

Über das Schmelzdiagramm von Anthracen-Pikrinsäuregemischen

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1904.)

Gelegentlich der Mitteilung meiner Untersuchungen »über das Schmelzen dissozierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze«¹ hatte ich über das Schmelzdiagramm von Naphthalin-Pikrinsäuregemischen berichtet.

Der der Verbindung dieser beiden Stoffe angehörige Teil des Schmelzdiagrammes macht etwa neun Zehntel des gesamten Schmelzdiagrammes aus und zeigt ein wohlausgeprägtes, wenn auch merklich abgeflachtes Maximum.

Es wäre nun zu erwarten gewesen, daß beim Ersatz von Naphthalin durch Anthracen also das Schmelzdiagramm von Anthracen-Pikrinsäuregemischen einen ähnlichen Verlauf nehmen würde, wie das Diagramm von Naphthalin-Pikrinsäuregemischen, zumal von R. Behrend² die Existenz einer Verbindung aus äquimolekularen Mengen Anthracen und Pikrinsäure durch Löslichkeitsmessungen in alkoholischer Lösung erwiesen worden war. Das Schmelzdiagramm wurde nach der bekannten, von mir in oben zitierter Arbeit angegebenen Weise aufgenommen. Bemerkt sei nur, daß die Gleichgewichtstemperatur zwischen der festen und flüssigen Phase infolge

¹ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIII. Abt. II b. Juli 1904.

² Zeitsch. f. phys. Chem., 15. 183 (1894).

der dunkelblutroten Farbe der Schmelze schwer genauer als höchstens innerhalb eines Grades zu ermitteln war. Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle I.

Lösungsgleichgewicht zwischen Pikrinsäure-Anthracen-
gemischen.

a) Zusatz von Anthracen zu Pikrinsäure.

α) Menge Pikrinsäure: 14·664 g.

Zusatz von Anthracen	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
0·141	99·0	98·7	120·5
0·346	97·5 ₅	96·8	119·0
0·938	94·0	92·4	114·5
1·417	91·2 ₂	89·0	112·0
2·317	86·3	83·1	114·0
3·507	80·7	76·5	125·0
5·880	71·4	66·0	136·0
7·537	66·7	60·8	139·0
8·668	62·8	56·8	141·0
9·832	59·8	53·7	147·0
10·936	57·3	51·1	151·0

β) Menge Pikrinsäure: 8·841 g.

Zusatz von Anthracen	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	100·0	100·0	122·5
2·094	81·1	77·0	126·0
2·976	75·2	70·2	132·0
3·823	69·9	64·4	136·0
4·998	64·1	58·1	142·0
6·230	56·3	50·0	152·5

b) Zusatz von Anthracen zu einem äquimolekularen Gemenge von Pikrinsäure und Anthracen.

Menge dieses Gemisches: 12·735 g.

Zusatz von Anthracen	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	56·2	50·0	152·5
0·119	55·8	49·5	153·0
0·407	54·56	48·2	155·0
0·745	53·2	46·9	157·0
1·128	51·7	45·4	159·5
2·146	48·2	42·0	164·0
3·519	44·1	38·0	169·0
6·839	36·6	31·0	177·0

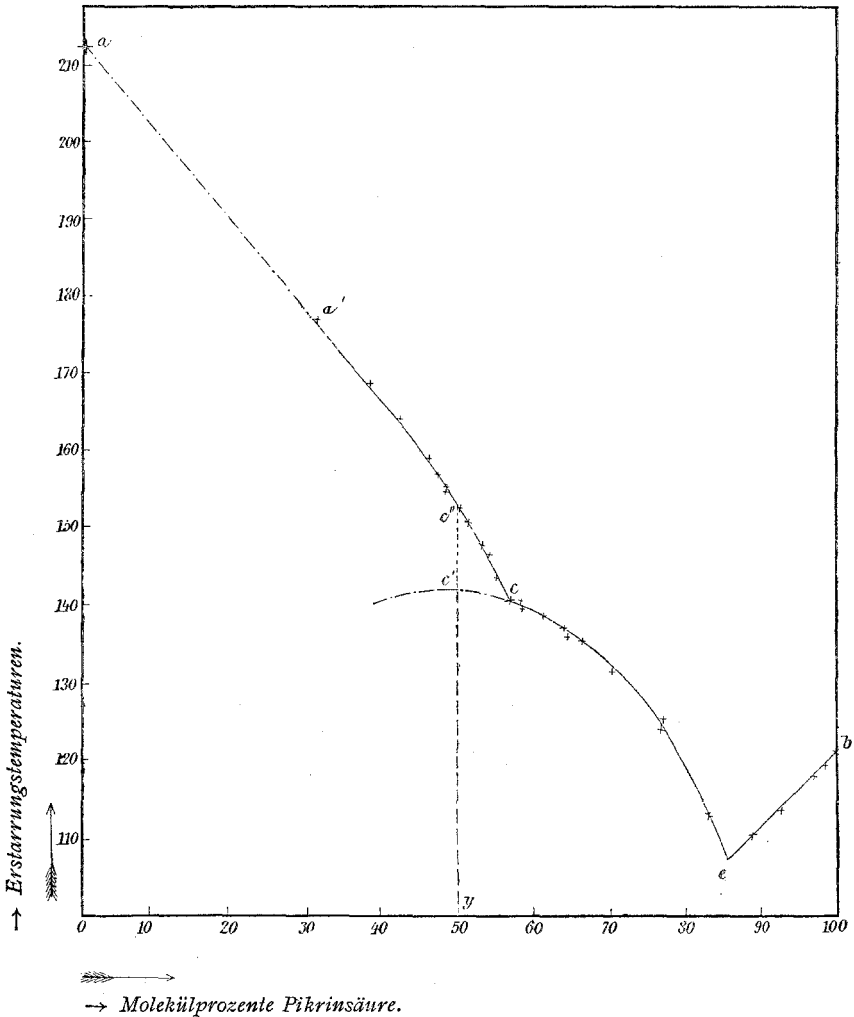
c) Zusatz von Pikrinsäure zu einem äquimolekularen Gemenge von Pikrinsäure und Anthracen.

Menge dieses Gemisches: 12·589 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gewichtsprozent Pikrinsäure	Molekülprozent Pikrinsäure	Schmelzpunkt
0·000	56·2	50·0	153·0
0·916	59·1	52·9	148·0
1·685	60·7	54·6	144·0
2·705	63·8	57·9	140·5
5·232	72·9	69·2	133·0

Wie aus der beistehenden Erstarrungskurve von Anthracen-Pikrinsäuregemischen ersichtlich ist, gibt sich jedoch die Existenz der Verbindung von äquimolekularen Mengen Pikrinsäure-Anthracen nicht durch ein scharf ausgeprägtes Maximum,

sondern nur durch einen deutlichen Knick c in der Schmelzkurve zu erkennen.



Erstarrungskurve von Pikrinsäure-Anthracengemischen.

Wir haben hier einen der Fälle vor uns, in denen die Verbindung von 50 Molekülprozenten Anthracen und 50 Molekülprozenten Pikrinsäure — in der Figur durch die Ordinate $c''c'y$ gekennzeichnet — unter innerem Zerfall schmilzt, aber nicht die

Verbindung selbst, sondern eine ihrer durch Dissoziation im Schmelzen gebildete Komponente, in diesem Falle Anthracen, als Lösungsmittel fungiert, in welchem die andere Komponente, Pikrinsäure sowohl als auch die undissoziiert gebliebene Verbindung Pikrinsäure-Anthracen, schmelzpunkterniedrigend wirken.

Kurz, wir befinden uns, wenn wir den Schmelzpunkt eines Gemenges von 50 Molekülprozenten Anthracen und 50 Molekülprozenten Pikrinsäure betrachten, bereits auf der Löslichkeitskurve ac des reinen Anthracens, die die Schmelzlinie der Verbindung Pikrinsäure-Anthracen ce im Punkte c schneidet. Es ist der Punkt c gewissermaßen zugleich eutektischer Punkt zwischen reinem Anthracen und der Verbindung, während e den eutektischen Punkt zwischen Verbindung und reiner Pikrinsäure vorstellt.

Der Schmelzpunkt c'' der reinen Verbindung Pikrinsäure-Anthracen erscheint aber nach oben Gesagtem infolge Schmelzens unter innerem Zerfall erhöht, und zwar um einen Betrag, der annähernd dem Stück $c'c''$ entspricht.

Von Sakur war auf der diesjährigen Naturforscher-versammlung in Breslau ein analoger Fall mitgeteilt worden: Die Existenz einer Verbindung zweier Metalle gab sich durch einen Knick im Schmelzdiagramm zu erkennen und dürfte diese Verbindung, nach Potentialmessungen zu schließen, teilweise in ihre Komponenten zerfallen sein.

Ich möchte hier nur kurz darauf hinweisen, daß es möglich ist, sich auch in solchen Fällen über den Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung nach der von mir a. a. O. mitgeteilten Methode zu informieren. Man braucht nur den der Verbindung, im besprochenen Falle, Pikrinsäure-Anthracen, angehörigen Teil des Schmelzdiagrammes bis zur Ordinate, die einer Zusammensetzung von je 50 Molekülprozenten Anthracen und Pikrinsäure entspricht, d. i. bis $c'c''y$ zu verlängern. Aus diesem nunmehr vervollständigten Schmelzdiagramm von 100 Molekülprozenten der Verbindung Pikrinsäure-Anthracen einerseits, 100 Molekülprozenten Pikrinsäure andererseits, kann man dann durch Vergleich mit den thoretisch berechneten Kurven den Dissoziationsgrad der Verbindung ermitteln.

Der Fehler, der bei der Extrapolation des Stückes $c'c$ gemacht werden kann, ist, sofern der Knickpunkt e nicht allzuweit von der Ordinate $c'c''y$ entfernt ist, keinesfalls sehr groß, da ja, wie wir wissen, der anfängliche Teil der Schmelzlinie parallel zur Abszissenachse verläuft und sich erst im weiteren Verlauf gegen dieselbe neigt. Dieser weitere Teil aber von c gegen e ist tatsächlich experimentell festgelegt.