

# Darf man aus negativen Dampfdruckkurven von Flüssigkeitsgemischen auf die Existenz von Molekularverbindungen schliessen?

Von

D. E. Tsakalotos.

(Eingegangen am 27. 11. 09.)

Experimentaluntersuchungen über die Dampfspannungskraft binärer Flüssigkeitsgemische sind von zahlreichen Forschern ausgeführt<sup>1)</sup>. Wie Ostwald<sup>2)</sup> und v. Zawidzki<sup>3)</sup> gezeigt haben, weisen die Dampfdruckkurven der flüssigen Gemische drei Grundtypen auf: 1. normale, d. h. solche, die von den Verbindungsgeraden der beiden Dampfdrucke der reinen Komponenten nur sehr wenig abweichen; 2. positive, die in ihrer ganzen Länge weit oberhalb jener Verbindungslinie verlaufen, und 3. negative, die unterhalb der Verbindungslinie liegen.

Konowalow<sup>4)</sup> nimmt an, dass bei Fall 2 und Fall 3 die beiden Komponenten bis zu einem Gleichgewicht zu einer Verbindung zusammentreten, da die Partialdrucke durch die Formeln:

$$p_1 = P_1x + K' P_1x(1-x)^2 + \dots$$

$$p_2 = P_2(1-x) + K'' P_2(1-x)^2 + \dots$$

gegeben sind, in welchen die Exponenten der Ausdrücke  $P_1x(1-x)^2$  und  $P_2(1-x)^2$ , die Ordnung der chemischen Wechselwirkungen angeben. Wroczynski<sup>5)</sup> dagegen zeigte, dass die obigen Gleichungen nur Näherungsausdrücke der bekannten Duhem-Margules'schen Gleichungen darstellen.

Zawidzki und vor kurzem Dolezalek<sup>6)</sup> nehmen an, dass bloss bei Fall 3 (negative Dampfdruckkurve) beide Komponenten zu einer Verbindung zusammentreten, dagegen bei Fall 2 die Gesamtzahl der

<sup>1)</sup> Zusammenstellung der ganzen Literatur (bis 1900) bei Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 197 (1900).

<sup>2)</sup> Lehrb. d. allgem. Chemie II, S. 617.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 199 (1900).

<sup>4)</sup> Journ. Chim. Phys. 5, 1 (1907).

<sup>5)</sup> Journ. Chim. Phys. 6, 500 (1908).

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 727 (1908).

Moleküle bei der Vermischung vermehrt wird, da die unvermischten Flüssigkeiten teilweise associiert sind, und der Associationsgrad bei der Vermischung abnimmt. Diese Überlegungen geben nicht nur ein qualitatives Bild der Beobachtungen, sondern erlauben auch, nach Dolezalek, die Dampfdruckwerte quantitativ zu berechnen, falls man für die Konstanten der Verbindung und der Association geeignete Zahlenwerte wählt.

In folgendem wird die Frage diskutiert, ob man aus negativen Dampfdruckkurven auf die Existenz einer Molekularverbindung zwischen den beiden Komponenten schliessen kann, und zwar bei Systemen, die nach der Zusammenstellung von Zawidzki eine solche Dampfdruckkurve aufweisen. Diese Systeme sind:

### 1. Wässerige Lösungen anorganischer Säuren.

Alle Systeme, deren Komponenten einerseits Wasser und andererseits eine anorganische Säure sind, weisen eine negative Dampfdruckkurve auf, wie man aus den Messungen Roscoes<sup>1)</sup> schliessen kann. Die Schmelzkurven, wie bekannt, zeigen ebenso, dass bei allen diesen Säuren in wässerigen Lösungen sich Hydrate bilden.

### 2. Pyridin und Fettsäuren.

Man kann a priori annehmen, dass sich Pyridin mit Fettsäuren chemisch verbindet. Die Kurven der innern Reibung<sup>2)</sup> zeigen auch ausgesprochene Maxima, aus welchen die Existenz einer solchen Verbindung sehr wahrscheinlich wird.

### 3. Aceton und Chloroform.

Eine sehr ausgesprochen negative Dampfdruckkurve zeigt das System Aceton—Chloroform<sup>3)</sup>. Um die Schmelzpunktkurve zu bestimmen, habe ich Versuche angestellt; ich unterliess es aber, diese Untersuchung auszuführen, weil es erforderlich ist, dass das Gleichgewicht fest—flüssig sich rasch einstellt, wenn man dem Versuch Zutrauen schenken soll, und dies ist nicht von den Mischungen von Chloroform—Aceton zu erwarten, da dieselben so stark viskos sind, dass sie schwer kristallisieren<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 116, 203 (1860); 121, 353 (1861) — und Dittmar, ebenda 112, 327 (1859).

<sup>2)</sup> Tsakalotos, Bull. soc. chim. [4] 3, 241 (1908).

<sup>3)</sup> Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 199 (1900).

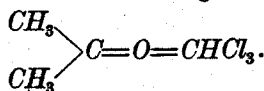
<sup>4)</sup> Dieser Fall ist schon früher bei mehreren binären Gemischen, deren Komponenten zu einer Molekularverbindung zusammentreten, bemerkt worden. Vgl. Kremann, Thermische Analyse, Stuttgart 1909, S. 35. — Tsakalotos, Bull. soc. chim. [4] 5, 400 (1909).

Die Kurve der innern Reibung<sup>1)</sup> ist positiv, und die Ausflusszeit erreicht den maximalen Wert bei der Konzentration 1 Mol Aceton + 1 Mol Chloroform.

	Ausflusszeit (in Sekunden)
Aceton	80
Aceton + Chloroform (1 Mol : 1 Mol)	84
Chloroform	72.5

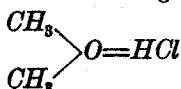
Für das Auftreten einer Verbindung zwischen Aceton und Chloroform spricht ferner die bedeutende Wärmeentwicklung, die beim Vermischen der beiden Körper stattfindet<sup>2)</sup>.

Eine solche Verbindung wäre ein Analogon der bekannten Friedel'schen Verbindung; es wäre eine Verbindung des vierwertigen Sauerstoffes:



#### 4. Methyläther und Chlorwasserstoff

Bei dem Gemische Methyläther und Chlorwasserstoff wurde von Friedel<sup>3)</sup> die Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung:



ganz unzweideutig festgestellt.

#### 5. Methylalkohol und Äthyljodid.

Wanklyn<sup>4)</sup> fand, dass die Dampfdruckkurve dieses Systems negativ ist. Die Bestimmung der Schmelzkurve bietet grosse Schwierigkeiten wegen der grossen Neigung der Alkohole zur Überschmelzung. Für die innere Reibung bei 20° habe ich folgende numerische Werte bekommen:

Methylalkohol in 100 Gewichtsteilen	Ausfluss- zeit	$d_4^{20}$	$\eta \frac{dyn}{qcm}$
0	13.4	1.934	0.006461
26.8	18.8	1.348	0.006320
68.7	25.2	0.9656	0.006068
100	30.2	0.7932	0.005972

Aus diesen Messungen geht hervor, dass die beobachteten Werte sehr wenig unterhalb des nach der Mischungsregel berechneten liegen, d. h. das System besitzt eine ganz normale Reibungskurve. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass keine chemischen Wirkungen zwischen

<sup>1)</sup> Tsakalotos, Bull. soc. chim. [4] 3, 239 (1908).

<sup>2)</sup> Beim Vermischen gleicher Volumina Aceton und Chloroform erhält man eine Temperatursteigerung von etwa 10° (Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 231 (1908).

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. 24, 160 (1875). <sup>4)</sup> Proceed. Roy. Soc. 12, 534 (1863).

den beiden Komponenten stattfinden. Die Mischungswärme ist negativ — beim Vermischen gleicher Volumina Methylalkohol und Äthyljodid erhält man eine Temperaturerniedrigung von etwa  $5^{\circ}$  — was auch für die obige Annahme spricht.

### 6. Ameisensäure und Wasser.

Aus den Messungen von Konowalow<sup>1)</sup> und Roscoe<sup>2)</sup> geht hervor, dass die Dampfdruckkurve negativ ist und ein Minimum bei der Konzentration  $4\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  auftritt. Kremann<sup>3)</sup> untersuchte die Schmelzkurve dieses binären Gemisches. Dieselbe zeigt den bei zwei nicht zu einer Verbindung zusammentretenden Stoffen normalen Verlauf, indem sie aus zwei unter einem endlichen Winkel sich schneidenden Ästen besteht. Die Schmelzpunkte der Mischungen von Ameisensäure und Wasser zeigen daher, dass kein Hydrat der Ameisensäure in fester Form existenzfähig ist.

Es wäre möglich, anzunehmen, dass Ameisensäure und Wasser in eine sehr lockere Verbindung zusammentreten, und diese Verbindung wäre bloss in flüssiger Phase existenzfähig. Die Messungen der Reibungskoeffizienten haben gezeigt<sup>4)</sup>, dass die innere Reibung der Mischungen Werte besitzt, die wenig unterhalb der nach der Mischungsregel berechneten liegen. Ebenso zeigt die Dichte einer sehr geringe Abweichung gegen die nach der Mischungsregel berechnete.

Alle diese Messungen zeigen, dass die Existenz eine Verbindung zwischen Ameisensäure und Wasser auszuschliessen ist<sup>5)</sup>.

### Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass eine negative Totaldampfdruckkurve nicht immer mit der Existenz einer Molekularverbindung zwischen den beiden Komponenten eines binären Gemisches verbunden ist. Es gibt einige binäre Gemische und besonders das Gemisch Ameisensäure—Wasser, bei welchem Minima der Dampfdrucke vorkommen, und doch scheint bei diesen Gemischen die Existenz einer Verbindung zwischen den beiden Komponenten ausgeschlossen zu sein.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 14, 34 (1881).

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 125, 319 (1862).

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. W. Akad. d. Wiss. 116, 795 (1907).

<sup>4)</sup> Tsakalotos, Compt. rend. 146, 1146 (1908).

<sup>5)</sup> Es ist merkwürdig, dass bei den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die Existenz eines definierten Hydrates der Ameisensäure von der Zusammensetzung  $4\text{CH}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  angenommen ist. Vgl. Richters, Organische Chemie, Bonn 1909, S. 266.