7·18	9·76	10·91	14·03	9·08	4·96
2	162·76	26·15	5·96	8·14	7·90	10·51	8·36	2·15
3	161·54	23·95	4·39	6·36	6·96	8·99	7·05	1·34
4	162·15	19·25	3·83	5·33	5·17	6·87	6·15	0·72
5	148·21	16·50	3·48	4·85	4·41	5·96	5·27	0·69

Beschreibung der Tabelle 1 mitgeteilt wurde. Die sechste Spalte gibt die von 1 g Substanz abgegebene Wärmemenge bei Abkühlung von der sub Spalte 3 mitgeteilten Erhitzungstemperatur auf die Kalorimetertemperatur (Spalte 4). Die nächste Spalte gibt dieselben Werte wieder, korrigiert unter der Annahme, daß die Abkühlung nicht auf Kalorimetertemperatur, sondern auf 0° erfolgte. Die Spalte 8 enthält die korrespondierenden Werte, die sich aus dem Kopp-Neumann'schen Gesetz berechnen.

Diese Art der Darstellung war nötig, um für alle Versuche vergleichbare Resultate zu erhalten. Denn würden spezifische Wärmen in üblicher Weise aus den experimentellen Daten berechnet, so würde, je nach dem größeren Unterschied zwischen Anfangs- und Endtemperatur des erhitzten Körpers, ein kleinerer oder größerer Bruchteil derjenigen Wärmemenge, die nicht als spezifische Wärme aufzufassen, sondern, wie früher erwähnt, auf Rechnung der Dissoziation zu setzen ist, in den Wert der spezifischen Wärme eingerechnet werden und die Resultate wären nicht direkt vergleichbar. Dazu kommt, daß die Endtemperaturen in verschiedenen Fällen verschieden waren, weshalb Reduktion auf 0° als Endtemperatur vorgenommen wurde, indem wir annahmen, daß in dem Intervall zwischen der experimentell beobachteten Endtemperatur des Kalorimeters und 0° das Kopp-Neumann'sche Gesetz gilt, was denn auch die Versuche vollauf bestätigten.

So ergeben dann die Daten, die in der letzten Spalte, der Spalte 9 der Tabellen, als Differenz der korrespondierenden Werte der beiden vorherigen Spalten eingezeichnet sind, direkt eine Wärmemenge, die nichts von spezifischer Wärme mehr enthält, sondern lediglich den durch die Dissoziation genannter Verbindungen unter dem Erstarrungspunkte bewirkten Überschuß an abgegebener Wärme bedeutet, der über das Kopp-Neumann'sche Gesetz abgegeben wurde. Um die Versuchsergebnisse anschaulich darzustellen, sind die Werte in der Spalte 9 als Funktionen der Temperatur in beistehendem Diagramm verzeichnet.



- × Phenol-*p*-Toluidin.
- Phenol-Anilin.
- * Phenol-Pikrinsäure.
- + Dinitrophenol-Naphthalin.
- Trinitrotoluol-Naphthalin.
- ◇ Dinitrotoluol-Naphthalin.
- △ Chlorkalziumhexahydrat.

Die ausgezeichneten Ordinaten bedeuten die Ordinaten der Schmelzpunkte der betreffenden Verbindung, deren Zugehörigkeit durch geeignete Marke ersichtlich gemacht ist. Aus dem Verlaufe der Kurven der Abhängigkeit der Überschüsse an abgegebener Wärmemenge über das Kopp-Neumann'sche Gesetz, die als Maß, wenn auch als kein direktes, des Dissoziationsgrades unter dem Erstarrungspunkt dieser Verbindungen gelten können, von der Temperatur, zeigt sich, daß diese Überschüsse und mit ihnen der Dissoziationsgrad mit sinkender Temperatur gegen Null konvergiert. Man kann annehmen, daß von 10°—0° an etwa die Dissoziation praktisch Null wird und damit das Kopp-Neumann'sche Gesetz gültig wird. Ferner zeigt das Diagramm, daß dieses Nullwerden der Dissoziation bei den verschiedenen untersuchten Verbindungen in verschiedenen Temperaturintervallen eintritt, was auf große Unterschiede der Bildungswärmen bei diesen Verbindungen hinweist.