

# Die Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme: Substituierte Benzoesäuren und Wasser

von

Otto Flaschner und Irvine Giles Rankin.

(Mit 13 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1909.)

Daß die typische Gestalt der Schmelzkurve durch die Nähe des flüssigen Entmischungsgebietes beeinflusst wird, ist zum ersten Male von Alexejeff<sup>1</sup> am Systeme: Salicylsäure und Wasser gezeigt worden. In der gleichen Arbeit findet sich das erste untersuchte Beispiel für Schmelzen unter dem Lösungsmittel: Benzoesäure und Wasser. Seither sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sowohl um theoretische Erklärungen als experimentelle Beispiele<sup>2</sup> bedeutend vermehrt worden. Trotzdem bereits durch die obigen zwei Fälle auf eine neue Klasse von Beispielen hingewiesen war, sind die Löslichkeiten substituierter Benzoesäuren bisher wenig untersucht worden, wiewohl ihr Studium zwei interessante Fragen behandelt: 1. den Zusammenhang von Konstitution und Löslichkeit; 2. den Einfluß des kritischen Lösungspunktes auf die Gestalt der Schmelzkurve.

Walker und Wood<sup>3</sup> haben versucht die Gültigkeit der Regel von Carnelley und Thomson<sup>4</sup> an den drei Oxybenzoesäuren zu prüfen, fanden jedoch als Reihenfolge der Löslichkeiten in Aceton, Äther, Benzol: ortho > meta > para, dagegen in Wasser: meta > para > ortho. Ähnliches hat Hollemann

<sup>1</sup> Wied. Annalen, 28, 330 (1886).

<sup>2</sup> Siehe die Zusammenstellung Trans. Chem. Soc., 95, 680 (1909).

<sup>3</sup> Trans. Chem. Soc., 73, 618 (1898).

<sup>4</sup> Rec. Trav. Chem. Pays Bas, 17, 247 (1898).

beim Studium der Löslichkeit der isomeren Nitrobenzoesäuren in Alkohol, Chloroform und Wasser gefunden. Man ersieht, daß in den genannten organischen Lösungsmitteln die Reihenfolge der Schmelztemperaturen mit derjenigen der Löslichkeiten identisch ist, daß jedoch die Löslichkeit in Wasser eine Ausnahme bildet. Mit Recht macht nun Roozeboom<sup>1</sup> darauf aufmerksam, daß die Identität der Reihenfolge von Schmelzpunkten und Löslichkeiten von Isomeren nur statthat, wenn

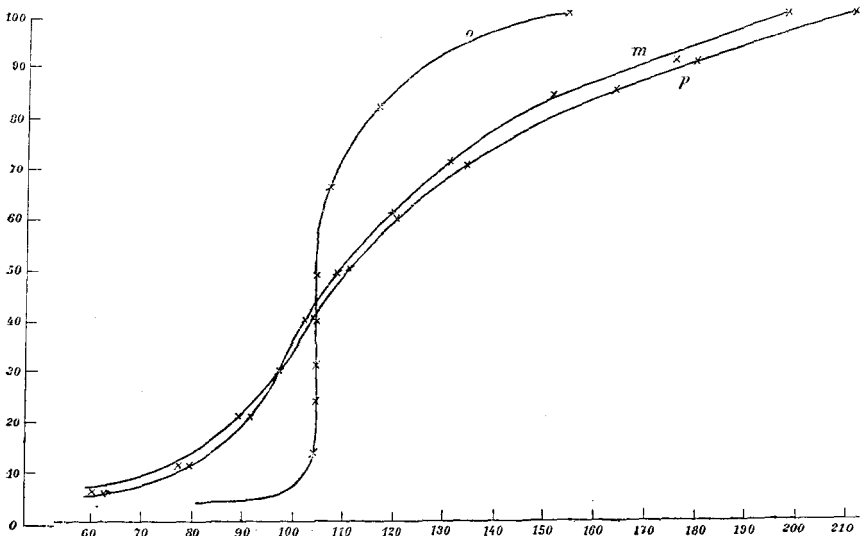


Fig. 1.

»ideale Lösungen« vorliegen und die Löslichkeitskurven einander nicht schneiden. Wenn nun die Nähe des kritischen Lösungspunktes Inflexion bedingt und andererseits der Wert der kritischen Lösungstemperatur von der Konstitution abhängt, so ist leicht einzusehen, daß in einer Körperklasse, wo einmal flüssige Entmischung beobachtet worden ist, ein Schneiden der Schmelzkurven sehr leicht eintreten kann. Trägt man die Schmelzkurven der drei Oxybenzoesäuren in die gleiche Zeichnung ein (Fig. 1), so sieht man, daß bei 105° ein Schnittpunkt der Ortho- mit der Meta- und Parasäure, bei 98° wahr-

<sup>1</sup> Heterogene Gleichgewichte, II, 322.

scheinlich ein Schnittpunkt der Meta- und Parasäure vorliegt. Die Reihenfolge der Schmelzpunkte ist somit:  $o < m < p$ . Die Reihenfolge der Löslichkeiten im Wasser über  $105^\circ$   $o > m > p$ , unterhalb  $105^\circ$   $p > m > o$ . Es ist daher klar, daß diese Beispiele zur Bestätigung obiger Regel unglücklich gewählt waren. Ebensowenig sind derartige Beispiele zur Prüfung der Regel von Findlay<sup>1</sup> geeignet.

### Zusammenhang zwischen Konstitution und Löslichkeit.

Ausgehend von der Annahme, daß der geschlossene Ring der Typus der Sättigungskurve für zwei flüssige Phasen ist, hat Timmermans<sup>2</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß man durch Variieren des äußeren Druckes die Löslichkeitsringe zweier binärer Systeme homologer Körper gleichmachen kann. Wäre diese Gleichheit auch dem absoluten Betrage nach zutreffend, d. h. würden die entsprechenden kritischen Lösungstemperaturen ebenfalls zusammenfallen, wenn unter äußerem Drucke die Weite des Ringes gleich geworden ist, so würde zur systematischen Behandlung obiger Frage nach dem Zusammenhange zwischen Konstitution und Löslichkeit die Untersuchung eines der beiden kritischen Lösungspunkte genügen. Obwohl nun in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle nur der eine der beiden kritischen Lösungspunkte dem Experiment zugänglich ist, so wäre unter obiger Voraussetzung die Lösung der Frage eine leichte. Nun hat sich aber schon bei einem der ersten Fälle:<sup>3</sup>  $\beta$ -Picolin und Pipecolin mit Wasser gezeigt, daß die Löslichkeitsringe verwandter Körper sich überlagern, d. h. obige Voraussetzung nicht zutrifft. Daraus ist zu schließen, daß die Untersuchung einer kritischen Lösungstemperatur die Beantwortung obiger Frage nicht geben kann. Beschränkt man sich jedoch auf homologe Körper, so scheinen tatsächlich die Ringe konzentrisch zu sein. Aber auch bei Körpern, welche zur selben Körperklasse gehören, dürften die kritischen Lösungspunkte vergleichbare Konstanten sein, doch

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 41, 28, und 42, 110 (1902).

<sup>2</sup> Bull. Soc. Chim. Belg., 23, 129 (1909).

<sup>3</sup> Flaschner, Trans. Chem. Soc., 95, 671.

muß man besonders bei kleinen Differenzen sie nur unter Vorbehalt als vergleichbar betrachten.

### Über den Einfluß des flüssigen Entmischungsgebietes auf die Gestalt der Schmelzkurven.

Es liegen bisher zwei Formeln vor, welche der Gestaltänderung der Schmelzkurve in der Nähe flüssiger Entmischung Rechnung tragen. Die eine stammt von van der Waals,<sup>1</sup> die andere von van Laar.<sup>2</sup> Erstere lautet:<sup>3</sup>

$$\frac{d \ln c}{dT} = - \frac{Q}{RT^2(1-c) \left( \frac{\partial \ln p}{\partial c} \right)_T}.$$

Der partielle Differentialquotient sieht eine S-förmige Kurve für den Fall voraus, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels durch Erhöhung des Zusatzes steigt, d. h. flüssige Entmischung stattfindet. Für  $\frac{\partial \ln p}{\partial c} = 0$  müßte die Kurve in diesem Punkt einen horizontalen ( $T$  ist Ordinate,  $c$  Abszisse) Inflexionspunkt zeigen, und zwar dort, wo sich kritischer Lösungspunkt und Schmelzkurve berühren. Wenn schließlich  $\frac{\partial \ln p}{\partial c}$  einen Wert zwischen  $-\frac{1}{1-c}$  und 0 besitzt, so tritt in der Schmelzkurve ein Inflexionspunkt ein, dessen Tangente bei der Berührung mit dem flüssigen Entmischungsgebiete horizontal wird. Daraus ist bereits zu ersehen, daß sich die Nähe des flüssigen Entmischungsgebietes durch den Grad der Neigung der Inflexionstangente bemerkbar machen wird. Da obige Gleichung den Zusammenhang von Schmelzkurve und Dampfdruck regelt, so ergeben sich zwei Wege, um den Einfluß der flüssigen Entmischung zu berücksichtigen.

1. Man bestimmt den Dampfdruck in Abhängigkeit von der Konzentration und daraus die Gestalt der Schmelzkurve.

<sup>1</sup> Versl. der kon. Akad. Amsterdam, 22, 2 (1885).

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 63, 224.

<sup>3</sup> Eine einfache Ableitung siehe Rothmund, Löslichkeit, p. 49.

Das setzt voraus, daß man entweder diese Abhängigkeit fallweise experimentell ermittelt oder eine allgemeine Beziehung kennt, welche den Dampfdruck als Funktion der Entfernung des flüssigen Entmischungsgebietes ausdrückt.

2. Man benützt eine solche Formel der Schmelzkurve, welche Inflexion vorhersehen läßt, und stellt jenen Ausdruck derselben, welcher die Inflexion bedingt, als eine Funktion der Entfernung des kritischen Lösungspunktes dar. Van Laar (l. c.) hat nun eine solche allgemeine Formel aus dem thermodynamischen Potential hergeleitet, welche für den Fall, daß die Mischbarkeit der festen Phasen verschwindet, für den einen Kurvenast die Gestalt annimmt:

$$\frac{q + (\alpha_1 + T\gamma)x^2}{T} = \frac{q}{T_0} - R \ln(1-x).$$

Darin bedeuten:

$q$  die Schmelzwärme der reinen Komponente;

$x$  die Molekularzusammensetzung der Zusatzkomponente;

$T$  die Schmelztemperatur der Mischung;

$T_0$  den Schmelzpunkt der reinen Komponente ( $x = 0$ );

$\alpha_1$  und  $\gamma$  sind Konstanten (eigentlich schwache Funktionen von  $x$ ).

Van Laar zeigt, daß  $T\gamma$  neben  $\alpha_1$  vernachlässigt werden kann, und berechnet für  $\alpha_1 = \frac{\alpha}{(1+rx)^2}$ . Darin ist  $\alpha$  eine Funktion der van der Waals'schen Konstanten  $a$  und  $b$  und  $r$  eine Funktion von  $b_1$  und  $b_2$ . Somit erhält man als endgültige Form:

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \frac{RT_0}{q} \ln(1-x)} = T_0 \frac{1 + \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}}{1 - \vartheta \ln(1-x)}.$$

Diese Formel hat van Laar an der Schmelzkurve Sn—Hg sehr befriedigend verifiziert.<sup>1</sup> Ist die Schmelzwärme der reinen Komponente bekannt, so läßt sich  $\vartheta$  ausrechnen, wenn nicht, so

<sup>1</sup> K. Akad. Amsterdam, 11, 2 (1903).

läßt es sich aus der Anfangsrichtung der Kurve  $\frac{dT}{dx} = -\frac{RT_0^2}{q}$  bestimmen. Zufolge ihrer Bedeutung wollen wir nun  $\beta$  als Funktion der Entfernung des kritischen Lösungspunktes ansehen. Im folgenden wurden verschiedene Kurven berechnet, indem in die Werte des Systems Sn—Hg

$$\beta = 0.0453, \quad r = -0.74, \quad \vartheta = 0.396$$

für  $\beta$  verschiedene Werte, anfangend von der Idealkurve  $\beta = 0$  bis  $\beta = 0.1$ , eingeführt wurden.

Für  $\beta = 0$

|           |      |     |      |      |
|-----------|------|-----|------|------|
| $x \dots$ | 0.25 | 0.5 | 0.75 | 0.95 |
| $T \dots$ | 181  | 125 | 54   | -42; |

für  $\beta = 0.02$

|           |     |     |    |    |
|-----------|-----|-----|----|----|
| $T \dots$ | 181 | 128 | 72 | 6; |
|-----------|-----|-----|----|----|

für  $\beta = 0.045$

|           |     |       |    |     |
|-----------|-----|-------|----|-----|
| $T \dots$ | 182 | 134.5 | 95 | 65; |
|-----------|-----|-------|----|-----|

für  $\beta = 0.06$

|           |     |     |     |      |
|-----------|-----|-----|-----|------|
| $T \dots$ | 183 | 138 | 110 | 100; |
|-----------|-----|-----|-----|------|

für  $\beta = 0.08$

|           |     |     |     |      |
|-----------|-----|-----|-----|------|
| $T \dots$ | 183 | 143 | 127 | 147; |
|-----------|-----|-----|-----|------|

für  $\beta = 0.1$

|           |     |     |     |      |
|-----------|-----|-----|-----|------|
| $T \dots$ | 184 | 148 | 146 | 194. |
|-----------|-----|-----|-----|------|

Vereinigt man diese Werte in einem Diagramm, so erhält man das gleiche Bild (Fig. 2), wie es der eine von uns<sup>1</sup> an den Systemen:  $\gamma$ -Picolin—ZnCl<sub>2</sub> und Alkohole beobachtet hat. Auch in quantitativer Beziehung stimmt der Verlauf der experimentell bestimmten Schmelzkurven mit der van Laar'schen Gleichung ziemlich überein. Aus der Anfangsrichtung ergibt sich der Wert  $\vartheta = 0.120$ . Die beiden Konstanten  $\beta$  und  $r$  wurden durch

<sup>1</sup> Flaschner, l. c.

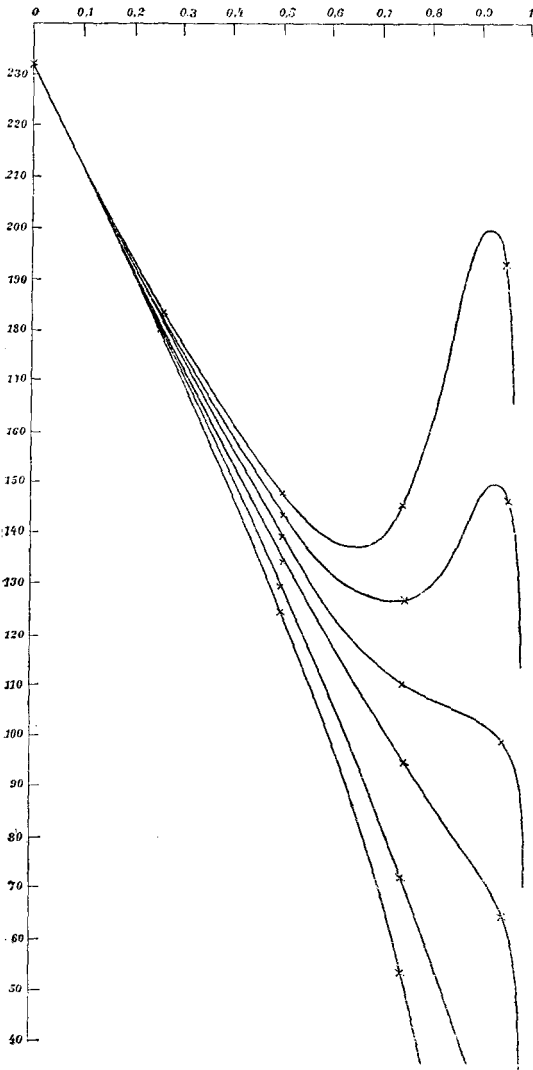


Fig. 2.

Einsetzen der verschiedenen Schmelzpunkte und Konzentrationen und Auswahl eines Durchschnittswertes ermittelt.

Idealkurve:  $\beta = 0$ .

|           |       |      |      |      |      |
|-----------|-------|------|------|------|------|
| $x$ ..... | 0.3   | 0.5  | 0.7  | 0.8  | 0.9  |
| $T$ ..... | 101.1 | 87.0 | 67.7 | 54.0 | 32.6 |

Zinksalz ( $2\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ZuCl}_2$ ) + Methylalkohol:

$$r = -0.810, \beta = 0.0086.$$

|              |      |                   |      |      |       |       |
|--------------|------|-------------------|------|------|-------|-------|
| $x$ .....    | 0.55 | 0.73              | 0.86 | 0.91 | 0.943 | 0.968 |
| $T$ gef..... | 86.4 | 73.5 <sup>1</sup> | 64.2 | 60.5 | 56.7  | 52.0  |
| $T$ ber..... | 85.9 | 73.3              | 64.4 | 60.8 | 56.8  | 50.7  |

Zinksalz + Äthylalkohol:  $r = -0.767, \beta = 0.0144.$ 

|              |      |      |       |       |       |       |
|--------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $x$ .....    | 0.52 | 0.70 | 0.814 | 0.874 | 0.918 | 0.957 |
| $T$ gef..... | 88.7 | 78.8 | 73.1  | 71.0  | 68.5  | 64.5  |
| $T$ ber..... | 89.2 | 79.0 | 73.5  | 71.0  | 68.5  | 62.9  |

Zinksalz + Isobutylalkohol:  $r = -0.73, \beta = 0.0218.$ 

|              |      |      |      |      |      |       |       |
|--------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| $x$ .....    | 0.35 | 0.57 | 0.70 | 0.81 | 0.88 | 0.926 | 0.961 |
| $T$ gef..... | 98.6 | 87.5 | 82.7 | 80.0 | 78.4 | 76.7  | 72.5  |
| $T$ ber..... | 99.6 | 88.4 | 83.0 | 80.0 | 78.4 | 77.0  | 71.0  |

Zinksalz + Methylhexylcarbinol:  $r = -0.40, \beta = 0.101.$ 

|              |       |       |       |       |      |      |      |
|--------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $x$ .....    | 0.28  | 0.47  | 0.62  | 0.72  | 0.80 | 0.90 | 0.96 |
| $T$ gef..... | 104.0 | 101.8 | 100.3 | 100.2 | 100  | 97.7 | 91.7 |
| $T$ ber..... | 106.1 | 101.6 | 100.5 | 100.4 | 99.5 | 93.6 | 76.0 |

Vergleicht man die berechneten Werte mit den gefundenen (siehe Fig. 3), so ersieht man, daß die van Laar'sche Formel bis zu ziemlich geringen Konzentrationen hin die tatsächlichen Verhältnisse sehr gut wiedergibt. Bei hohen Konzentrationen des Zusatzes ist jedoch ein Abweichen in der Richtung bemerkbar, daß die berechnete Kurve früher zu tiefen Temperaturen sinkt als die gefundene. Diese Abweichung ist keine zufällige, sondern nimmt mit der Neigung der Inflexionstangente zu. Bei geringen Werten derselben stimmen die theoretisch berechneten Werte mit den experimentell gefundenen bis zu tiefen Temperaturen sehr gut überein (siehe System Sn—Hg). Offenbar tritt bei Kurven mit stärkerer Inflexion noch ein weiterer Einfluß auf, welcher um so mehr vernachlässigt werden kann, je mehr sich die Kurve der Idealform nähert. Wir haben nun oben ein Glied  $T\gamma$  vernachlässigt. Berücksichtigt man dieses, so erhält man:

$$T = T_0 \frac{1 + \frac{\beta x^2}{(1 + rx)^2}}{1 - \vartheta \ln(1 - x) - sx^2}.$$

<sup>1</sup> Offenbar zu hoch gefunden.



Aber weder in dieser Gestalt noch als lineare oder logarithmische Funktion von  $x$  ist die weitere Konstante  $s$  in stande, die Gleichung zu verbessern.

Die van Laar'sche Gleichung gibt somit annähernd den richtigen Ausdruck für den experimentellen Befund, doch ist sie in ihrer einfacheren Gestalt nicht vollständig korrekt. Deshalb sowie wegen der geringen Zahl der experimentellen Beobachtungen und andererseits, weil die Konstanten  $\beta$  und  $r$  voneinander abhängig sind, wurde nicht versucht,  $\beta$  als Funktion der Ent-

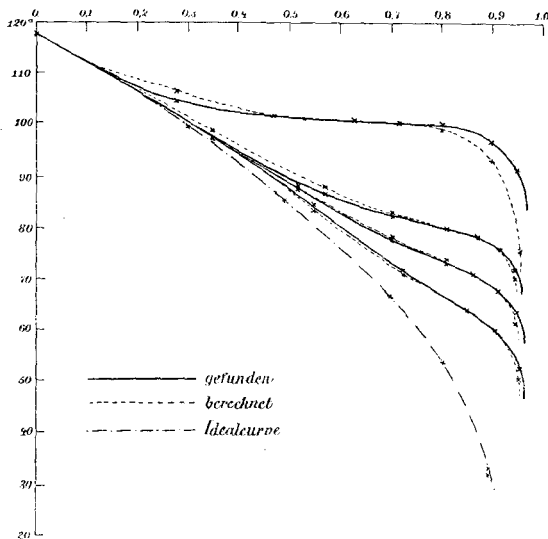


Fig. 3.

fernung des Entmischungsgebietes darzustellen, wiewohl ein Parallelismus unverkennbar ist.

|                      |        |        |        |       |
|----------------------|--------|--------|--------|-------|
| $\Delta t$ . . . . . | 58.6   | 37.6   | 25.0   | 3.2   |
| $\beta$ . . . . .    | 0.0086 | 0.0144 | 0.0218 | 0.101 |
| $r$ . . . . .        | -0.810 | -0.767 | -0.73  | -0.40 |

Dagegen hat sich aus den früheren Experimenten eine empirische Beziehung ergeben, welche die Gestalt der Schmelzkurve in Abhängigkeit zur Entfernung des kritischen Lösungspunktes bringt. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß bei einer Entfernung 0 die Schmelzkurve eine horizontale

Tangente besitzen muß.<sup>1</sup> Andererseits ergibt sich aus Fig. 3, daß mit zunehmender Entfernung des flüssigen Entmischungsgebietes der Inflexionspunkt gegen den steilen Ast der Kurve sich verschiebt. Daraus ergab sich die empirische Regel, daß in der Nähe des kritischen Lösungspunktes das Produkt aus Tangente im Inflexionspunkt und Entfernung von der kritischen Lösungstemperatur eine Konstante ist. Im Falle der Systeme:  $\gamma$ -Picolin— $\text{ZnCl}_2$  + Alkohole:

| $\Delta t$ | $\frac{dc}{dt}$ | $\Delta t \times \frac{dc}{dt}$ |
|------------|-----------------|---------------------------------|
| 58·6       | 3·1             | 182                             |
| 37·6       | 4·7             | 177                             |
| 25·0       | 7·3             | 182                             |
| 22·5       | 10·0            | 225                             |
| 3·2        | 56·0            | 181                             |

Natürlich ändert sich diese Beziehung, wenn die Konzentration nicht in Gewichts-, sondern in Molekularprozenten ausgedrückt wird. Doch scheint letztere Ausdrucksweise immerhin problematisch und wurde daher nicht weiter untersucht.

Geht man von der Analogie des kritischen Verdampfungspunktes einer Flüssigkeit und dem kritischen Lösungspunkte zweier Flüssigkeiten aus, so kann man mit der idealen Gasgleichung  $p v = \text{const.}$  die ideale Schmelzkurve

$$T = \frac{T_0}{1 - \beta \ln(1-x)}$$

vergleichen. Bei gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle geht die erstere in die van der Waals'sche Gleichung über, während wir als adäquaten Ausdruck für die letztere die van Laar'sche Gleichung annehmen können. Das Auftreten der festen Phase stört die Analogie nicht, da die Änderung ihres Schmelzpunktes nur ein Maß der Entfernung des kritischen Lösungspunktes ist, wofür man auch irgend eine andere kolligative Eigenschaft, wie den Dampfdruck, benützen könnte.<sup>2</sup> Unter dieser Annahme

<sup>1</sup> Siehe auch van Laar, Zeitschr. für phys. Chemie, 64, 274 (1908).

<sup>2</sup> Vgl. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belg., 23, 142.

entspricht somit der Änderung des Gasdruckes die Änderung der Schmelztemperatur (Änderung des osmotischen Druckes) und der Änderung des Gasvolumens die Konzentrationsänderung der Lösung. Einer Gasisotherme entspricht daher die Schmelzkurve eines bestimmten Systems. Will man nun verschiedene Gasisothermen mit einer Schar von Schmelzkurven vergleichen, so kann man den Unterschied zwischen einer idealen und »abweichenden« Isotherme auf die Weise bei Schmelzkurven verifizieren, indem man als Zusatzkörper einen solchen wählt, welcher mit der ersteren Substanz eine mehr oder weniger ideale Schmelzkurve gibt als das frühere System. Ebenso wie die Neigung der Inflexionstangente bei den Gasisothermen von der Nähe des kritischen Verdampfungspunktes abhängen wird, so wird der Grad der Abweichung von der idealen Schmelzkurve, d. i. die Neigung der Inflexionstangente, die Entfernung des kritischen Lösungspunktes wiedergeben. Es wurde nun versucht, an der Hand der Gasisothermen des Isopentan, welche Sydney Young<sup>1</sup> bestimmt hat, obige Beziehung  $\Delta t \times \frac{dv}{dp} = \text{const.}$  zu verifizieren. Die kritische Temperatur ist  $187 \cdot 8^\circ$ , das kritische Volumen  $4 \cdot 26$ . Doch wurde, da sich der Inflexionspunkt etwas nach größeren Volumina verschiebt, die Tangente zwischen  $4 \cdot 7$  und  $5 \cdot 1$  gewählt, was jedoch in der Nähe des kritischen Punktes keinen großen Einfluß hat.

| $t$ .....                              | $190^\circ$ | $195^\circ$ | $200^\circ$ | $205^\circ$ | $210^\circ$ | $222^\circ$ |
|----------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $dv$ pro 1 cm Druck-<br>erhöhung ..... | 0·0635      | 0·0185      | 0·0107      | 0·0079      | 0·0055      | 0·0039      |
| $\Delta t \times \frac{dv}{dp}$ .....  | 0·140       | 0·133       | 0·130       | 0·136       | 0·122       | 0·125       |

Wenn nun diese Beziehung  $E$  für jede Substanz charakteristisch ist, schien es interessant zu untersuchen, in welcher Beziehung diese Produkte zueinander stehen bei chemisch ähnlichen Substanzen, wie den substituierten Benzoessäuren, wobei der Zusatzkörper, Wasser, derselbe war.

<sup>1</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 29, 193 (1899).

### Methoden.

Handelt es sich wie im vorliegenden Falle um einen oberen kritischen Lösungspunkt, so läßt sich derselbe, wenn er durch Inflexion der Schmelzkurve angezeigt wird, nur dann experimentell feststellen, wenn das System unterkühlungsfähig ist. Man befindet sich im metastabilen Gebiete, welches an und für sich zwar vollständig stabil ist, aber durch Krystallkeime wird die Übersättigung ausgelöst. Tritt in diesem Gebiet flüssige Entmischung auf, so ist sie leicht zu beobachten. Wenn aber bei weiterem Abkühlen keine Entmischung eintritt, so gelangt man zu einem Punkte, wo freiwillige Krystallisation eintritt. Liegt der Entmischungspunkt unter dieser »metastabilen Grenze«, so ist er direkt experimentell nicht zugänglich. Was nun die Gestalt dieser metastabilen Grenze anbetrißt, so haben Miers und Miss Isaac<sup>1</sup> und Hartley und Thomas<sup>2</sup> gezeigt, daß sie bei normaler Gestalt der Schmelzkurve parallel zu derselben verläuft. Dies trifft, wie Fig. 8 zeigt, auch bei einer inflektierten Gestalt zu. In solchen Fällen gelang es, durch einen Kunstgriff, wie er bereits früher<sup>3</sup> zur Anwendung kam, die kritische Lösungstemperatur festzustellen. Durch Zufügen einer dritten Substanz, die nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich ist, wird nach Timmermans<sup>4</sup> die obere kritische Lösungstemperatur erhöht. Durch genügenden Zusatz kann es gelingen, denselben ins metastabile, eventuell ins labile Gebiet zu bringen.

Ist nun die Menge des jedesmal hinzugefügten dritten Körpers bekannt, so kann man durch eine einfache Extrapolation den kritischen Lösungspunkt für eine Konzentration Null des dritten Körper feststellen. Es ist der Kontrolle wegen zweckmäßig, diese Aussalzung mit mehreren Körpern vorzunehmen (siehe Fig. 9). Alle extrapolierten Nullwerte müssen identisch sein. Da nun diese Extrapolation graphisch

---

<sup>1</sup> Trans. Chem. Soc., 89, 413 (1906).

<sup>2</sup> Trans. Chem. Soc., 39, 1016 (1906).

<sup>3</sup> Bruni, Rend. Acc. dei Lincei, 1899, p. 141; Flaschner, l. c.

<sup>4</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 58, 129 (1907).

erfolgt, so ist klar, daß besonders in Fällen, wo die Entmischung tief unter der metastabilen Grenze erfolgt, die Extrapolation um einige Grade falsch sein kann. Die Anwendbarkeit der Methode hat ihre Grenzen in der Löslichkeit der dritten Substanz.

Die verwendeten Substanzen waren meist Präparate von Kahlbaum, welche, soweit es bei den zur Verfügung stehenden Mengen möglich war, fraktioniert umkrystallisiert wurden.<sup>1</sup> Einige Halogenbenzoesäuren wurden aus den entsprechenden Amidosäuren dargestellt. Die Methode war die wohlbekannte synthetische von Alexejeff zur Bestimmung des Sättigungspunktes der flüssigen Phasen. Die Bestimmung wurde in geschlossenen Glasröhrchen vorgenommen. In diese wurden die entsprechenden Mengen der Säure eingewogen, sodann Wasser mittels einer Kapillare eingetröpfelt und hierauf abermals gewogen. Die Zusammensetzung wird immer in Gewichtsprozenten der Säure angegeben. Ein einmal gefülltes Röhrchen wurde in der Regel nur zu einem Versuche verwendet, da die Säuren sich bei höheren Temperaturen etwas zersetzen und so den Lösungspunkt beeinflussen könnten. Als Schmelzpunkt wurde jene Temperatur angesehen, bei welcher der letzte Krystall verschwindet. Dabei wurde mittels eines Elektromotors kräftig geschüttelt und bei beginnendem Schmelzen die Heizung so reguliert, daß die Temperatur in 5 Minuten um zirka  $0\cdot1$  bis  $0\cdot3^\circ$  stieg. Sorgt man dafür, daß die feste Säure sehr fein zerrieben ist, so kann man unter diesen Bedingungen und bei Temperaturen von  $200$  bis  $50^\circ$  ziemlich scharfe Schmelzpunkte erhalten, deren Genauigkeit bis auf  $\pm (0\cdot1$  bis  $0\cdot2)^\circ$  definiert sein dürfte. Als Heizflüssigkeit diente ein Schwefelsäurebad. Zur Orientierung wurde zunächst eine Mischung von etwa  $40\%$  Säure und  $60\%$  Wasser langsam erhitzt. Da können nun drei Fälle auftreten:

1. Es schmilzt die feste Substanz zu einer zweiten flüssigen Phase. Bei weiterem Erhitzen erreicht man den oberen kritischen Lösungspunkt.

---

<sup>1</sup> Für einige Präparate sind wir Herrn Prof. Collie (University College London) zu großem Danke verpflichtet.

2. Die feste Phase löst sich bei einer bestimmten Temperatur vollständig, beim Abkühlen tritt im metastabilen Gebiete der kritische Lösungspunkt auf.

3. Die feste Phase löst sich vollständig, beim Abkühlen tritt an der metastabilen Grenze freiwillige Krystallbildung ein. In diesem Falle wird der früher erwähnte Kunstgriff des Aussalzens zur Bestimmung des kritischen Lösungspunktes zur Anwendung gebracht.

Ist man so über die Gestalt des Diagrammes im allgemeinen orientiert, so bestimmt man die einzelnen Punkte von 10 zu 10% genau.

### Oxybenzoesäuren.

Die Salicylsäure ist schon von Alexejeff bestimmt worden, doch wurde sie wiederholt und wenig abweichende Resultate gefunden, welche in Fig. 4 zum Diagramm vereinigt sind.

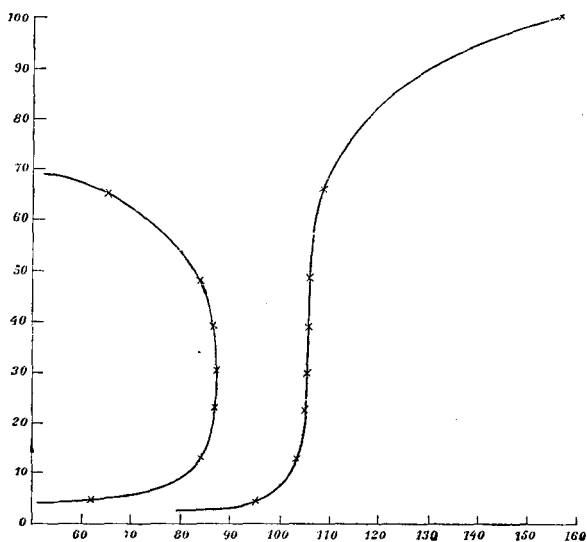


Fig. 4.

|                            |       |       |       |         |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100   | 81·3  | 65·4  | 48·9    | 39·5  | 30·1  |
| Schmelztemp. . . . .       | 156·5 | 117·8 | 108·0 | 105·8   | 105·5 | 105·2 |
| Entmischungstemp. . . . .  | —     | —     | 65·5  | 84·4    | 86·2  | 86·9  |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | —     | —     | —     | schwach | stark |       |

|                   |         |       |      |
|-------------------|---------|-------|------|
| Gewichtsprozent   | 22·7    | 13·0  | 4·6  |
| Schmelztemp.      | 104·9   | 103·7 | 95·0 |
| Entmischungstemp. | 87·2    | 84·2  | 61·2 |
| Krit. Opaleszenz  | schwach | —     | —    |

**Metaoxybenzoesäure (Fig. 5).**

|                  |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprozent  | 100   | 90·8  | 77·9  | 70·0  | 60·0  | 49·0  |
| Schmelztemp.     | 199·8 | 175·6 | 143·4 | 131·4 | 119·2 | 108·8 |
| Metastab. Grenze | 189   | 156   | 127   | 110·4 | 94·0  | 75·5  |

|                  |       |      |      |      |
|------------------|-------|------|------|------|
| Gewichtsprozent  | 39·8  | 30·0 | 20   | 9·9  |
| Schmelztemp.     | 103·2 | 98·0 | 90·8 | 78·2 |
| Metastab. Grenze | 73    | 64   | 54   | 40·6 |

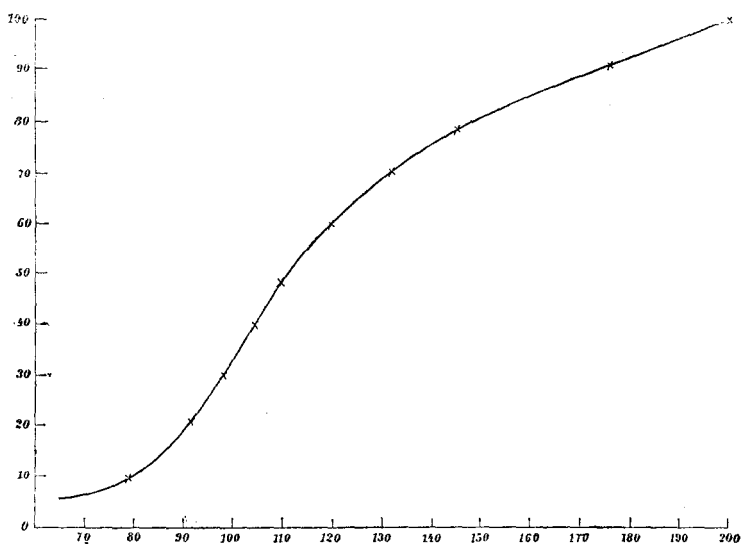


Fig. 5.

Eine geeignete dritte Substanz, welche löslich genug wäre, um Aussalzung zu bewirken, konnte nicht gefunden werden.

**Paraoxybenzoesäure.**

|                  |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprozent  | 100   | 90·4  | 80·0  | 69·2  | 59·6  | 50·0  |
| Schmelztemp.     | 213·0 | 180·6 | 154·4 | 134·0 | 120·0 | 111·8 |
| Metastab. Grenze | 178   | 130   | 118   | 107   | 96    | 89    |

|                  |       |      |      |      |
|------------------|-------|------|------|------|
| Gewichtsprozent  | 40·1  | 29·5 | 19·8 | 10·0 |
| Schmelztemp.     | 104·4 | 97·4 | 90·0 | 77·0 |
| Metastab. Grenze | 80    | 74   | 64   | 55   |

Aussalzung der zweiten flüssigen Phase konnte auch hier nicht erreicht werden.

### Orthonitrobenzoesäure (Fig. 6).

|                   |            |            |       |      |      |      |
|-------------------|------------|------------|-------|------|------|------|
| Gewichtsprozte    | .....100   | 94·3       | 87·0  | 78·6 | 69·4 | 59·6 |
| Schmelztemp.      | .....148·0 | 121·4      | 105·0 | 90·6 | 83·0 | 79·8 |
| Metastab. Grenze  | .....130   | 108        | 87    | 68   | 61   | 57   |
| Entmischungstemp. | ..... —    | —          | —     | —    | —    | —    |
| Krit. Opaleszenz  | ..... —    | —          | —     | —    | —    | —    |
| Gewichtsprozte    | ..... 49·5 | 39·4       | 29·8  | 20·0 | 10·0 | 5·0  |
| Schmelztemp.      | ..... 79·0 | 78·4       | 78·0  | 77·4 | 75·2 | 69·0 |
| Metastab. Grenze  | ..... —    | —          | —     | —    | —    | 45   |
| Entmischungstemp. | ..... 51·6 | 52·0       | 52·0  | 51·6 | 46·2 | —    |
| Krit. Opaleszenz  | ..... —    | beobachtet |       | —    | —    | —    |

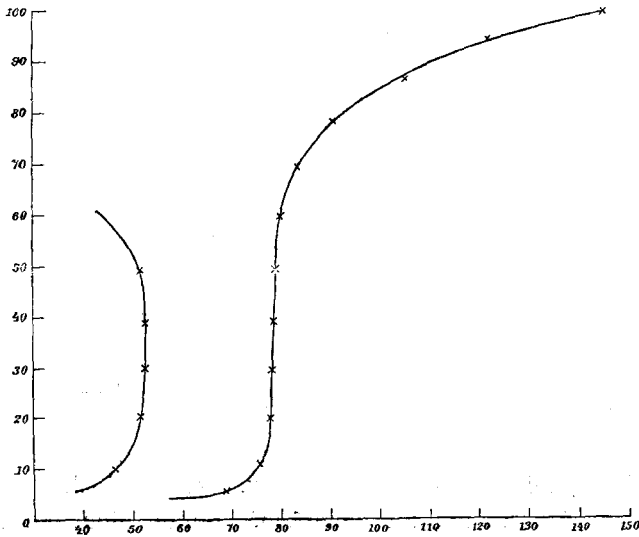


Fig. 6.

### Metanitrobenzoesäure (Fig. 7).

|                   |            |       |       |      |      |      |       |
|-------------------|------------|-------|-------|------|------|------|-------|
| Gewichtsprozte    | ....100    | 94·3  | 90·0  | 80·0 | 74·4 | 66·9 | 57·4  |
| Schmelztemp.      | .....140·4 | 111·2 | 102·6 | 86·0 | 80·2 | 77·8 | 77·6  |
| Entmischungstemp. | .... —     | —     | —     | —    | 55·0 | 87·4 | 101·0 |
| Krit. Opaleszenz  | ..... —    | —     | —     | —    | —    | —    | —     |



|                          |       |                   |      |      |      |      |      |
|--------------------------|-------|-------------------|------|------|------|------|------|
| Gewichtsprocente . . . . | 49·4  | 40·0              | 29·9 | 19·7 | 10·0 | 6·0  | 2·0  |
| Schmelztemp. . . . .     | 77·4  | 77·3              | 77·4 | 77·6 | 77·2 | 77·2 | 63·2 |
| Entmischungstemp. . . .  | 106·3 | 107·2 107·5 106·0 |      |      | 98·5 | 77·6 | —    |
| Krit. Opaleszenz . . . . | —     | beobachtet        |      |      | —    | —    | —    |

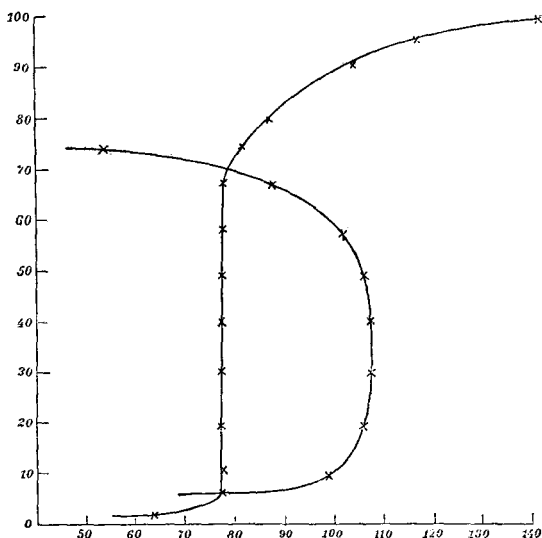


Fig. 7.

### Paranitrobenzoesäure.

|                          |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . | 100   | 87·0  | 78·4  | 70·5  | 60·0  | 49·6  |
| Schmelztemp. . . . .     | 237·0 | 198·0 | 182·5 | 174·4 | 167·4 | 164·2 |
| Metastab. Grenze . . . . | 235   | 188·5 | 172·5 | 162·6 | 156·0 | 153·0 |
| Gewichtsprocente . . . . | 39·7  | 30·0  | 19·6  | 10·0  | 5·0   |       |
| Schmelztemp. . . . .     | 162·6 | 160·4 | 157·4 | 151·4 | 143·0 |       |
| Metastab. Grenze . . . . | 150·6 | 147·0 | 145·6 | 139·0 | 128·0 |       |

Eine 40prozentige Lösung der Säure wurde mit folgenden Mengen Benzophenon ausgesalzen, wobei stets starke kritische Opaleszenz beobachtet wurde.

|                             |     |     |     |      |
|-----------------------------|-----|-----|-----|------|
| Prozent Benzophenon . . . . | 5·8 | 6·7 | 7·9 | 10·9 |
| Entmischungstemp. . . . .   | 147 | 151 | 157 | 172  |

Daraus läßt sich für 0% Benzophenon eine kritische Lösungstemperatur von 118° extrapolieren.

**Orthoamidobenzoesäure (Fig. 8).**

|                            |       |       |       |       |       |      |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100   | 95    | 87·2  | 80·0  | 69·7  | 67·0 | 59·4  |
| Schmelztemp. . . . .       | 144·6 | 128·4 | 116·2 | 112·0 | 107·8 | —    | 105·6 |
| Metastab. Grenze . . . . . | 115   | 94    | 83    | 75    | 72    | —    | —     |
| Entmischungstemp. . . . .  | —     | —     | —     | —     | —     | 73·0 | 75·8  |

|                            |       |       |       |       |      |      |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 49·4  | 38·0  | 30·6  | 18·5  | 9·9  | 4·8  |
| Schmelztemp. . . . .       | 105·0 | 104·4 | 103·4 | 101·4 | 95·8 | 83·6 |
| Metastab. Grenze . . . . . | —     | —     | —     | —     | —    | 56·2 |
| Entmischungstemp. . . . .  | 78·0  | 78·0  | 78·0  | 74·6  | 62·4 | —    |

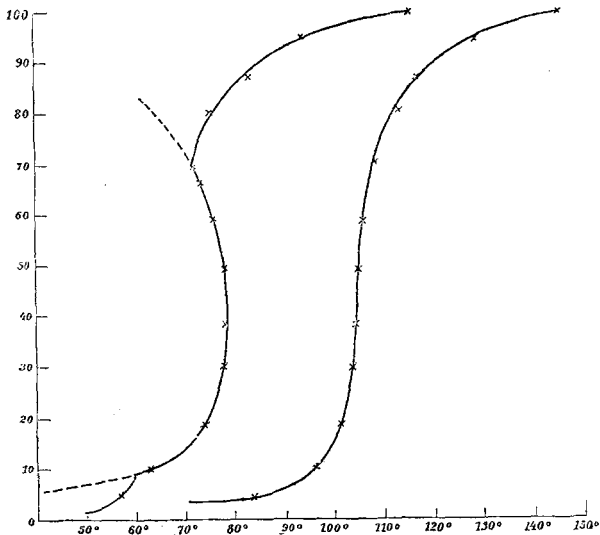


Fig. 8.

Die Lösungen verfärbten sich derart, daß keine kritische Opaleszenz beobachtet werden konnte.

**Metaamidobenzoesäure.**

|                            |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100   | 94·2  | 85·7  | 77·1  | 61·2  | 52·1  |
| Schmelztemp. . . . .       | 174·4 | 156·6 | 143·0 | 133·0 | 123·2 | 120·2 |
| Gewichtsprocente . . . . . | 39·3  | 30·0  | 19·9  | 8·9   | 4·6   | —     |
| Schmelztemp. . . . .       | 116·5 | 113·8 | 109·2 | 99·0  | 77·8  | —     |

Aussalzung einer 40prozentigen Lösung mit Benzophenon:

|       |         |         |
|-------|---------|---------|
| 3 0/0 | 4·8 0/0 | 6·0 0/0 |
| 103°  | 129°    | 148°;   |

mit Kampfer:

|      |      |        |        |
|------|------|--------|--------|
| 5·5% | 6·6% | 8·3%   | 9·0%   |
| 101° | 107° | 122·5° | 128·5° |

Daraus extrapoliert man eine kritische Lösungstemperatur von 66°.

**Paraamidobenzoesäure.**

|                 |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprozent | 100   | 94·5  | 88·0  | 80·0  | 68·2  | 60·1  |
| Schmelztemp.    | 186·0 | 158·0 | 144·8 | 132·0 | 123·4 | 119·2 |
| Gewichtsprozent | 50·2  | 39·5  | 30·0  | 20·1  | 10·0  | 5·0   |
| Schmelztemp.    | 115·2 | 112·2 | 109·0 | 103·6 | 94·0  | 82·2  |

Aussalzung einer 40prozentigen Lösung mit Naphthalin:

|       |        |         |
|-------|--------|---------|
| 1·66% | 2·28%  | 3·20%   |
| 98°   | 120·0° | 148·0°; |

mit Benzil:

|       |      |       |
|-------|------|-------|
| 2·7%  | 4·6% | 6·0%  |
| 92·4° | 122° | 144°; |

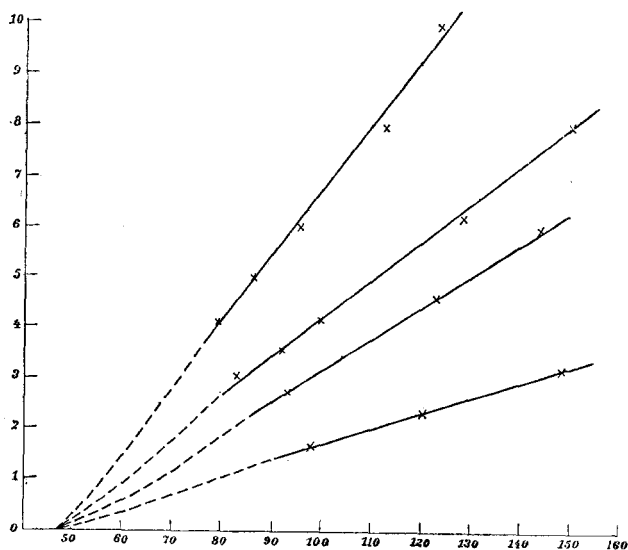


Fig. 9.

mit Benzophenon:

|       |       |       |        |         |
|-------|-------|-------|--------|---------|
| 3·10% | 3·50% | 4·10% | 6·20%  | 8·00%   |
| 83·8° | 92·0° | 99·5° | 128·2° | 150·0°; |

mit Kampfer:

|       |       |       |        |         |
|-------|-------|-------|--------|---------|
| 4·1%  | 5·0%  | 6·0%  | 8·0%   | 10·0%   |
| 79·4° | 86·2° | 95·0° | 112·0° | 126·4°. |

Wie Fig. 9 zeigt, führt die Extrapolation auf 0% Zusatz bei allen vier Zusatzkörpern zum gleichen Punkte, zirka 47°, dem kritischen Lösungspunkte der reinen Mischung.

### Orthotoluylsäure (Fig. 10).

|                   |       |       |         |       |         |
|-------------------|-------|-------|---------|-------|---------|
| Gewichtsprozent   | 100   | 89·5  | 69·2    | 39·7  | 10·0    |
| Schmelztemp.      | 104·0 | 95·0  | 94·8    | 94·6  | 94·0    |
| Entmischungstemp. | —     | 108·0 | 150·4   | 158·6 | 147·6   |
| Krit. Opaleszenz  | —     | —     | schwach | stark | schwach |

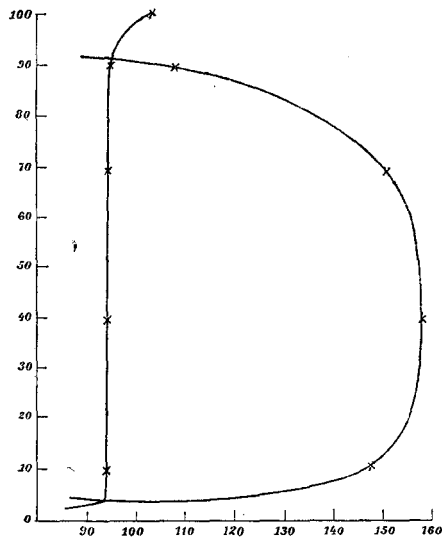


Fig. 10.

### Metatoluylsäure.

|                   |     |      |       |         |       |      |      |
|-------------------|-----|------|-------|---------|-------|------|------|
| Gewichtsprozent   | 100 | 90·6 | 78·3  | 69·6    | 40·0  | 9·9  | 2·6  |
| Schmelztemp.      | 110 | 99·6 | 97·4  | 97·6    | 96·6  | 96·0 | 96·0 |
| Entmischungstemp. | —   | 89·4 | 132·6 | 147·0   | 160·4 | 153  | 111  |
| Krit. Opaleszenz  | —   | —    | —     | schwach | stark | —    | —    |

**Paratoluylsäure (Fig. 11).**

|                       |       |       |       |       |         |       |         |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|---------|-------|
| Gewichtsprocente. 100 | 87·0  | 80·4  | 68·3  | 54·9  | 40·0    | 25·0  | 9·9     |       |
| Schmelztemp. . . . .  | 179·4 | 155·0 | 148·0 | 146·4 | —       | 145·6 | 145·4   |       |
| Entmischungs-         |       |       |       |       |         |       |         |       |
| temp. . . . .         | —     | —     | —     | 146   | 155     | 158   | 158·2   | 150·6 |
| Krit. Opaleszenz. . . | —     | —     | —     | —     | schwach | stark | schwach | —     |

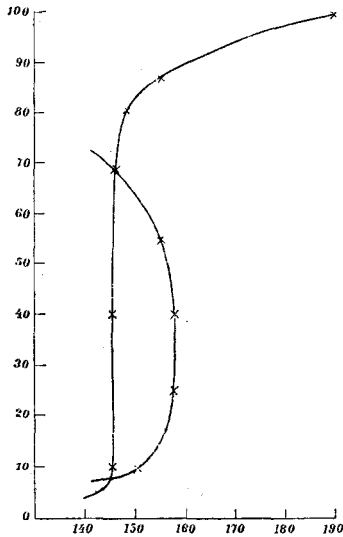


Fig. 11.

**Orthochlorbenzoesäure.**

|                       |       |       |       |         |      |       |         |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|---------|------|-------|---------|-------|
| Gewichtsprocente. 100 | 87·7  | 76·1  | 62·9  | 48·7    | 34·9 | 19·3  | 5·5     |       |
| Schmelztemp. . . . .  | 139·5 | 113·0 | 104·8 | 104·6   | 104  | 104·4 | 104     | 100·8 |
| Entmischungs-         |       |       |       |         |      |       |         |       |
| temp. . . . .         | —     | —     | —     | 115·2   | 126  | 126·2 | 125·9   | 97    |
| Krit. Opaleszenz. . . | —     | —     | —     | schwach |      | stark | schwach | —     |

**Metachlorbenzoesäure.**

Diese ist ziemlich schwer ganz weiß zu erhalten; sie wurde mehrmals aus Alkohol fraktioniert krystallisiert, sodann öfter aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

|                       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprocente. 100 | 87·1  | 75·8  | 60·2  | 51·3  | 34·3  | 18·9  | 4·2   |       |
| Schmelztemp. . . . .  | 156·0 | 129·5 | 123·8 | 123·9 | 123·8 | 123·9 | 123·8 | 123·0 |
| Entmischungs-         |       |       |       |       |       |       |       |       |
| temp. . . . .         | —     | —     | 116   | 136   | 142·6 | 142·8 | 142·0 | 122   |

**Parachlorbenzoesäure.**

|                |          |       |       |       |       |       |
|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprozte | .....100 | 83·0  | 70·2  | 59·5  | 50·0  | 40·0  |
| Schmelztemp.   | .....240 | 204   | 192·0 | 189·0 | 187·0 | 186·0 |
| Gewichtsprozte | .....    | 30·0  | 19·8  | 10·0  | 3·0   |       |
| Schmelztemp.   | .....    | 185·6 | 183·8 | 180·0 | 162   |       |

Aussalzung der 37 prozentigen Säure mit Naphthalin:

|        |        |        |       |
|--------|--------|--------|-------|
| 4·08 ‰ | 6·0 ‰  | 7·4 ‰  | 9·6 ‰ |
| 184·0° | 193·0° | 198·0° | 207°. |

Daraus wird eine kritische Lösungstemperatur von zirka 167° extrapoliert.

**Parabrombenzoesäure.**

|                |          |       |      |       |       |       |
|----------------|----------|-------|------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprozte | .....100 | 87·6  | 70·0 | 60·0  | 49·5  | 40·0  |
| Schmelztemp.   | .....254 | 218   | 204  | 199·6 | 198·2 | 197·4 |
| Gewichtsprozte | .....    | 30·0  | 20·0 | 10    | 3·0   |       |
| Schmelztemp.   | .....    | 196·4 | 195  | 189   | 169   |       |

Die Aussalzung einer 40prozentigen Säure mit Naphthalin ergab:

|        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 3·95 ‰ | 5·07 ‰ | 6·13 ‰ | 7·22 ‰ | 9·06 ‰ | 9·16 ‰ |
| 190·6° | 197·6° | 200°   | 206°   | 214·6° | 215°   |

Daraus wird eine kritische Lösungstemperatur von 170° extrapoliert.

**Parajodbenzoesäure.**

|                |          |       |       |       |     |       |
|----------------|----------|-------|-------|-------|-----|-------|
| Gewichtsprozte | .....100 | 86·6  | 75·2  | 60·0  | 50  | 40    |
| Schmelztemp.   | .....270 | 228·6 | 219   | 214   | 212 | 209·8 |
| Gewichtsprozte | .....    | 30    | 20    | 9·8   | 3·0 |       |
| Schmelztemp.   | .....    | 208·8 | 206·6 | 199·6 | 178 |       |

Aussalzung einer 40prozentigen Säure mit Naphthalin:

|       |       |
|-------|-------|
| 4·4 ‰ | 6·5 ‰ |
| 207°  | 223°  |

Kritischer Lösungspunkt extrapoliert zirka 175°.

**Orthophthalsäure.**

|                            |                  |     |      |       |       |      |
|----------------------------|------------------|-----|------|-------|-------|------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100 <sup>1</sup> | 75  | 49·3 | 39·6  | 28·2  | 14·4 |
| Schmelztemp. . . . .       | 231              | 162 | 130  | 121·2 | 111·5 | 97   |
| Metastab. Grenze . . . . . | —                | 84  | 27   | —     | —     | —    |

Aussalzung konnte nicht erreicht werden.

**Paramethoxybenzoesäure (Fig. 12).**

|                            |       |      |     |       |         |       |
|----------------------------|-------|------|-----|-------|---------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100   | 89·8 | 75  | 59·4  | 50·0    | 40·0  |
| Schmelztemp. . . . .       | 184·4 | 160  | 151 | 146·0 | 145·6   | 145·4 |
| Entmischungstemp. . . . .  | —     | —    | —   | —     | 137·0   | 138·2 |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | —     | —    | —   | —     | schwach | stark |

|                            |       |         |       |
|----------------------------|-------|---------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 30·0  | 19·7    | 9·0   |
| Schmelztemp. . . . .       | 145·0 | 144·4   | 140·0 |
| Entmischungstemp. . . . .  | 137·6 | 136·0   | —     |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | stark | schwach | —     |

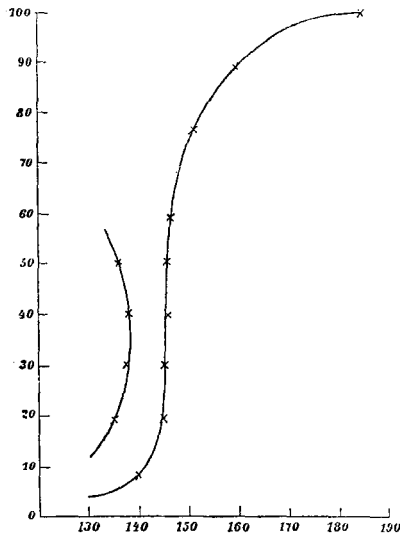


Fig. 12.

**Acetylsalicylsäure.**

|                            |     |       |      |      |      |         |       |
|----------------------------|-----|-------|------|------|------|---------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100 | 89·5  | 80·0 | 68·8 | 60·0 | 50      | 40·3  |
| Schmelztemp. . . . .       | 131 | 109·4 | 99·0 | 94·6 | 93·6 | 93      | 92·8  |
| Entmischungstemp. . . . .  | —   | —     | —    | 66   | 80   | 87·4    | 89·0  |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | —   | —     | —    | —    | —    | schwach | stark |

<sup>1</sup> Bei raschem Erhitzen.

|                            |       |         |      |      |
|----------------------------|-------|---------|------|------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 30·0  | 20      | 10   | 4·8  |
| Schmelztemp. . . . .       | 92·6  | 92·4    | 90·4 | 82·4 |
| Entmischungstemp. . . . .  | 89·0  | 87·4    | 70·0 | 25·0 |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | stark | schwach | —    | —    |

### 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure (Fig. 13).

|                            |     |      |      |       |       |       |
|----------------------------|-----|------|------|-------|-------|-------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 100 | 90·9 | 80·2 | 67·4  | 60·0  | 50    |
| Schmelztemp. . . . .       | 206 | 160  | 132  | 123·2 | 122·4 | 121·8 |
| Entmischungstemp. . . . .  | —   | —    | 96   | 114·0 | 120·2 | 122·8 |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | —   | —    | —    | —     | —     | —     |

|                            |       |       |       |       |      |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Gewichtsprocente . . . . . | 40    | 30    | 19·8  | 10    | 4·4  |
| Schmelztemp. . . . .       | 122   | 122   | 121·6 | 120·4 | 113  |
| Entmischungstemp. . . . .  | 123·6 | 123·8 | 122·0 | 111·4 | 87·0 |
| Krit. Opaleszenz . . . . . | stark |       | —     | —     | —    |

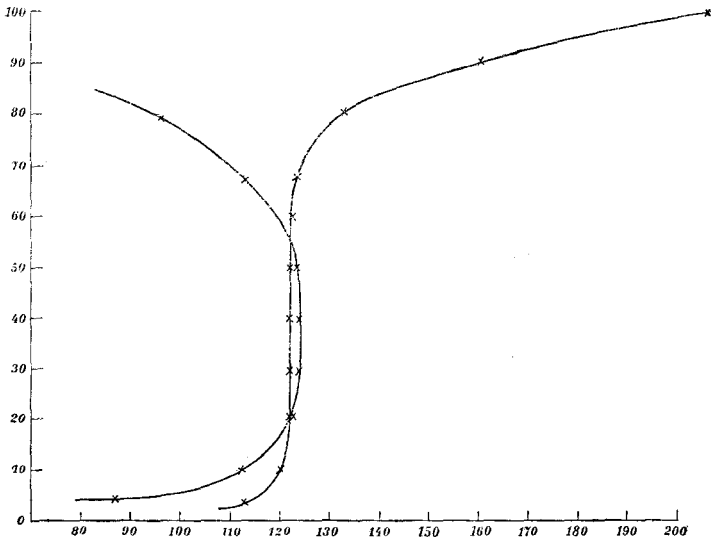


Fig. 13.

Wir wollen nun den Einfluß einer eingeführten Gruppe auf die obere kritische Lösungstemperatur diskutieren, ohne zu übersehen, daß diese nur unter gewissen Voraussetzungen ein Maß der gegenseitigen Löslichkeit der flüssigen Phasen ist.



Ganz allgemein läßt sich behaupten, daß eine eingeführte Oxy-, Amido-, Nitro-, Acetyl- und Carboxylgruppe die kritische Lösungstemperatur erniedrigen, eine Methyl-, Methoxyl- und Halogengruppe sie erhöhen. Der Einfluß der Stellung ist jedoch bei jeder Gruppe verschieden. Die Oxy- und Amidogruppe wirken am stärksten in Para-, die Nitrogruppe in Orthostellung erniedrigend. Der erhöhende Einfluß der Methylgruppe ist in allen Stellungen derselbe, derjenige der Chlorgruppe in Parastellung am größten. Doch ist der spezifische Unterschied zwischen den verschiedenen Halogenen kein großer, er steigt schwach mit dem Atomgewicht an. Merkwürdig ist der Einfluß einer zweiten Nitrogruppe in Metastellung. Während die erste um  $8^\circ$  erniedrigt, wirkt die zweite um  $16^\circ$  erhöhend. Vergleicht man den Einfluß einer eingeführten Methylgruppe in verschiedenen Körperklassen, so gibt folgende Tabelle Aufschluß:

|                                                     |        |         |
|-----------------------------------------------------|--------|---------|
| 2, 6-Lutidin . . . . .                              | 45·4°  | } 39°   |
| 2, 4, 6-Collidin . . . . .                          | 6·4°   |         |
| 1-Methylpiperidin . . . . .                         | 48·3°  | } 40·8° |
| 1-Äthylpiperidin . . . . .                          | 7·5°   |         |
| $\gamma$ -Picolinzinksalz + Methylalkohol . . . . . | 1·5°   | } 31·9° |
| $\gamma$ -Picolinzinksalz + Äthylalkohol . . . . .  | 33·4°  |         |
| Benzoessäure . . . . .                              | 115·5° | } 43·1° |
| Toluylsäure . . . . .                               | 158·6° |         |

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß eine eingeführte Methylgruppe auf einen der beiden kritischen Lösungspunkte in verschiedenen Körperklassen ungefähr den gleichen Einfluß hat, wobei jedoch zu beachten ist, daß in einigen Körperklassen (siehe Piperidin, respektive Methylpiperidin und Wasser) der Einfluß der ersten eingeführten Methylgruppe ein abnorm hoher ist.

Tabelle.

| Name der Säure               | Schmelzpunkt | Kritische Lösungstemperatur | Zu- oder Abnahme der kritischen Lösungstemperatur im Vergleich zur Benzoesäure | Stärke der Säure 10% x |
|------------------------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Benzoesäure .....            | 121·0°       | 115·5°                      | —                                                                              | 0·6                    |
| Salicylsäure .....           | 156·5        | 86·9                        | — 28·6°                                                                        | 10·2                   |
| Metaoxybenzoesäure .....     | 199·8        | —                           | >—120                                                                          | 0·867                  |
| Paraoxybenzoesäure .....     | 213·0        | —                           | >—150                                                                          | 0·286                  |
| Orthonitrobenzoesäure .....  | 148·0        | 52·0                        | — 63·5                                                                         | 61·6                   |
| Metanitrobenzoesäure .....   | 140·4        | 107·5                       | — 8·0                                                                          | 3·45                   |
| Paranitrobenzoesäure .....   | 237·0        | 118                         | + 2·5                                                                          | 3·96                   |
| Orthoamidobenzoesäure .....  | 144·6        | 78·0                        | — 37·5                                                                         | 0·066                  |
| Metaamidobenzoesäure .....   | 174·4        | 66·0                        | — 49·5                                                                         | 0·65                   |
| Paraamidobenzoesäure .....   | 186·0        | 47·0                        | — 68·5                                                                         | 0·072                  |
| Orthotoluylsäure .....       | 104·0        | 158·6                       | + 4·31                                                                         | 1·20                   |
| Metatoluylsäure .....        | 110·0        | 160·4                       | + 44·9                                                                         | 0·514                  |
| Paratoluylsäure .....        | 179·4        | 158·2                       | + 42·7                                                                         | 0·515                  |
| Orthochlorbenzoesäure .....  | 139·5        | 126·2                       | + 10·7                                                                         | —                      |
| Metachlorbenzoesäure .....   | 156·0        | 142·8                       | + 27·3                                                                         | —                      |
| Parachlorbenzoesäure .....   | 240·0        | 167·0                       | + 51·5                                                                         | —                      |
| Parabrombenzoesäure .....    | 254          | 170                         | + 54·5                                                                         | —                      |
| Parajodbenzoesäure .....     | 270          | 175                         | + 59·5                                                                         | —                      |
| Orthophthalsäure .....       | 231          | —                           | >—150                                                                          | —                      |
| Paramethoxybenzoesäure ..... | 184·4        | 138·2                       | + 22·7                                                                         | 0·32                   |
| Acetylsalicylsäure .....     | 131          | 89·0                        | — 26·5                                                                         | —                      |
| Dinitrobenzoesäure .....     | 206          | 123·8                       | — 8·3                                                                          | —                      |

Vergleicht man den kritischen Lösungspunkt mit irgend einer anderen Eigenschaft, wie etwa Schmelzpunkt oder Dissoziationskonstante, so findet man nirgends einen strengen Parallelismus, wiewohl auch bei letzteren Eigenschaften die Regelmäßigkeiten viel zu wünschen übrig lassen. Am ehesten scheint eine annähernde Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt insofern vorzuliegen, als bei derselben Gruppe kritischer Lösungspunkt sowohl als Schmelztemperatur immer von ortho über meta zu para sich verändert.

Es ist wahrscheinlich, daß, wie schon hervorgehoben wurde, eine kritische Lösungstemperatur als Maß der Löslichkeit

unzureichend ist oder mit anderen Worten: daß sich die Lösungsringe von verwandten Körpern, welche nicht strenge Homologe sind, überlagern.

### Die Größe $E$ .

Wir wollen nun aus der Entfernung des kritischen Lösungspunktes und der Tangente im Inflexionspunkte das Produkt bei den verschiedenen Schmelzkurven berechnen. Als Konzentration wurde 40% Säure gewählt, was ungefähr der kritischen Konzentration entspricht und auch den Inflexionspunkt darstellt. Bei weiteren Extrapolationen sind Fälle von einigen Graden unvermeidlich. Andererseits ist auch der Wert von  $\frac{dc}{dt}$  zufolge der Art der experimentellen Bestimmung der Schmelztemperaturen und der graphischen Methode der Ausmittlung des Differentialquotienten mit ziemlichen Fehlern behaftet, welche um so größer sein können, je horizontaler die Kurve verläuft. Deshalb muß zugegeben werden, daß das Produkt in manchen Fällen um 20% und darüber falsch sein kann.

| Säure                                  | $\Delta t$ | $\frac{dc}{dt}$ | $\Delta t \times \frac{dc}{dt}$ |
|----------------------------------------|------------|-----------------|---------------------------------|
| Salicylsäure . . . . .                 | 18·3       | 28              | 520                             |
| <i>o</i> -Nitrobenzoesäure . . . . .   | 26         | 19·7            | 512                             |
| <i>p</i> -Nitrobenzoesäure . . . . .   | 44·6       | 5·8             | 258                             |
| <i>o</i> -Amidobenzoesäure . . . . .   | 26·4       | 17              | 330                             |
| <i>m</i> -Amidobenzoesäure . . . . .   | 50·5       | 3·9             | 197                             |
| <i>p</i> -Amidobenzoesäure . . . . .   | 65         | 3·9             | 189                             |
| <i>p</i> -Chlorbenzoesäure . . . . .   | 19         | 19              | 360                             |
| <i>p</i> -Brombenzoesäure . . . . .    | 27         | 13              | 351                             |
| <i>p</i> -Jodbenzoesäure . . . . .     | 35         | 7               | 245                             |
| <i>p</i> -Methoxybenzoesäure . . . . . | 7·2        | 43              | 310                             |
| Acetylsalicylsäure . . . . .           | 3·8        | 100             | 380                             |

Wie die Tabelle zeigt, schwanken die Werte für  $E$  um den Betrag von 350. Eine Übereinstimmung ist von allem Anfang an nicht zu erwarten, da es sich ja um verschiedene Substanzen handelt. Doch sieht man, daß bei chemisch ähnlichen Substanzen die Größe  $E$  von gleicher Größenordnung ist. Eine Diskussion

bezüglich des Einflusses der Konstitution schien infolge der Unsicherheit der  $E$ -Werte bisher unratsam.

Zum Schlusse seien noch die  $E$ -Werte für einige bekannte Körperpaare zusammengestellt.

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| $\gamma$ -Picolinzinnsalz + Alkohol . . . . .         | 185 |
| $p$ -Amidobenzoessäure + Wasser . . . . .             | 189 |
| Salicylsäure + Wasser . . . . .                       | 520 |
| $o$ -Nitrophenol + Kohlensäure <sup>1</sup> . . . . . | 380 |

Wenn also  $A_{ten}$ <sup>2</sup> bei einem  $\frac{dc}{dt}$  von zirka 2·95 und einer Abkühlung von zirka 40° beim System  $SbCl_5 - SbCl_3$  noch keine flüssige Entmischung beobachtet hat, so ist er durchaus nicht zum Schlusse berechtigt, daß die Inflexion nicht durch Nähe eines flüssigen Entmischungsgebietes bedingt ist.

Auch in einer anderen Körperklasse, nämlich den Metalllegierungen, sind öfters inflektierte Schmelzkurven beobachtet worden, ohne daß von den Autoren die Nähe der flüssigen Entmischung als Erklärungsversuch angegeben wurde. Es dürften hierher gehören:

|                               |                              |
|-------------------------------|------------------------------|
| Aluminium—Zinn, <sup>3</sup>  | Eisen—Kupfer, <sup>6</sup>   |
| Silber—Thallium, <sup>4</sup> | Nickel—Wismuth. <sup>7</sup> |
| Cobalt—Kupfer, <sup>6</sup>   |                              |

In einigen Fällen dürfte sich leicht durch die Methode des Aussalzens nicht nur die Nähe des flüssigen Entmischungsgebietes konstatieren, sondern sogar der Wert der kritischen Lösungstemperatur ziemlich genau ermitteln lassen.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1908/09 im University College London begonnen und im Sommersemester 1909 im physikalisch-chemischen Institut der deutschen Universität Prag beendet.

<sup>1</sup> Büchner, Zeitschr. für phys. Chemie, 54, 685.

<sup>2</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, 68, 41.

<sup>3</sup> Gwyer, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 49, 315.

<sup>4</sup> Petrenko, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 50, 135.

<sup>5</sup> Sahmen, Zeitschr. für anorgan. Chemie, 57, 3.

<sup>6</sup> Sahmen, ebenda, 57, 13.

<sup>7</sup> Voss, 57, 54.