

Über die Energieänderungen binärer Systeme I

(Zur Beständigkeit der Verbindung Phenol-Anilin im flüssigen Zustande)

von

R. Kremann.

Nach experimentellen Versuchen der Herren **F. Kerschbaum** und **F. Pilch**.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.)

Versuche von mir und R. Ehrlich,¹ betreffend die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie äquimolekularer Mischungen von Phenol und Anilin sowie die Messung der inneren Reibung wechselnder Mischungen dieser beiden Stoffe, hatten die Tatsache wahrscheinlich gemacht, daß die Verbindung Phenol-Anilin über deren Schmelzpunkt 31° etwa zur Hälfte fortbesteht, dann aber mit steigender Temperatur rasch zerfällt, so daß über 80° nur geringe Anzeichen für die Existenz genannter Verbindung vorliegen. Während damals für das Schwefelsäurehydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das in flüssigem Zustand analog mit steigender Temperatur rasch zerfällt, die Beobachtung gemacht wurde, daß die Volumkontraktion bei isothermer Mischung äquimolekularer Mengen Wasser und reiner Schwefelsäure mit steigender Temperatur entsprechend dem Zerfall des Hydrates stetig abnimmt, bleibt die isotherme Volumkontraktion beim Mischen äquimolekularer Mengen von Phenol und Anilin mit steigender Temperatur praktisch konstant

¹ Diese Sitzungsberichte, 116. Bd., Abt. II b, 25. April 1907.

auch in Temperaturintervallen, in denen die übrigen Versuche auf praktisch vollständigen Zerfall der Verbindung hinweisen.

Da der Zerfall solcher Molekülverbindungen in flüssigem Zustand aber stets mit Energieänderungen verknüpft sein muß, war anzunehmen, daß die Energieänderungen bei Bildung der Verbindung Phenol-Anilin in erster Linie in Änderung des Wärmehaltes zum Ausdruck kommen würden. Experimentell kann dies einmal durch Messung der spezifischen Wärme des Systems Phenol-Anilin in verschiedenen Temperaturintervallen über dem Schmelzpunkt, zum zweiten durch direkte Bestimmung der Mischungswärme bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen werden. Zur Messung der spezifischen Wärme wurden 20 g einer äquimolekularen Mischung von Phenol und Anilin in ein Glasgefäß vom Gewicht 21·02 g eingeschmolzen und dieser Glaskörper mit Substanz in geeigneten Thermostaten behufs Wärmeausgleich etwa 2 Stunden der Reihe nach auf verschiedene Temperaturen erhitzt und dann in ein stets mit 197·5 g Wasser gefülltes Kalorimeter rasch eingeworfen. Das Kalorimeter war in einem Eisbottich eingebettet, um möglichst tiefe Anfangstemperaturen des Kalorimeterwassers zu erzielen. Die erhaltenen Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle 1 eingetragen.

Die von 1 g Substanz abgegebenen Wärmemengen, wie sie in der zehnten Spalte der Tabelle eingetragen sind, müssen nun für gleiche Endtemperatur des Kalorimeters korrigiert werden. Es wurde eine solche von 9° gewählt, denn wie ich mit R. v. Hofmann¹ zeigte, ist auch bis gegen 0° ein Teil der Komponenten unverbunden. Der Wert der Wärmemenge, die beim Abkühlen auf verschiedene Endtemperaturen abgegeben wird, ist je nach der Endtemperatur verschieden, und zwar nicht nur durch die spezifische Wärme des Systems bedingt, sondern auch durch einen Teil der Bildungswärme der festen Verbindung Phenol-Anilin. Deshalb wurden alle Versuche auf 9° bezogen und die pro 1 g abgegebenen Wärmemengen, wie sie in Spalte 10 verzeichnet sind, nach den von mir und R. v. Hofmann gegebenen Daten korrigiert, als ob die Abkühlung stets

¹ Diese Sitzungsberichte, 114. Bd., Abt. II b, Dezember 1905.

Tabelle 1.

(Beobachter F. Kerschbaum.)

Nr. des Versuches	2	Anfangstemperatur des Körpers	3	Anfangstemperatur des Kalorimeters	4	Endtemperatur des Kalorimeters	5	Temperaturdifferenz des Körpers Δ	6	Abgegebene Wärmemenge:			10	11	12	13	14
										7	8	9					
										(a) von Sub- stanz und Gefäß	(b) vom Glas- gefäß	(c) von der Sub- stanz Anilin- phenol	Von 1 ^g abgegebene Wärme	Dieselbe korrigiert auf die Abküh- lungstemperatur von 9°.	Temperaturdifferenz des Körpers Δ	Abgegebene Wärme über den 83° ent- sprechenden Wert w	Spezifische Wärme c
1	33.7	2.80	7.44	26.26	4.64	953.6	110.4	843.2	42.16	41.65	—	—	—	—	—	—	—
2	40.3	2.92	7.94	32.36	5.02	1031.6	136.0	895.0	45.78	45.43	6.6	3.78	0.573				
3	55.7	4.56	10.46	45.24	5.92	1216.6	190.2	1026.5	51.32	51.80	22.0	10.15	0.461				
4	65.8	2.03	8.68	57.12	6.65	1366.6	240.1	1126.5	56.32	56.22	32.1	14.57	0.454				
5	74.9	3.83	10.85	64.05	7.02	1442.5	269.3	1173.2	58.61	59.21	41.2	17.56	0.426				
6	99.4	1.66	10.11	89.29	8.45	1736.5	375.4	1361.1	68.06	68.42	65.7	28.77	0.407				

auf die Mitteltemperatur von 9° erfolgt wäre. Die so erhaltenen Werte sind Spalte 11 der Tabelle 1 verzeichnet.

Berechnet man nun die spezifische Wärme c einer solchen äquimolekularen Mischung von Phenol und Anilin aus den Wärmemengen ω (Spalte 13), wie sie bei Abkühlung um das Temperaturintervall ϑ (Spalte 12) erhalten werden, für das Temperaturintervall ϑ nach $c = \frac{\omega}{\vartheta}$, so zeigt sich, daß die spezifischen Wärmen mit der Temperatur stark abnehmen. Dies rührt daher, daß eben zur spezifischen Wärme der Betrag der Bildungswärme dazukommt, der sich in größeren Temperaturintervallen im Wert der spezifischen Wärme weniger bemerkbar macht, da sich dieses Glied in der Berechnung auf ein größeres Temperaturintervall verteilt.

Berechnet man nun die spezifische Wärme aus den Daten des Intervalles $99.0-74.9^\circ$, für das wir nach früher Gesagtem praktisch vollständigen Zerfall annehmen dürfen, die spezifische Wärme nach $\frac{26.77-17.56}{99.0-74.9} = c$, so erhalten wir den Wert 0.376 , der der eigentlichen spezifischen Wärme einer äquivalenten Anilin-Phenolmischung entsprechen dürfte.

Bei Anwendung des Wertes, der bei Abkühlung von 99 auf 33.7° erhalten wurde, wurde die spezifische Wärme zu 0.407 ermittelt. Der Unterschied beider Werte $0.031 \text{ cal.} \times 65.7^\circ$ würde dem Werte der Bildungswärme der Verbindung im Intervall 33.7 bei 99° entsprechen. Der Wert betrüge etwa 2 cal. Unter Zugrundelegung des Wertes 0.376 der reinen spezifischen Wärme des Systems Anilin-Phenol konnte nun direkt die Mischungswärme beim Mischen äquimolekularer Mengen Phenol und Anilin bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. Mit steigender Temperatur müßten nach obigem die beobachteten Mischungswärmen, die sich aus den eigentlichen Mischungswärmen, vermehrt um den Teil der Bildungswärme, bis zu dem sich die beiden Stoffe zur Verbindung vereinigen, zusammensetzen, stetig abnehmen, da ja mit steigender Temperatur die Verbindung stark zerfällt. Die Versuche bestätigten nun vollkommen diese Voraussetzung.

In ein doppelwandiges Gefäß, das mit Wasser gefüllt war und durch geeignete Heizmittel konstant auf beliebiger Temperatur erhalten werden konnte, wurde ein Kalorimeter eingebracht. Das letzte, vierte Innengefäß desselben war mit einer bestimmten Menge Anilin gefüllt. Im Anilin stand in einem zugeschmolzenen, dünnwandigen, mit einer »Delle« versehenen Glaseprouvette die äquimolekulare Menge Phenol. Außerdem befand sich ein dicker Glasstab und ein Rührer aus Messing in dem Gefäß. Nachdem die im Innengefäß des Kalorimeters befindlichen Substanzen Temperaturkonstanz aufwiesen (nach zirka 1 Stunde), wurde der Gang des ins Kalorimeter tauchenden, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometers durch 5 Minuten beobachtet (Vorperiode), dann rasch mit dem dicken Glasstab durch Aufstoßen auf die Delle des Glasgefäßes dieses zertrümmert und mit dem Rührer umgerührt. Nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute war die Mischung eine vollständige, was daran erkannt wurde, daß innerhalb dieser Zeit die Temperatur der Mischung ihr Maximum erreicht hatte und dann langsam und stetig zu sinken begann. Durch Beobachtung dieser Nachperiode konnte die maximale, durch den Mischungsvorgang bewirkte Temperatursteigerung in bekannter Weise korrigiert werden. Die folgende Tabelle 2 gibt die auf diese Weise von Herrn F. Pilch erhaltenen Versuchsdaten wieder. Die in den einzelnen Spalten verzeichneten Werte sind ohne weiteres verständlich aus den Überschriften am Kopf jeder Spalte.

Die Berechnung der Mischungswärme erfolgte nach folgender Überlegung:

Die in den einzelnen Fällen beobachtete Temperatursteigerung δ (Spalte 6 der Tabelle 2) wird durch die Mischungswärme w von n Gramm Substanz (Spalte 1 der Tabelle 2) verursacht. Es wird hierdurch die Masse des Kalorimeters mit Rührer K (Spalte 2 der Tabelle) aus Messing von der spezifischen Wärme $0\cdot093$ cal., die Masse des Glasgefäßes und des Glasstabes G (Spalte 3 der Tabelle) von der spezifischen Wärme $0\cdot2$ cal., sowie die der n Gramm Substanz Phenol-Anilin von der spezifischen Wärme $0\cdot376$ um δ° erwärmt. Es gilt also die Beziehung:

$$w \cdot n = \delta(K \cdot 0\cdot093 + G \cdot 0\cdot2 + n \cdot 0\cdot376)$$

oder die Mischungswärme pro 1 g Substanz

$$w = \frac{\delta(K \cdot 0.093 + G \cdot 0.2 + n \cdot 0.376)}{n}$$

Tabelle 2.

(Beobachter F. Pilch.)

Menge der äqui- molekularen Mischung von Phenol-Anilin	Gewicht des Kalorimeters mit Rührer	Gewicht des Glas- gefäßes mit Glasstab	Anfangs- temperatur korr.	Endtemperatur korr.	Differenz beider δ	Mischungswärme pro 1 g
1	2	3	4	5	6	7
106.6	71.7	38.7	42.7	53.7	11.0	5.71
123.5	71.7	38.7	45.8	57.0	11.2	5.52
110.2	75.4	37.0	51.4	61.9	10.5	5.23
118.2	75.4	38.0	63.1	73.4	10.3	5.15
126.5	75.4	39.0	70.3	80.2	9.9	4.88
115.2	74.4	38.0	80.1	89.4	9.3	4.68

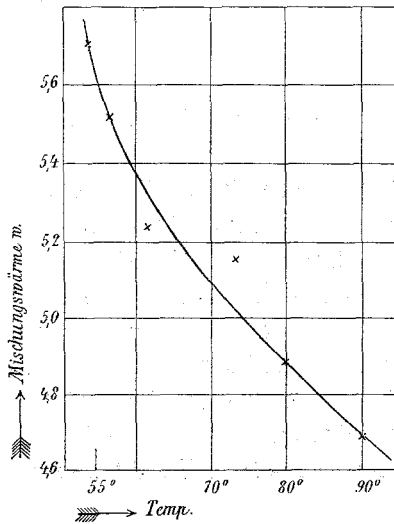


Fig. 1.

Die so erhaltenen Mischungswärmen sind in der siebenten Spalte der Tabelle 2 eingetragen. Als Mischungstemperatur wurde die korrigierte Endtemperatur des Kalorimeters (Spalte 5, Tabelle 2) angesehen. Trägt man die Mischungswärme in ihrer Abhängigkeit von der Mischungstemperatur graphisch auf (siehe Fig. 1), so sieht man deutlich die innerhalb von Versuchsfehlern stetige starke Abnahme der Mischungswärme mit der

Temperatur. Nimmt man für die geringen Temperaturintervalle die Mischungswärme konstant an, so sieht man, daß einer Zunahme der Temperatur von 35.7° eine Abnahme der Mischungswärme von rund 1 Kalorie entsprechen würde, was mit dem aus den spezifischen Wärmen erschlossenen Wert der Bildungswärme für ein Temperaturintervall von 65.4° von 2 Kalorien in guter Übereinstimmung steht.
