

Jüngst hat van Laar¹ versucht, eine strengere Ableitung für die Bestimmung des Dissoziationsgrades von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen unter Anwendung des thermodynamischen Potentials zu geben.

Zweck der vorliegenden Zeilen ist es nun zu zeigen, inwieweit die nach der van Laar'schen Formel gewonnenen Resultate mit den nach meiner Methode erhaltenen übereinstimmen.

Van Laar leitet die allgemeine Formel für den Verlauf der Schmelzkurve im Falle des Eintretens von Dissoziation im Schmelzfluß ab, zu:

$$-\log \frac{1+\alpha_0(1-x)(1-x)}{1-\alpha_0(1+x)(1-x)} = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right).$$

Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad α der betreffenden Verbindung ermitteln zu können, nimmt van Laar gleichfalls Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von $x (=0 \cdot 1)$ gültiges Näherungsverfahren ein.

Es führt zur Formel:

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4\alpha_0},$$

welche nun gestattet, α_0 den Dissoziationsgrad nach:

$$\alpha_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4 \cdot (T_0 - T)}$$

zu berechnen. T_0 bedeutet den Schmelzpunkt der reinen unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung. T_0 ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad α entsprechend niedriger, als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde. T ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, z. B. Phenol-Anilin und einer Einzelkomponente z. B. Anilin, deren Konzentration x ist.

¹ Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam, p. 711 bis 726, 1906.