

Beiträge zur Kenntnis isomorpher Mischungen.

(Untersuchungen an den Systemen Chlornitrobenzol *o*, *m*, *p* —
Bromnitrobenzol *o*, *m*, *p*.)

Von R. Kremann.

Mit 2 Zinkotypien im Text.

Bekanntlich bricht sich neuerer Zeit die schon von Guldberg und Waage¹⁾ ausgesprochene Ansicht, daß wir die Ursache des Lösungsvorganges in chemischer Affinitätsäußerung zu sehen haben, immer mehr und mehr Bahn²⁾.

Ich hatte schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen³⁾, daß wir die gleiche Ursache annehmen müssen für die Neigung zweier Stoffe, isomorphe Mischkristalle miteinander zu bilden. Denn die Bildung isomorpher Mischungen ist dem Lösungsvorgang zweier Flüssigkeiten vollens an die Seite zu stellen. Wir haben es eben zu tun mit der gegenseitigen Lösung zweier Stoffe im festen Zustande.

Eine der fundamentalsten Eigenschaften der flüssigen Lösungen ist bekanntlich die Verminderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels, die proportional ist der Menge des aufgelösten Stoffes.

Für die von van Hoff zuerst ausgesprochene Auffassung der isomorphen Mischkristalle als feste Lösungen⁴⁾ ist neben anderem in erste Linie das analoge Verhalten fester Lösungen bezüglich des Dampfdruckes beweisführend.

Die ersten Beobachtungen betreffend die Dampfdruckverminderung in festen Lösungen verdanken wir C. v. Hauer⁵⁾. Dieser Forscher beobachtete, daß, während Kristalle des reinen wasserhaltigen, unterschwefelsauren Bleis leicht an der Luft verwittern; solche, die kleinere Mengen der entsprechenden Strontium- oder Baryumsalze als isomorphe Mischungen enthalten, unter gleichen Bedingungen blank bleiben, was eben auf einen geringeren Dampfdruck schließen läßt. Eingehendere und quantitative Untersuchungen von R. Hollmann⁶⁾

¹⁾ Ostwalds Klassiker 104, 17; vergl. Mendelejeff, Grundlagen der Chemie, pag. 119—122, Leipzig 1892.

²⁾ Abegg, Zeitschrift für analyt. Chemie 39, pag. 331—380, speziell 353.

³⁾ Lieben-Festschrift 1906, pag. 386.

⁴⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 5, pag. 322 (1890).

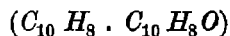
⁵⁾ Verhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt, Wien 1877, pag. 163.

⁶⁾ Zeitschrift für physik. Chemie, 37, pag. 193 (1901).

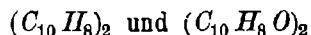
und von Speranski¹⁾ legte die Tatsache fest, daß die die flüssigen Lösungen regierenden Gesetze auch auf die der isomorphen Mischungen also feste Lösungen, anwendbar sind.

Halten wir also an der Analogie zwischen flüssigen und festen Lösungen fest, so werden wir unter Berücksichtigung des eingangs Gesagten auch die Ursache der Bildung der letzteren als chemische auffassen müssen.

Gerade die Untersuchungen von Systemen organischer Stoffe, die feste Lösungen bilden, werden leichter zur Entscheidung derartiger Fragen zu verwenden sein, einmal weil die Gleichgewichte festflüssig solcher Systeme experimentell leichter zu untersuchen sind und ferner, wie wir sehen werden, die strukturechemischen Anschauungen helfend hinzutreten. So hatten Untersuchungen von F. W. Küster²⁾ an Systemen von α -Naphtholnaphthalin gezeigt, daß wir in den isomorphen Mischkristallen gemischte Doppelmoleküle der beiden, die isomorphen Mischkristalle bildenden Komponenten von uns haben, im besonderen Falle also Moleküle:



während den einzelnen Komponenten im festen Zustande die Moleküle:



zukommen.

Weitere Stützen für die Ansicht, daß es chemische Ursachen sind, die zur Bildung isomorpher Mischungen führen, glaubte ich durch den Vergleich des Verhaltens dreier Paare isomorpher Mischungen, bestehend aus den drei Isomeren der *o*-, *m*- und *p*-Verbindung je zweier aromatischer Benzolabkömmlinge ableiten zu können. Ich wählte die drei isomeren Chlornitrobenzole einerseits, die drei isomeren Bromnitrobenzole andererseits.

Aus dem Verlaufe der Schmelzkurven stellte ich einmal fest, daß in den Systemen:

o-Chlornitrobenzol-*o*-Bromnitrobenzol

m- " *m*-

p- " *p*-

isomorphe Mischungen vorliegen.

Die Schmelzkurven der beiden letzteren Systeme gehören dem Typus IV der von Bakhuizen-Roozeboom gegebenen Klassifikation isomorpher Mischungen³⁾ an. Das heißt, durch Zusatz der höher schmelzenden Komponenten (in unserem Falle der Bromkörper) wird der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Komponente (in unserem Fall der Chlorkörper) erhöht. Durch Zusatz der niedriger schmelzenden Komponenten wird der Schmelzpunkt der höher schmelzenden jedoch erniedrigt. Die Schmelzkurve verläuft jedoch nicht stetig

¹⁾ Ebenda 46, pag. 70 (1903) und 51, pag. 45 (1905).

²⁾ Zeitschrift für physik. Chemie, 17, pag. 357 (1895).

³⁾ Zeitschrift für physik. Chemie, 30, pag. 385 (1899).

sondern zeigt einen Knick. Wir haben zwei Kristallarten von verschiedenem Habitus zu unterscheiden, diejenigen, die sich aus den am Chlorkörper, und solche, die sich aus den am Bromkörper reicheren Mischungen ausscheiden.

Das System *o*-Chlornitrobenzol-*o*-Bromnitrobenzol hingegen weist eine Schmelzkurve auf, die dem Typus V der Bakhuiz-Roozeboomschen Einteilung angehört. Die Schmelz- oder Erstarrungspunkte jeder der beiden Komponenten, werden durch Zusatz der anderen Komponenten erniedrigt. Diese Erniedrigung ist im vorliegenden Falle sehr gering. Sie liegt weit unter dem Wert der Erstarrungspunktdepression eines Stoffes durch einen solchen, wie sie sich aus der vant Hoff'schen Formel ableiten läßt, wenn keine Bildung von Mischkristallen vorliegt, was mit charakteristisch ist für Typus V der Roozeboomschen Einteilung.

Durch Aufnahme geeigneter Zeitabkühlungskurven, legte ich außer den Schmelzkurven, die dem Beginn der Kristallisation aus den verschiedenen Schmelzen entspricht, die Kurven der totalen Kristallisation fest. Aus dem Verlaufe der letzteren, sowie aus der Analyse von Kristallen, die sich aus den Schmelzen ausscheiden, konnten wir feststellen, daß sich aus den Schmelzen der Meta- und Parakörper, stets am Bromkörper reichere Kristalle ausscheiden, als der Zusammensetzung der Schmelze entspricht. Aus den Schmelzen der Orthokörper jedoch, scheiden sich, entsprechend der Angehörigkeit der Schmelzkurve dieses Körperpaares zum Typus V, Kristalle aus, die am Bromkörper ärmer sind als der Zusammensetzung der Schmelze entspricht.

Es ist als die Neigung zum gemischten Doppelmolekül zusammenzutreten, bei den Orthokörpern am geringsten gegenüber den Systemen, die sich aus den Meta- und Parakörpern zusammensetzen.

Wir möchten nun rückschließend diesen Umstand als einen neuerlichen Beweis ansehen für die Auffassung, daß es sich bei der Bildung isomorpher Mischungen um Betätigung chemischer Valenz handelt. Durch die Untersuchungen von Auwers¹⁾ und seinen Schülern, betreffend die hydroxylhaltigen Substanzen bei Bildung von Doppelmolekülen, sowie von R. Kremann und O. Rodinis²⁾, die Doppelverbindungen von aromatischen Nitrokörpern mit Naphthalin oder Anilin betreffend, konnte die Tatsache festgestellt werden, daß, während die Meta- und Paraverbindung *ceteris paribus* die Fähigkeit zur Bildung von Doppelmolekülen oder oben erwähnten Doppelverbindungen zeigt, die *o*-Verbindung diese Fähigkeit nicht oder in geringerem Maße besitzt.

Dieses verschiedene Verhalten der drei Isomeren kann man dadurch erklären, daß bei den Orthosubstituenten eine sterische Valenzbehinderung auftritt, die der Bildung von Doppelmolekülen, sei es der gleichen oder verschiedener Molekülgattung, entgegenwirkt, was bei den *m*- und *p*-Disubstituenten nicht der Fall ist.

¹⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, 12, pag. 689; 15, pag. 33; 18, pag. 595; 21, pag. 327.

²⁾ Monatshefte f. Chemie, 27, pag. 125.

Wir können aber auch rückschließen, daß in solchen Fällen, in denen wir eine solche sterische Valenzbehinderung beobachten, wie wir dies beim Vergleich der Bildung isomorpher Mischungen beobachten, bei denen es sich, wie erwähnt, nach Küster um Bildung von Doppelmolekülen im festen Zustande handelt, im System:

o-Chlornitrobenzol-*o*-Bromnitrobenzol

gegenüber der Bildung isomorpher Mischungen in den Systemen:

m-Chlornitrobenzol-*m*-Bromnitrobenzol

p- " " *p*- "

die Ursache der betreffenden Erscheinung in chemischer Affinitätsäußerung sehen müssen. Unter der Annahme letzterer Ursache für die Bildung isomorpher Mischungen hatte ich darauf hingewiesen, daß es nicht unmöglich gewesen wäre, daß solche binäre Systeme, die im festen Zustande isomorphe Mischungen liefern, also oben erwähnte Doppelmoleküle im Sinne der Küsterschen Ansicht, auch schon im flüssigen Zustande Assoziationserscheinungen zeigen würden, indem bereits die erwähnten Doppelmoleküle in der flüssigen Schmelze zum Teil vorgebildet waren.

Diese Vermutung bestätigte sich jedoch nicht. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie binärer äquimolekularer Mischungen der Systeme:

o-Chlornitrobenzol-*o*-Bromnitrobenzol

m- " " *m*- "
p- " " *p*- "

ergab den normalen Wert 2·1 i. M., während im Falle einer Assoziatiton, das heißt Bildung gemischter Doppelmoleküle ein niedrigerer Wert zu erwarten gewesen wäre.

Gleichwohl glaube ich aus meinen Beobachtungen für die Ansicht, die Bildung isomorpher Mischungen sei durch valenzchemische Ursachen bedingt, eine neuerliche Stütze beigebracht zu haben.

Experimenteller Teil.

1. Aufnahme der Gleichgewichtsverhältnisse festflüssig bei den Systemen *o*-, *m*-, *p*-Chlornitrobenzol-*o*-, *m*-, *p*-Bromnitrobenzol.

Untersuchungen von F. W. Küster¹⁾ hatten festgestellt, daß *m*-Chlornitrobenzol und *m*-Bromnitrobenzol isomorphe Mischkristalle liefern. Die von Herrn Ehrlich im hiesigen Institut aufgenommenen Schmelzdiagramme von Mischungen von *o*-Chlornitrobenzol und *o*-Bromnitrobenzol, sowie von *p*-Chlornitrobenzol und *p*-Bromnitrobenzol ergaben, daß auch die Paare der beiden anderen Isomeren isomorphe Mischungen liefern. Die nach der bekannten, von mir des öfteren beschriebenen Methode erhaltenen Versuchsdaten sind in den beiden nachfolgenden Tabellen 1 *a*, *b* und 2 niedergelegt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie, 5, pag. 602 und 8, pag. 581.

Tabelle 1.

Lösungsgleichgewicht zwischen *p*-Chlor- und *p*-Bromnitrobenzol.a) Menge *p*-Bromnitrobenzol: 8·720 g. Menge Chlornitrobenzol: 8·800 g.

Zugabe von <i>p</i> -Chlornitrobenzol	Gewichtsprozent <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Molekülprozent <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Erstarrungspunkt	Zugabe von <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Gewichtsprozent <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Molekülprozent <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Erstarrungspunkt
0·000	100·0	100·0	123·0	0·000	0·0	0·0	82·0
0·244	97·3	96·5	121·0	0·544	6·1	4·8	83·0
0·787	91·8	89·7	118·5	1·583	15·0	12·1	84·0
1·570	84·8	81·4	114·5	2·503	23·1	19·0	84·5
2·472	77·9	72·4	111·5	3·371	28·9	24·1	86·5
3·583	70·8	65·5	108·0				
5·069	63·7	57·7	104·0				

b) Menge Bromnitrobenzol: 4·134 g.

Zugabe von <i>p</i> -Chlornitrobenzol	Gewichtsprozent <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Molekülprozent <i>p</i> -Bromnitrobenzol	Erstarrungspunkt
2·427	68·1	57·2	104·0
3·482	54·2	48·0	99·5
4·522	47·8	41·7	96·0
5·441	43·2	37·2	93·5
6·297	39·6	33·9	91·5
7·132	36·7	31·1	90·0
7·953	33·1	27·8	88·5

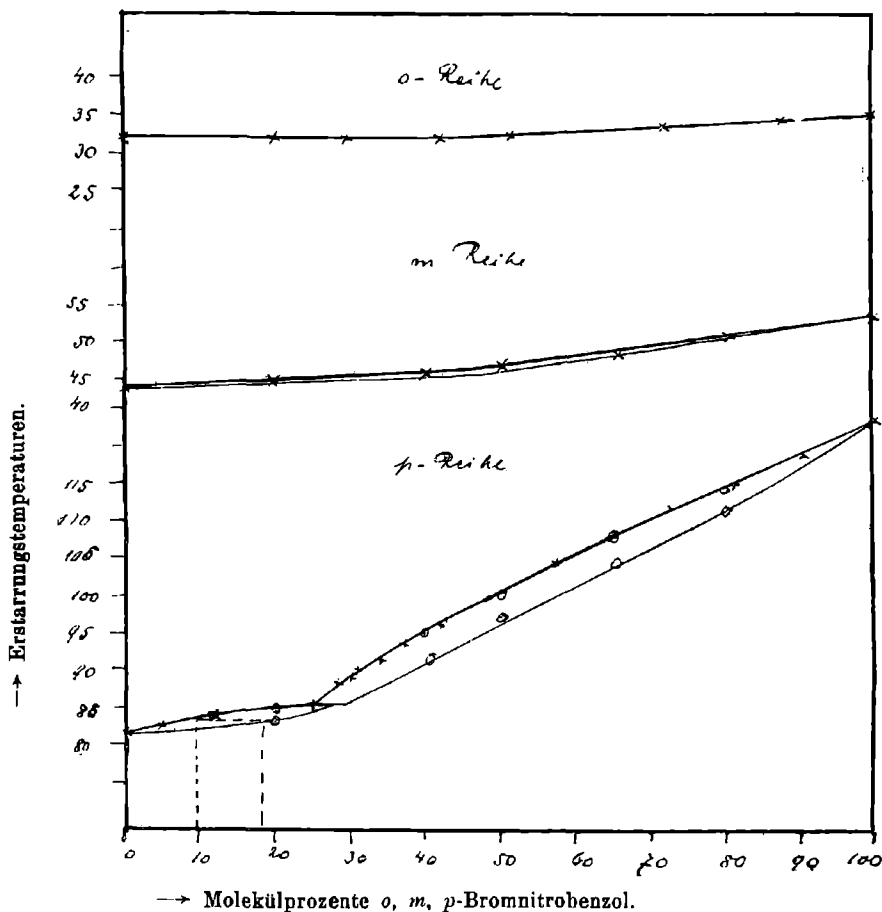
Tabelle 2.

Lösungsgleichgewicht zwischen *o*-Chlor- und *o*-Brombenzol.Menge *o*-Bromnitrobenzol: 6·553 g. Menge *o*-Chlornitrobenzol: 6·327 g.

Zusatz von <i>o</i> -Chlornitrobenzol	Gewichtsprozent <i>o</i> -Bromnitrobenzol	Molekülprozent <i>o</i> -Bromnitrobenzol	Erstarrungspunkt	Zusatz von <i>o</i> -Bromnitrobenzol	Gewichtsprozent <i>o</i> -Bromnitrobenzol	Molekülprozent <i>o</i> -Bromnitrobenzol	Erstarrungspunkt
0·000	100·0	100·0	34·2	0·000	0·0	0·0	32·0
0·678	90·6	89·3	33·5	0·373	5·6	4·4	31·9
1·989	76·7	71·9	32·8	0·850	11·8	9·5	31·8
3·376	66·0	60·2	32·2	1·648	20·7	16·9	31·8
4·544	59·0	52·9	32·0	2·465	28·0	23·3	31·8
6·606	52·1	45·9	32·0	3·616	36·4	30·8	31·8
7·085	48·0	41·9	32·0				
8·849	42·5	36·5	31·9				
11·477	36·3	30·8	31·8				

In Fig. 1 sind die Versuchsdaten graphisch dargestellt. Die Schmelzlinien, die stark ausgezogenen Kurven, stellen bekanntlich die Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur festflüssig, — die Temperatur, bei der sich die ersten Kristalle auszuscheiden beginnen, — von der Konzentration der beiden Stoffe im Schmelzfluß dar. Während bei

Fig. 1.

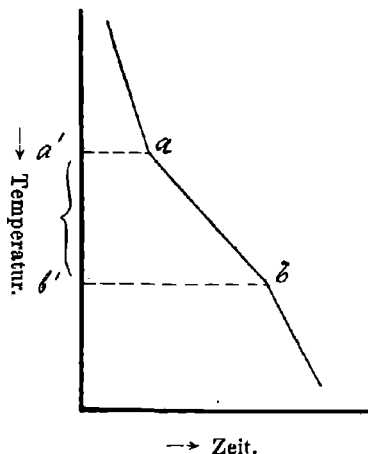


zwei Stoffen, die keine festen Lösungen miteinander eingehen, die Erstarrungspunkte der reinen Stoffe durch Zusatz des zweiten Stoffes dem Gesetz der Erstarrungspunkterniedrigung gemäß erniedrigt werden, beobachten wir; daß der Erstarrungspunkt von *p*-Chlornitrobenzol durch Zusatz von *p*-Bromnitrobenzol erhöht wird. Dasselbe ist auch bei den von Küster untersuchten Metaisomeren, wenn, auch in geringem Maße, der Fall.

Beim System *o*-Chlornitrobenzol-*o*-Bromnitrobenzol beobachten wir zwar Erniedrigung des Erstarrungspunktes von reinem Chlornitrobenzol durch Zusatz von *o*-Bromnitrobenzol, doch ist die diesbezügliche Erstarrungspunktdepression nur minimal.

Während bei zwei Stoffen, welche keine festen Lösungen miteinander bilden, die gesamte Schmelze erst unterhalb der eutektischen Temperatur, dem Schnittpunkt der Schmelzlinien der beiden Stoffe, unabhängig von der Konzentration der beiden Stoffe in der Schmelze vollends fest wird, beobachten wir bei isomorphen Mischkristalle liefernden Stoffen, daß die Punkte vollständiger Kristallisation eine Funktion der Zusammensetzung der Schmelze darstellen. Wir können also bei derartigen Systemen ebenso wie eine Gleichgewichtskurve festflüssig, auch solche der vollständigen Kristallisation entwerfen. In

Fig. 2.



der Fig. 1 sind letztere dünn ausgezogen. Das von beiden genannten Kurven begrenzte Konzentrations- und Temperaturintervall stellt das Gebiet des Gleichgewichtes der Kristalle mit flüssiger Schmelze dar.

Für bestimmte Zusammensetzung der Schmelze lassen sich beide Gleichgewichtspunkte, der festflüssigen und der vollständigen Kristallisation durch Aufnahme sogenannter Zeitabkühlungskurven festlegen. Köhlen wir eine solche Schmelze ab, so fällt die Temperatur derselben anfangs ziemlich rasch. Eine Verlangsamung der Temperaturabnahme erfolgt, sobald die Kristallisation beginnt. Sobald die Kristallisation beendet ist, erfolgt die Temperaturabnahme wieder rascher. Tragen wir unter Berücksichtigung von Korrekturen gegen Ende der Kristallisation, die durch den nicht ideal erfolgenden Verlauf der Abkühlung bedingt sind, die Temperaturen der Schmelze in ihrer Abhängigkeit von der Zeit in ein

Diagramm ein, erhalten wir nach oben Gesagtem Knickpunkte zu Beginn (*a*) und gegen Ende der Kristallisation (*b*). Das zwischen diesen beiden Punkten liegende Temperaturintervall stellt das Gebiet des Gleichgewichtes des festen und flüssigen Zustandes bei einer Schmelze bestimmter Zusammensetzung dar. Oberhalb *a* ist alles flüssig, unterhalb *b* alles fest.

Die Verbindungslinie der Punkte *a* für die verschiedenen zusammengesetzten Schmelzen gibt die Schmelzlinie, die Verbindungslinie der korrespondierenden Punkte *b* die Kurve der vollständigen Kristallisation. Die Anfangs- beziehungsweise Endpunkte der Kristallisation bei Mischungen verschiedener Konzentrationen sind in der Tabelle 3 eingetragen und zur Konstruktion der Kurven der vollständigen Kristallisation verwendet. Sie sind abgeleitet aus Zeitabkühlungskurven, die die Herrn F. Hofmeier und G. Dolch im hiesigen Institut aufgenommen hatten. Die Temperaturen des Endes der Kristallisation sind in üblicher Weise korrigiert¹⁾.

Tabelle 3.

Kristallisationsintervalle aus den Zeitabkühlungskurven verschiedener Mischungen der *m*-, beziehungsweise *p*-Chlor- und Bromnitrobenzole.

Zusammensetzung der Mischung	Anfangs- tempe- ratur	End- tempe- ratur	Anfangs- tempe- ratur	End- tempe- ratur	Anfangs- tempe- ratur	End- tempe- ratur
	der Kristallisation bei den Parastoffen		der Kristallisation bei den Metastoffen		der Kristallisation bei den Orthostoffen	
80 Mol.-Proz. Brom- nitrobenzol	114·0	111·0	50·5	49·5	33·2	33·0
65 Mol.-Proz. Brom- nitrobenzol	108·0	104·0	48·5	47·5	32·5	32·3
50 Mol.-Proz. Brom- nitrobenzol	100·0	97·0	47·0	46·3	32·0	32·0
40 Mol.-Proz. Brom- nitrobenzol	94·8	92·0	46·0	45·3	32·8	31·7
20 Mol.-Proz. Brom- nitrobenzol	84·3	83·0	45·0	44·5	31·8	31·8

Man sieht aus Fig. 1, daß das Kristallisationsintervall nur bei den Parakörpern ein gut ausgeprägtes ist, bei *m*-Körpern nur ca 1°, bei den *o*-Körpern aber nur wenige Zehntelgrade beträgt.

Aus der Kenntnis des Kristallisationsintervalles läßt sich nun im weiteren die Zusammensetzung der ersten aus den Schmelzen sich ausscheidenden Kristalle ableiten. Es läßt sich theoretisch zeigen²⁾, daß die sich aus den Schmelzen isomorphe Mischkristalle liefernden Stoffgemische ausscheidenden ersten Kristalle diejenige Zusammensetzung haben müssen, die der Ordinate des Schnittpunktes einer vom

¹⁾ Wegen allfälliger Korrekturen siehe Ruer, Metallographie, pag. 286, Voß Verlag, Hamburg, 1907.

²⁾ Vergl. Ruer, Metallographic.

Temperaturpunkt der Ausscheidung der ersten Kristalle aus zur Abszissenachse parallelen Geraden mit der Kurve der vollständigen Kristallisation entspricht. In Fig. 1 ist dies für eine Mischung von etwa 10 Mol.-Prozent *p*-Bromnitrobenzol und 90 Mol.-Prozent Chlornitrobenzol ersichtlich gemacht. Die zur Abszissenachse gestrichelt gezeichnete Parallele, die vom Punkte beginnenden Erstarrens ausgezogen ist, schneidet die Kurve vollständiger Kristallisation im Punkte der einer Zusammensetzung von 18 Mol.-Prozent *p*-Bromnitrobenzol entspricht. Eine Schmelze, die also 10 Mol.-Prozent Bromnitrobenzol enthält, scheidet, wie die Theorie verlangt, bromreiche Kristalle, und zwar solche, die also 18 Mol.-Prozent Bromnitrobenzol enthalten, aus. Ebenso ließe sich dies noch für eine Reihe von anderen Mischungen ableiten. Aus den geringen Kristallisationsintervallen bei den Systemen von *m*- und *o*-Körpern läßt sich aber ableiten, daß bei diesen Systemen die Kristallisation nahezu homogen erfolgen würde, das heißt, sich Kristalle aus den Schmelzen ausscheiden würden, die nahe die gleiche Zusammensetzung haben würden, wie sie die Schmelze hat, aus der sie sich ausscheiden. Streng ist dies natürlich nicht erfüllt, da ja die Kristallisation nicht homogen erfolgt, sondern ein Kristallisationsintervall zu beobachten ist. Bei den Metakörpern müssen die sich aus den Schmelzen ausscheidenden Kristalle immerhin noch bromnitrobenzoleicher sein, als der Zusammensetzung der Schmelze entspricht, da ja der Schmelzpunkt von reinem *m*-Chlornitrobenzol durch Zusatz von *m*-Bromnitrobenzol erhöht wird. Anders liegen die Verhältnisse bei den *o*-Körpern. Hier wird der Schmelzpunkt von reinem *o*-Chlornitrobenzol durch Zusatz von *o*-Bromnitrobenzol erniedrigt, wenn auch nur im geringen Maße. Demgemäß scheiden sich aus den Schmelzen der *o*-chlornitrobenzoleicherer Mischungen Kristalle aus, die theoretisch weniger Bromnitrobenzol enthalten müssen, als der Zusammensetzung der Schmelze, aus der sie sich ausscheiden, entspricht.

2. Kristallisationsversuche.

Um nun die aus früher Gesagtem erschlossene Zusammensetzung der ersten sich ausscheidenden Kristalle aus den chlornitrobenzoleicherer Schmelzen direkt zu ermitteln, habe ich Herrn Dr. E. Dittler veranlaßt, im hiesigen Institut die ersten aus einer 10% Chlornitrobenzol enthaltenden Schmelze sich ausscheidenden Kristalle einmal bei den Para-, dann bei den Meta- und *o*-Körpern zu analysieren. Die Gewinnung der ersten sich ausscheidenden Kristalle erfolgte mit dem von Bijlert¹⁾ angegebenen Kristallisationsapparat, der gestattet bei bestimmter Temperatur die Kristalle von der Mutterlauge nach Möglichkeit zu trennen. Eine bestimmte Menge der ausgeschiedenen Kristalle wurde zur Entfernung der organischen Substanz mit Kalk geglüht, dann Brom und Chlor mit Silbernitrat gefällt, das Gemisch der beiden Halogensilber gewogen, dann im Chlorstrom das Brom-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, 8, pag. 873 (1890).

silber in Chlorsilber übergeführt und die resultierende Gesamtmenge Chlorsilber wieder gewogen. Hieraus läßt sich dann leicht die Menge Chlor- und Bromsilber ermitteln und im weiteren, die in den Kristallen enthaltene Menge von Chlornitrobenzol und Bromnitrobenzol. Die nun folgende Tabelle 4 stellt die Versuchsergebnisse dar. Die beiden letzten Spalten dieser Tabelle geben die Zusammensetzung der aus einer 10 Mol.-Prozent Bromnitrobenzol enthaltenden Schmelze sich ausscheidenden ersten Kristalle an.

Tabelle 4.

Zusammensetzung der Schmelze	Menge der ausgeschiedenen Kristalle	Die ausgeschiedenen Kristalle ergaben				Die Kristalle enthielten daher	
		beim Fällen mit AgNO_3 $\text{AgCl} + \text{AgBr}$	Nach Überführung von AgBr in AgCl Gesamt- AgCl	daraus berechnet		$\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\text{Cl}$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2\text{Br}$
				AgCl	AgBr		
<i>m</i> -Bromnitrobenzol 10 Mol.- Prozent <i>m</i> -Chlornitrobenzol 90 Mol.- Prozent	0·4708	0·3185	0·3018	0·2489	0·0696	88·5	11·5
<i>o</i> -Bromnitrobenzol 10 Mol.- Prozent <i>o</i> -Chlornitrobenzol 90 Mol.- Prozent	0·5098	0·4723	0·4580	0·4132	0·0591	90·2	9·8
<i>p</i> -Bromnitrobenzol 10 Mol.- Prozent <i>p</i> -Chlornitrobenzol 90 Mol.- Prozent	0·5117	0·4242	0·4081	0·3351	0·0891	83·0	17·0

Man sieht, daß die aus der Schmelze der Parakörper sich ausscheidenden Kristalle am meisten Bromnitrobenzol, und zwar 17·0 Mol.-Prozent enthalten. Die Übereinstimmung mit dem früher aus dem Diagramm (Fig. 1) abgeleiteten Werte, der ca. 18 Mol.-Prozent angibt, ist eine recht gute. Auch die Kristalle, die sich aus den Schmelzen der Metakörper ausscheiden, enthalten etwas mehr Bromnitrobenzol (11·5), als der Zusammensetzung der Schmelze 10 Mol.-Prozent Bromnitrobenzol, aus der sie sich ausscheiden, entspricht.

Die Kristalle endlich, die sich aus der Schmelze der Orthokörper ausscheiden, haben nahe die Zusammensetzung, die die Schmelze hat, aus der sie sich ausscheiden (9·8 Mol.-Prozent Bromnitrobenzol gegenüber 10 Mol.-Prozent der Schmelze).

Wir sehen also in Übereinstimmung mit früher Gesagtem, daß *ceteris paribus*, *o*-Chlornitrobenzol die geringste Neigung zeigt, Bromnitrobenzol im festen Zustande zu lösen.

3. Über den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie in äquimolekularen Mischungen der untersuchten drei Systeme.

Es wäre, wie erwähnt, nicht ausgeschlossen gewesen, daß solche binäre Systeme, die im festen Zustande isomorphe Mischungen liefern, also Doppelmoleküle im Sinne der Küsterschen Ansicht, auch schon im flüssigen Zustande Assoziationserscheinungen zeigen würden, indem die erwähnten Doppelmoleküle der flüssigen Schmelze bereits zum Teil vorgebildet wären.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie binärer äquimolekularer Mischungen setzt sich additiv aus den Temperaturkoeffizienten der beiden Bestandteile zusammen. Es zeigt derselbe den normalen Wert $2 \cdot 1$ pro 10^0 , wenn die beiden Stoffe keine Assoziationserscheinung zeigen, also keine Doppelmoleküle oder Verbindung liefern. Zur Berechnung des Wertes der molekularen Oberflächenenergie $v^{2/3} \gamma$ muß als Molekularvolumen

$$\left(\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}} \right) v$$

das arithmetische Mittel der Molekularvolumina beider Komponenten eingesetzt werden. Abweichungen vom normalen Werte können, wie ich mit R. Ehrlich¹⁾ zeigte, dazu verwendet werden, nachzuweisen, ob und bis zu welchem Grade zwei Stoffe im flüssigen Zustande zu Verbindungen, beziehungsweise Doppelmolekülen zweier verschiedener Molekülarten zusammenzutreten, beziehungsweise fortbestehen.

Herr E. Philippi hat im hiesigen Institut die Aufgabe unternommen, den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie binärer äquimolekularer Mischungen der drei isomeren Chlornitrobenzole und der drei Bromnitrobenzole zu bestimmen.

Die Methode der Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie war im wesentlichen die von Röntgen und Schneider 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 Becherglase mit Wasser, das auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Der Radius der Kapillare wurde durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt.

Die folgende Tabelle 5 gibt die Versuchsdaten wieder. Die Bedeutung der einzelnen Zahlenwerte derselben ist aus den Kopfüberschriften ohne weiteres verständlich.

¹⁾ Monatsh. f. Chemie, 28, pag. 831. (1907).

Tabelle 5.

Untersuchte Stoffe	Temperatur t	Steighöhe h in Zentimetern	Dichte s	Radius der Kapillare r in Zentimetern	Oberflächenenergie $\frac{h r s}{2}$	Molekulare Ober- flächenenergie $\gamma \mu \nu^2 / s$	Temperatur- koeffizient der molekularen Ober- flächenenergie $\frac{d[\gamma \mu \nu^2 / s]}{dt}$		
							Δ gef.	Δ i. M.	Δ berr
<i>m</i> -Chlornitro- benzol	72.5	3.17	1.3222		37.97	919.30	1.76	1.85	—
	89.0	3.08	1.3046		36.45	890.30			
	72.5	3.18	1.3222		38.03	921.78			
	54.5	3.28	1.3412	0.0180	39.83	956.25			
	70.0	3.19	1.3248		38.20	923.66			
	87.5	3.08	1.3060		36.44	889.48			
	63.0	3.21	1.3322		38.68	931.60			
<i>m</i> -Bromnitro- benzol	51.0	2.78	1.6754		42.18	1030.0	1.98	2.07	—
	70.0	2.70	1.6412		40.11	992.4			
	88.0	2.62	1.6100	0.0180	38.22	957.8			
	68.0	2.71	1.6450		40.89	997.9			
	55.0	2.78	1.6690		41.96	1027.0			
Äquimolekulare Mischung von <i>m</i> -Chlornitro- benzol und <i>m</i> -Bromnitro- benzol	50.0	3.12	1.4950		42.18	1027.5	1.83	1.92	1.96
	70.5	3.02	1.4724		40.23	989.5			
	89.5	2.92	1.4512	0.0180	38.49	956.8			
	71.5	3.02	1.4714		40.25	991.1			
	54.0	3.13	1.4906		42.17	1029.3			
<i>o</i> -Chlornitro- benzol	50.0	3.30	1.3552		40.44	963.3	1.89	1.98	—
	70.0	3.19	1.3274		38.33	925.5			
	90.0	3.07	1.2990	0.0180	36.14	885.4			
	63.0	3.22	1.3372		38.08	936.5			
	45.0	3.33	1.3624		41.09	975.1			
<i>o</i> -Bromnitro- benzol	64.0	2.62	1.6592		39.39	967.5	1.79	1.83	—
	84.5	2.54	1.6330	0.0180	37.49	930.8			
	65.5	2.61	1.6570		39.21	936.9			
	47.0	2.70	1.6802		41.06	1000.2			

Untersuchte Stoffe	Temperatur t	Steighöhe h in Zentimetern	Dichte s	Radius der Kapillare r in Zentimetern	Oberflächenenergie $\frac{h r s}{2}$	Molekulare Oberflächenenergie $\gamma \mu v^{2/3}$	Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie $d \left[\frac{\gamma \mu v^{2/3}}{dt} \right] = \Delta$			
							Δ gef.	Δ i. M.	Δ berr.	
Äquimolekulare Mischung von <i>o</i> -Chlor- und <i>o</i> -Bromnitrobenzol	63·5	2·99	1·4971	0·0180	40·60	988·3	1·81	1·86	1·92	
	84·5	2·90	1·4722		38·61	950·3				
	59·5	3·01	1·5082		40·91	993·6				
	43·0	3·09	1·5211		42·56	1027·3				2·05
<i>p</i> -Chlornitrobenzol	102·0	2·90	1·3020	0·0180	34·20	836·5	1·81	1·90		
	124·0	2·79	1·2708		32·05	796·6				1·97
	143·0	2·68	1·2436		30·10	759·1				1·93
	122·0	2·80	1·2736		32·21	799·6				1·88
	100·0	2·92	1·3052		34·44	840·9				
<i>p</i> -Bromnitrobenzol	137·0	2·32	1·5658	0·0180	32·90	840·1	2·17	2·13	—	
	154·0	2·23	1·5502		31·25	803·2				2·16
	133·0	2·34	1·5692		33·29	848·6				2·06
	156·0	2·22	1·5482		31·15	801·3				
Äquimolekulare Mischung von <i>p</i> -Chlor- und <i>p</i> -Bromnitrobenzol	102·5	2·81	1·38—	0·0180	35·87	921·5	1·9	2·13	2·01	
	118·0	2·73	1·37—		34·60	893·1				2·0
	133·0	2·65	1·35—		33·09	862·7				2·1
	148·5	2·54	1·33—		31·32	830·0				

Wir sehen aus dem Wert Δ der Temperaturkoeffizienten der binären äquimolekularen Mischung, daß derselbe den normalen Wert aufweist und sich additiv aus den Temperaturkoeffizienten der einzelnen reinen Stoffe zusammensetzt.

Es liegen also Assoziationserscheinungen im flüssigen Zustande nicht vor.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. R. Ehrlich und Dr. E. Dittler, sowie den Herren cand. chem. F. Hofmeier, P. Dolch und E. Philippi für ihre werktätige Hilfe meinen herzlichsten Dank zu sagen.