

Über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei binären äquimolekularen Mischungen von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen

von

R. Kremann und E. Philippi.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Vor einiger Zeit hatte der eine von uns gemeinsam mit R. Ehrlich¹ in Übereinstimmung mit den Versuchen von W. Ramsay und Aston² gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie binärer äquimolekularer Mischungen sich additiv aus den Temperaturkoeffizienten der beiden Bestandteile zusammensetzt. Es zeigt derselbe den normalen Wert 2·1, wenn die beiden Stoffe zu keinerlei Verbindung zusammentreten und man zur Berechnung des Wertes der molekularen Oberflächenenergie $v^{2/3}\gamma$, als Molekularvolumen $\left(\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}\right)v$, das arithmetische Mittel der Molekularvolumina beider Komponenten einsetzt. Abweichungen vom normalen Werte können, wie wir an äquimolekularen Mischungen von Phenol-Anilin zeigten,³ dazu verwendet werden, nachzuweisen, ob und ungefähr bis zu welchem Grade zwei Stoffe im flüssigen Zustand zu Verbindungen zusammentreten, beziehungsweise fortbestehen.

¹ Monatshefte für Chemie, 28, 831 (1907).

² Zeitschr. für physik. Chemie, 15, 89 (1894).

³ Monatshefte für Chemie, 28, 831 (1907).

Es lag nun ein gewisses Interesse vor, in dieser Hinsicht die binären äquimolekularen Systeme von Anilin und den drei isomeren Nitrophenolen zu untersuchen. Gemeinsam mit O. Rodinis¹ hatte nämlich der eine von uns durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen gezeigt, daß wohl *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin zu Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis zusammentritt, dem *o*-Nitrophenol jedoch diese Fähigkeit nicht zukommt. Es war nun von Interesse festzustellen, ob *o*-Nitrophenol mit Anilin überhaupt zu einer Verbindung in nennenswertem Betrage zusammentritt oder ob die Verbindung lediglich in der Schmelze so weit dissoziiert, daß es nicht zur Ausscheidung einer eventuell existierenden Verbindung in festem Zustande, sondern nur der schwerer löslichen Komponente (*o*-Nitrophenol) kommt. Wir haben deshalb den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie sowohl von den drei isomeren Nitrophenolen als auch der äquimolekularen Mischungen derselben mit Anilin bestimmt. Von Anilin ist nach früheren Messungen bekannt, daß es den normalen Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigt.

Die Methode der Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie war im wesentlichen die von Röntgen und Schneider² angegebene.

Eine mit Milchglasskala versehene zylindrische Kapillare tauchte in ein sehr weites Proberohr ein. Letzteres enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit, beziehungsweise Schmelze und befand sich in einem sehr großen Becherglas mit Wasser, das auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Der Radius der Kapillare wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt.

Die folgende Tabelle gibt die mit den drei isomeren Nitrophenolen sowie mit deren äquimolekularen Mischungen mit Anilin erhaltenen Resultate wieder. Als Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie nahmen wir für Anilin 2·1 an.

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 125 (1906).

² Wied. Ann., 29, 202 (1886).

Tabelle.

Untersuchter Stoff	Temperatur t	Steighöhe h in Zentimeter	Dichte s	Radius der Kapillare r in Zentimeter	Oberflächenenergie $\gamma = \frac{h r s}{2}$	Molekulare Oberflächenenergie $\gamma M v^{2/3}$	Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $\frac{d[\gamma M v^{2/3}]}{dt} \Delta$				
							Δ gef.	Δ i. M.	Δ ber.		
<i>o</i> -Nitrophenol	55·0°	3·47	1·2838	0·0180	40·37	917·2	1·72	1·75	—		
	72·0	3·38	1·2656		38·71	888·0					
	90·5	3·29	1·2460		36·95	856·4					
	71·0	3·40	1·2666		38·94	892·8					
	55·5	3·48	1·2832		40·45	919·4					
<i>m</i> -Nitrophenol	115·5°	3·72	1·256		42·28	974·8	1·54	1·60	—		
	138·5	3·61	1·228		40·14	939·5					
	161·5	3·51	1·200		38·06	904·6					
	140·0	3·62	1·225		40·32	941·0					
<i>p</i> -Nitrophenol	131·0°	3·90	1·327		46·79	1040·0	2·01	1·91	—		
	165·0	3·69	1·259		42·02	967·6					
	151·0	3·76	1·289		43·84	993·5					
	133·0	3·84	1·323		46·01	1027·3					
Äquimolekulare Mischung von Anilin mit	<i>o</i> -Nitrophenol	21·0°	4·24		1·1784	0·018	47·19	1006·3	2·02	1·97	1·93
		42·5	4·08		1·1586		44·64	962·9			
		65·0	3·92	1·1380	42·13		919·6				
	<i>m</i> -Nitrophenol	27·5°	4·46	1·1946	50·31		1063·4	2·31	2·23	1·85	
		46·0	4·30	1·1784	47·86		1020·6				
		61·0	4·16	1·1656	45·79		983·7				
		78·0	4·04	1·1506	43·90		951·3				
	<i>p</i> -Nitrophenol	41·5°	4·18	1·2022	48·56		1006·4	2·08	1·91	2·00	
		61·2	4·06	1·1854	45·45		965·5				
		80·0	3·94	1·1690	43·50		932·6				

Man sieht aus den Versuchen, daß, wenn auch nur in geringem Maße, die drei Nitrophenole Tendenz zur Assoziation zeigen. Am stärksten ist dies noch bei dem *m*-Nitrophenol ausgeprägt. Die Temperaturkoeffizienten der äquimolekularen Mischungen geben nahezu ganz normale Werte. Wir sehen, daß *o*-Nitrophenol mit Anilin auch im flüssigen Zustand zu keiner Verbindung, wenigstens nicht in beobachtbarem Maße, zusammentritt. Der Umstand, daß auch die äquimolekularen Mischungen von *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin normale Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie geben, trotzdem beide Stoffe mit Anilin Verbindungen im festen Zustand liefern, darf nicht befremden. Denn wir befinden uns bei der äquimolekularen Mischung in Konzentrations- und Temperaturintervallen, die bereits über den Umwandlungspunkten der betreffenden Verbindungen, d. i. bei 22·5, beziehungsweise 41·5 liegen.

Auffällig ist besonders bei der äquimolekularen Mischung *m*-Nitrophenol-Anilin, daß wir normale Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie beobachten, obschon der aus den Werten derselben für die beiden Komponenten berechnete Mittelwert kleiner ist als der normale Wert. Wir können dies jedoch einfach dadurch erklären, daß in der äquimolekularen Mischung das Assoziationsausgleichsgewicht des betreffenden Nitrophenols infolge der Volumvermehrung zugunsten einfacher Molekel verschoben wird, indem ja im System beim Übergang vom reinen Nitrophenol zur äquimolekularen Mischung die Konzentration des Nitrophenols von 1·0 auf 0·5 sinkt.