

Spalte 7 der ersten Tabelle. Bei Abkühlung auf 17·7 ist $Q_0 = 7110$, bei Abkühlung auf 18·9 ist er $Q_0 = 6740$.

Extrapoliert man geradlinig aus den von mir und Hofmann mitgeteilten Werten die bei Abkühlung auf genannte Temperaturen noch restierenden Werte, so ergibt sich, daß bei Abkühlung auf 18·9 noch 2·07 cal, bei Abkühlung auf 17·7 noch 1·75 cal pro 1 g Substanz abgegeben werden müßten; pro 1 Mol. sind dann die Zunahmen 667, beziehungsweise 550 cal. Die Schmelzwärmen der direkten Bestimmung sind dann 7407, beziehungsweise 7660 cal, was mit den Maximalwerten der Spalte 6 besser im Einklang steht.

Bei der direkten Bestimmung der Schmelzwärme der Verbindung Phenol-Pikrinsäure erfolgt die Abkühlung auf eine solche Temperatur, bei der ein Dissoziationsgleichgewicht nicht mehr besteht. Der Wert von Q_0 , der aus der direkten Bestimmung folgt, ist größer als der aus dem Zusatz inerter Stoffe gefolgerte Wert.

Ist nun der Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung nach der van Laar'schen Formel zu ermitteln, wird es sich nach Dargelegtem empfehlen, für Q_0 die größten Werte, die gefunden wurden, zu verwenden.

Übrigens sei bemerkt, daß die Unterschiede der Werte von Q_0 , die zwischen den direkt ermittelten Werten und den durch Zusatz geringer Mengen inerter Stoffe erhaltenen, für die praktische Bestimmung von α_0 nur wenig ausmachen.¹

Nachfolgende Tabellen geben die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Verbindungen Phenol-Anilin und Phenol-Pikrinsäure der Reihe nach wieder.

Man sieht also, daß der Dissoziationsgrad von im Schmelzen dissoziierenden Stoffen nach der van Laar'schen Formel berechnet, einen bedeutend höheren, ungefähr doppelt so großen Wert hat, als sich nach der graphischen Methode ergibt. Beide Methoden setzen die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes auch für konzentrierte Systeme, die graphische Methode außerdem die Gültigkeit der vant' Hoff'schen Formel der Erstarrungs-

¹ Wie aus Gegenüberstellung der Werte von α_0 in den Spalten 5 und 6 ersichtlich ist.