

Über die Anwendung der van Laar'schen Formel zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen, die im Schmelzfluß dissoziieren

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Bekanntlich zerfallen viele Verbindungen beim Schmelzen in ihre Einzelkomponenten, wie ich a. a. O. ausführlich dargelegt habe,¹ so z. B. die Verbindung Phenol-Anilin, teilweise in Phenol und Anilin. Nebenher ist auch undissoziierte Verbindung Phenol-Anilin vorhanden, es befindet sich diese Verbindung also im Schmelzfluß in einem Dissoziationsgleichgewicht.

Dies ist, wie ich ausführte, der Grund des abnormen Verlaufes der Schmelzkurve beim Zusatz einer Einzelkomponente zur dissoziierenden Verbindung, in unserm Fall also von Anilin zur Verbindung Phenol-Anilin.

Ich habe vor einiger Zeit versucht,² aus den Abweichungen vom normalen Verlauf der Schmelzkurve den Dissoziationsgrad solcher Verbindungen im Schmelzfluß auf elementarem, graphischem Wege abzuleiten, unter Zugrundelegung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und der vant' Hoff'schen Formel der Schmelzpunkterniedrigung für konzentrierte Systeme.

¹ Zeitschrift für Elektrochemie, 12, 736, 1906.

² Monatshefte für Chemie, 25, 1215, 1904.

Jüngst hat van Laar¹ versucht, eine strengere Ableitung für die Bestimmung des Dissoziationsgrades von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen unter Anwendung des thermodynamischen Potentials zu geben.

Zweck der vorliegenden Zeilen ist es nun zu zeigen, inwieweit die nach der van Laar'schen Formel gewonnenen Resultate mit den nach meiner Methode erhaltenen übereinstimmen.

Van Laar leitet die allgemeine Formel für den Verlauf der Schmelzkurve im Falle des Eintretens von Dissoziation im Schmelzfluß ab, zu:

$$-\log \frac{1 + \alpha_0 (1 - \alpha) (1 - x)}{1 - \alpha_0} = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad α der betreffenden Verbindung ermitteln zu können, nimmt van Laar gleichfalls Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von $x (= 0 \cdot 1)$ gültiges Näherungsverfahren ein.

Es führt zur Formel:

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4\alpha_0},$$

welche nun gestattet, α_0 den Dissoziationsgrad nach:

$$\alpha_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4 \cdot (T_0 - T)}$$

zu berechnen. T_0 bedeutet den Schmelzpunkt der reinen unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung. T_0 ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad α entsprechend niedriger, als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde. T ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, z. B. Phenol-Anilin und einer Einzelkomponente z. B. Anilin, deren Konzentration x ist.

¹ Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, p. 711 bis 726, 1906.

Vorausgesetzt ist die Kenntnis von Q_0 , der »totalen« Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme q und eines dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme λ :

$$Q_0 = q + \alpha_0 \lambda.$$

Der Wert von Q_0 kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach Gleichung 11 a der van Laar'schen Abhandlung:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_0^2}{Q_0} = -\frac{RT_0^2}{q + \alpha\lambda} \dots\dots\dots 11a)$$

erschlossen werden.

In den folgenden beiden Tabellen sind die Versuchsergebnisse, wie sie seinerzeit beim Zusatz von inerten Stoffen zu den Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure erhalten worden waren, mitgeteilt. In der Spalte 6 ist der aus den dx - und dt -Werten der vierten und fünften Spalte berechnete Wert von Q_0 eingetragen.

Man sieht, daß mit steigendem Wert von dx der Wert von Q_0 immer mehr abnimmt, was sich durch weitergehende Dissoziation der Verbindung infolge des Zusatzes erklärt. Zur Wertbestimmung von Q_0 werden, wie ja die Formel 11 a ergibt, nur diejenigen Auswertungen in Betracht zu ziehen sein, in denen dx die Zahl 0·1 nicht oder nur wenig übersteigt.

Betrachtet man solche Werte von Q_0 der Tabelle I, das sind die Versuche 7, 13, 15, so erhält man den Wert von rund 7.770 cal, untereinander mit ganz guter Übereinstimmung.

Die Werte 18 bis 20, die durch Zusatz von *o*-Nitrophenol erhalten wurden, sind deshalb nicht in das Bereich der Betrachtungen zu ziehen, weil *o*-Nitrophenol gegenüber Anilin nicht ganz inert ist.

Es wird also in allen Fällen demjenigen Wert von Q_0 , der aus dem kleinsten dx -Wert kalkuliert wurde, also den größten Wert von Q_0 darstellt, die größte Sicherheit zuzuschreiben sein.

Nr.	Menge der Ver- bindung Phenol-Anilin	Zugesetzter Stoff	Menge des zugesetzten Stoffes			$d\pi$	dt	Q	Q direkt ermittelt
			1	2	3				
1	12·770	Äthylalkohol		0·84	0·212	8·0	4870	a) bei Abkühlung auf 17·7	
2	—	„		2·85	0·501	21·0	4410		
3	8·154	Amylalkohol		0·77	0·167	6·0	5200	7110	
4	—	„		1·90	0·338	13·5	6400		
5	8·910	Benzol		1·27	0·255	7·0	4250	b) bei Abkühlung auf 18·9	
6	—	„		3·07	0·446	14·5	5680		
7	8·42	Toluol		0·46	0·101	2·4	7780	6740	
8	—	„		1·94	0·322	8·5	7000		
9	—	„		3·27	0·440	12·5	6580		
10	13·98	m-Xylol		1·75	0·182	4·8	6170		
11	—	„		4·85	0·381	11·0	6400		

Nr.	Menge der Ver- bindung Phenol-Anilin	Zugesetzter Stoff	Menge des zugesetzten Stoffes	$d x$	$d t$	Q	Q direkt ermittelt
	1	2	3	4	5	6	7
12	7·25	Nitrobenzol	2·40	0·386	12·0	5170	
13	8·28	»	0·78	0·126	3·0	7760	
14	—	»	3·38	0·386	13·5	5290	
15	12·70	Nitrotoluol	0·41	0·042	1·0	7760	
16	—	»	1·40	0·138	3·5	7290	
17	—	«	2·84	0·280	7·0	6070	
18	13·61	<i>o</i> -Nitrophenol	0·50	0·046	1·0	8500	
19	—	»	1·35	0·119	3·0	7330	
20	—	»	2·40	0·193	7·0	7140	
21	9·19	Naphthalin	1·37	0·178	5·0	6580	

Menge der Verbindung Phenol-Pikrinsäure	Zugesetzter Stoff	Menge des zugesetzten Stoffes	$d x$	$d t$	Q ber.	Q direkt bestimmt
1	2	3	4	5	6	7
13·74	Nitrotoluol	0·733	0·110	4·0	6990	
—	—	1·713	0·226	9·7	5920	
—	—	3·028	0·343	16·8	5310	
12·90	Nitrophenol	0·917	0·142	6·0	5880	bei Abkühlung auf 18·57°
—	—	2·555	0·317	15·5	5200	
20·29	Nitrobenzol	1·925	0·201	8·5	6010	7330
—	—	5·679	0·424	23·5	4480	
27·22	<i>m</i> -Xylol	1·709	0·161	6·5	6290	7330
—	—	5·474	0·380	16·0	6040	

Vergleicht man nun die so ermittelten Maximalwerte von Q_0 mit dem durch kalorimetrische Versuche ermittelten Werte von Q_0 , die in der folgenden Spalte 7 eingetragen sind, so sieht man, daß die durch Zusatz inerte Stoffe kalkulierten Werte von Q_0 größer sind als die direkt bestimmten Werte.

Unter Festhaltung der Richtigkeit der ersten Werte sind also letztere zu klein. Dies ist aber nicht verwunderlich. Wie ich mit R. v. Hofmann zeigte,¹ sind die im Schmelzen dissoziierenden Stoffe auch weit unter ihrem Schmelzpunkt zu wenn auch geringem Teil in ihre Komponenten noch gespalten. Bei der Bestimmung der Schmelzwärme wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun ist bei dieser Temperatur noch ein Teil der Komponenten unverbunden vorhanden.

Je tiefer man abkühlt, desto höher wird der direkt bestimmte Wert von Q_0 , desto mehr wird er sich dem Wert, wie er sich beim Zusatz inerte Stoffe ergibt, nähern. Man sieht dies aus den unter a und b mitgeteilten Werten von Q_0 in der

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 109 (1906).

Spalte 7 der ersten Tabelle. Bei Abkühlung auf 17·7 ist $Q_0 = 7110$, bei Abkühlung auf 18·9 ist er $Q_0 = 6740$.

Extrapoliert man geradlinig aus den von mir und Hofmann mitgeteilten Werten die bei Abkühlung auf genannte Temperaturen noch restierenden Werte, so ergibt sich, daß bei Abkühlung auf 18·9 noch 2·07 cal, bei Abkühlung auf 17·7 noch 1·75 cal pro 1 g Substanz abgegeben werden müßten; pro 1 Mol. sind dann die Zunahmen 667, beziehungsweise 550 cal. Die Schmelzwärmen der direkten Bestimmung sind dann 7407, beziehungsweise 7660 cal, was mit den Maximalwerten der Spalte 6 besser im Einklang steht.

Bei der direkten Bestimmung der Schmelzwärme der Verbindung Phenol-Pikrinsäure erfolgt die Abkühlung auf eine solche Temperatur, bei der ein Dissoziationsgleichgewicht nicht mehr besteht. Der Wert von Q_0 , der aus der direkten Bestimmung folgt, ist größer als der aus dem Zusatz inerter Stoffe gefolgerte Wert.

Ist nun der Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung nach der van Laar'schen Formel zu ermitteln, wird es sich nach Dargelegtem empfehlen, für Q_0 die größten Werte, die gefunden wurden, zu verwenden.

Übrigens sei bemerkt, daß die Unterschiede der Werte von Q_0 , die zwischen den direkt ermittelten Werten und den durch Zusatz geringer Mengen inerter Stoffe erhaltenen, für die praktische Bestimmung von α_0 nur wenig ausmachen.¹

Nachfolgende Tabellen geben die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure der Reihe nach wieder.

Man sieht also, daß der Dissoziationsgrad von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen nach der van Laar'schen Formel berechnet, einen bedeutend höheren, ungefähr doppelt so großen Wert hat, als sich nach der graphischen Methode ergibt. Beide Methoden setzen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für konzentrierte Systeme, die graphische Methode außerdem die Gültigkeit der vant' Hoff'schen Formel der Erstarrungs-

¹ Wie aus Gegenüberstellung der Werte von α_0 in den Spalten 5 und 6 ersichtlich ist.

punktdepression voraus. A priori wäre also dem nach der von Laar'schen Formel ermittelten Wert des Dissoziationsgrades die größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben. Untersuchungen über die Fortexistenz der Verbindung Phenol-Anilin in flüssiger Phase, über die ich gemeinsam mit R. Ehrlich berichtet habe,¹ deuten darauf hin, daß noch zirka 10° über dem Schmelzpunkt der Verbindung Phenol-Anilin der Dissoziationsgrad zirka 0.50 beträgt. Da nun andererseits die Verbindung in flüssiger Phase sehr rasch mit steigender Temperatur zerfällt, wie wir beobachten konnten, dürfte der Dissoziationsgrad im Schmelzpunkt gewiß geringer sein als obiger Wert. Dies spricht also zu Gunsten der graphischen Methode. Worin die Diskrepanz der beiden Werte von α_0 liegt, kann heute nicht entschieden werden.

Menge, Verbindung Phenol-Anilin	Zusatz von Anilin	x	dt	$\alpha_0 Q = 6925$	$\alpha_0 Q = 7700$	α_0 nach der graph. Methode
				nach der van Laar'schen Formel		
1	2	3	4	5	6	7
14.174	1.05	0.131	0.2	0.65	0.58	0.25
	1.45	0.262	1.2	0.48	0.43	
	2.49	0.415	3.3	0.49	0.44	

Menge, Ver- bindung Phenol-Pikrin- säure	Zusatz von Phenol	x	dt	$\alpha_0 Q = 7330$	α_0 nach der graph. Methode
				nach der van Laar'schen Formel	
22.93	0.881	0.123	0.2	0.70	0.35
	1.460	0.183	0.5	0.69	
	2.166	0.250	1.0	0.59	

¹ Sitz. Ber. der Wiener Akad., Abt. IIb, Bd. 116 (1907), Sitzung vom 25. April.