

Über die Energieänderungen binärer Systeme.

II. Mitteilung:

Die Volumänderungen und Wärmeerscheinungen bei Bildung binärer Gemische

von

R. Kremann, Rudolf Meingast und Franz Gugl.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

Die Reihe von Abhandlungen über den im Titel genannten Gegenstand wurde veranlaßt durch die Versuchsergebnisse der Arbeit des einen von uns mit R. Ehrlich,¹ betitelt: »Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Krystallwasserhydraten im flüssigen Zustande.«

Es hatte sich bei dieser Arbeit darum gehandelt, einmal in Systemen, in denen chemische Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen nachgewiesen waren (etwa durch Aufnahme der Schmelzkurven), deren Fortexistenz, beziehungsweise die Abhängigkeit deren Dissoziation von der Temperatur in der flüssigen Schmelze festzustellen und die Eigenschaftskurven bei solchen Systemen (Anilin—Phenol; Anilin—*m*-Kresol; $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) zu vergleichen mit den Eigenschaftskurven von Systemen, in denen die Annahme des Auftretens von Verbindungen unwahrscheinlich ist (Anilin—Nitrobenzol). Die

¹ Sitzungsber. der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 116. Bd., Abt. II b, 25. April 1907.

Versuchsergebnisse über das Verhalten der konzentrierten Lösungen, um die es sich bei solchen Gemischen zweier Stoffe ja handelt, hatten uns zu dem folgenden Schlusse geführt: »Jedenfalls müssen wir dann auch zweierlei Arten von Affinität annehmen; solche, die Bildung der Verbindung bewirken, und solche, die in ihrer Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff Grund des Lösungsvorganges als solchem sind.« Diese damals ausgesprochene Ansicht deckt sich mit der Annahme »homöopolarer und heteropolarer« Verwandtschaftskräfte, eine Bezeichnung, wie sie von Abegg, dem Meister der treffenden Kennwörter einmal gebraucht wurde und zum erstenmal in der Literatur in dem Buche von E. Bruni »Feste Lösungen und Isomorphismus« auftaucht.

Diese Unterscheidung fußt auf der Tatsache, daß sich zwei Stoffe um so leichter und um so fester verbinden, je verschiedenartiger sie sind; sich dagegen um so besser lösen, je ähnlicher sie sind. Daß hiermit zwischen beiden Arten der Affinität und chemischen Bindung wohl keine schroffe Trennung, sondern ein allmähliche Abstufung vorhanden sein wird, betont schon Bruni l. c.

Die intensivere Beschäftigung mit Arbeiten auf anderen Gebieten hat ein langsames Fortschreiten in der Verfolgung der oben erwähnten Fragen verursacht, so daß die Veröffentlichung der einschlägigen Versuchsergebnisse bis auf die ganz kurze erste Mitteilung über diesen Gegenstand,¹ welche die Verfolgung des Zerfalles der Verbindung Phenol—Anilin in der Schmelze mit steigender Temperatur zum Gegenstand hatte, bis zum jetzigen Zeitpunkt verschoben werden mußte.

Wir werden nun in einer Reihe von Mitteilungen über die einschlägigen Versuche berichten. Bevor wir an die Mitteilung des experimentellen Materials gehen, möchten wir jedoch, da wir das von uns behandelte Thema auf eine breitere Grundlage aufbauen, einige einleitende Worte programmatisch-theoretischer Natur voraussenden.

¹ Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 119. Bd., Abt. II b (1910).

Theoretische Einleitung.

Die Aufgabe, die sich uns in Verfolgung der Fortexistenz von Verbindungen im flüssigen Zustande entgegenstellte, war die Untersuchung des Verhaltens der Mischungen je zweier Stoffe über das gesamte Mischungsgebiet von 100 Teilen des Stoffes *A* bis zu 100 Teilen des Stoffes *B*, also der binären Systeme im flüssigen Zustande, die bis auf die Gebiete in der Nähe der reinen Komponenten im mittleren Teile mit konzentrierten Lösungen zweier Stoffe identisch sind. Wenn wir

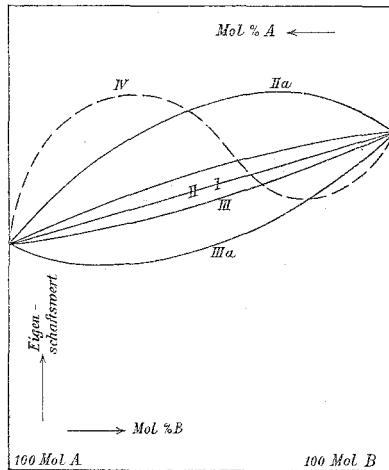


Fig. 1.

Änderungen verschiedener physikalischen Eigenschaften solcher konzentrierten Lösungen über das gesamte Konzentrationsbereich, also von 100 Mol % der einen (*A*) bis zu 100 Mol % der anderen Komponente (*B*) studieren, so kann im einfachsten Falle die Eigenschaft der Mischungen aus denen der Komponenten sich mit größerer oder geringerer Annäherung additiv zusammensetzen. Trägt man die Werte der betreffenden Eigenschaften der einzelnen Komponenten als Grenzordinaten zu je 100 Mol derselben in einem Koordinatensystem auf, so läßt sich in diesem Falle die Eigenschaftsänderung durch eine die den beiden Eigenschaftswerten der reinen Komponente entsprechenden Punkte verbindende Gerade darstellen (Siehe Fig. 1,

Kurve I, additives Verhalten). Es kann auch der Fall sein, daß im gesamten Konzentrationsgebiet die Eigenschaftswerte der Mischungen größer sind, als der Mischungsregel entspricht (Fig. 1, Kurve II), in welchem Falle es auch zur Ausbildung eines Maximums (Fig. 1, Kurve II *a*) kommen kann.

In solchen Fällen spricht man von einer »positiven« Eigenschaftskurve (positive Dampfdruck-Viskositäts-Brechungs-Wärmetönungs-Dichtekurve usw.).

Die Abweichung vom additiven Verhalten kann sich aber auch dahin bemerkbar machen, daß die Eigenschaftswerte der betreffenden Mischungen kleiner sind, als sich aus der Mischungsregel berechnen läßt (Fig. 1, Kurve III), in welchem Falle es auch zur Ausbildung eines Minimums kommen kann. In letzterem Falle sprechen wir auch von einer negativen Kurve der betreffenden Eigenschaften. Schließlich sind noch positiv-negative (IV *a*) und negativ-positive (IV *b*) Eigenschaftskurven denkbar.

Es fragt sich nun, ob und in welcher Weise diese verschiedenen Typen von Eigenschaftskurven zur Deutung des gegenseitigen Verhaltens der beiden Stoffe in den konzentrierten Lösungen herangezogen werden können.

Zur weiteren Behandlung dieser Frage müssen wir uns nun über die verschiedenen Möglichkeiten des Molekularzustandes der beiden Komponenten in der konzentrierten Lösung Rechenschaft geben.

Von vornherein wollen wir nur bemerken, daß wir als Komponenten binärer Systeme nur Nichtelektrolyte ins Auge faßten. Wir halten es nämlich für richtiger, zum Studium konzentrierter Lösungen zuerst die einfachen Fälle heranzuziehen und allmählich zu komplizierteren überzugehen. Denn bei Verwendung von Elektrolyten als einer und Wasser als der zweiten Komponente macht sich als komplizierender Faktor die elektrolytische Dissoziation bemerkbar.

Wenn wir also die binären Mischungen je zweier Nichtelektrolyte im flüssigen Zustande betrachten, so können wir in bezug auf die Einzelkomponenten zunächst folgende zwei Hauptfälle unterscheiden:

A. Die beiden Komponenten verhalten sich als solche normal, d. h. sie zeigen in der Lösung das Molekulargewicht, das sich aus der Dampfdichte ergibt; sie sind nicht assoziiert.

B. Eine oder beide Komponenten zeigen im flüssigen Zustand ein verschiedenes Molekulargewicht gegenüber ihrem Verhalten in dampfförmigem Zustand.

Welcher der beiden Fälle vorliegt, läßt sich am bequemsten durch Anwendung des Eötvös'schen Gesetzes prüfen. Dasselbe besagt, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung bei sich normal verhaltenden Stoffen den Wert $2 \cdot 27$, nach Ramsay und Shields $2 \cdot 12$ besitzt, d. h. es ist

$$\frac{d(\gamma v^{2/3})}{dt_{=10^\circ}} = K = 2 \cdot 12, \text{ beziehungsweise } 2 \cdot 27,$$

wo γ die Oberflächenspannung, v das Molekularvolumen und t die Temperatur bedeuten; ist $K < 2 \cdot 12$, so liegt Assoziation vor, deren Grad man aus der Abweichung vom Normalwert $2 \cdot 12$ leicht ermitteln kann. Zu den normalen Stoffen, bei denen also $K = 2 \cdot 12$ ist, gehören z. B. nach den bisherigen Literaturangaben Benzol, Toluol, Anilin, Nitrobenzol und die Ester.

Anormale, auf Assoziation deutende Werte von K liefern beispielsweise die Alkohole ($1 \cdot 0$ bis $1 \cdot 06$), die organischen Säuren ($0 \cdot 8$ bis $1 \cdot 6$) und Wasser ($0 \cdot 9$ bis $1 \cdot 2$).

In den binären Mischungen zweier Flüssigkeiten können im Fall A

a) im gesamten Konzentrationsgebiet die beiden Komponenten sich im unveränderten Molekularzustand befinden (normale oder ideale Lösungen);

b) Assoziation jeder der Komponenten für sich oder

c) Assoziation von Molekülen beider Komponenten untereinander erfolgen.

In diesem letzteren Falle handelt es sich dann um Bildungen von Verbindungen in stöchiometrischen Verhältnissen, die gegebenenfalls unter gewissen äußeren Bedingungen sich in festem Zustand abscheiden können (Auftreten von Maxima-, beziehungsweise Umwandlungspunkten in den Schmelzdiagrammen beider Stoffe).

Im Falle *B* wird

a) im einfachsten Falle die Assoziation der einen, beziehungsweise beider Komponenten bei der Mischung nach dem Massenwirkungsgesetz abnehmen, also ein Zerfall der assoziierten Moleküle in einfache erfolgen;

b) kann aber auch eine weitergehende Assoziation der assoziierten Komponenten erfolgen, beziehungsweise eine Substitution von Polymolekülen der einzelnen Komponente in gemischte Polymoleküle nach Art des Falles *A b*.

In weiterer Verfolgung der uns gestellten Aufgabe haben wir zunächst unser Augenmerk darauf gerichtet, solche Paare von Stoffen aufzufinden, die sich normal verhalten, d. h. die beim Mischen ihren Molekularzustand nicht ändern, und für diese Systeme den Typus der verschiedenen Eigenschaftskurven festzulegen.

Ferner wird es dann von Interesse sein, bei Systemen, bei denen Abweichungen von diesen Idealtypen eintreten, deren Vorzeichen mit Veränderungen im Molekularzustande der beiden Komponenten, Zerfall assoziierter Moleküle, beziehungsweise Bildung von Verbindungen in Übereinstimmung zu bringen.

Als die erste prinzipielle Frage erhebt sich hier die folgende: Von welchen Systemen können wir voraussetzen, daß sie sich normal verhalten und welche sind die primären, einwandfreien Kriterien für ein normales Verhalten?

Die Energieänderungen beim Mischen zweier Flüssigkeiten können einwandfrei durch die eintretenden Volumänderungen und die Wärmemengen, die beim Mischungsvorgang aufgenommen oder abgegeben werden, gemessen werden. Es fragt sich nun, wie groß beide sind, wenn die Bildung idealer Lösungen eintritt.

Es ist ziemlich allgemein, auch seitens hervorragender Forscher, die Meinung verbreitet, daß in diesem Falle der Mischungsvorgang mit keinerlei Energieänderung verbunden sei. Wir verweisen hier z. B. auf die hervorragende Abhandlung von Abegg.¹

¹ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 39, p. 331 bis 380.

Der prinzipielle Fehler, der bei diesen Überlegungen gemacht wird, ist der, daß man das Boyle'sche Gasgesetz $PV = RT$ ohne weiteres überträgt auf die Mischung zweier Flüssigkeiten, anstatt die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

anzuwenden.¹

In derselben ist bei binären Gemischen a gegeben durch

$$a = (1-x)^2 a_1 + 2x(1-x) a_{12} + x^2 a_2$$

und b durch

$$b = (1-x)b_1 + xb_2,$$

wenn wir unter x die Konzentration einer, unter $(1-x)$ die der zweiten Komponente verstehen.

Es ist dabei ohne weiteres klar, daß die gegenseitige Beeinflussung der van der Waals'schen Konstanten eine Energieänderung indizieren wird, daß also auch normale Flüssigkeiten, wenn sie gegenseitig keine Änderung ihres Molekularzustandes erleiden, im allgemeinen eine Wärmestörung und eine Volumänderung bei der Mischung im allgemeinen zeigen müssen.

Bezeichnen wir ganz allgemein mit $+dV$ Dilatation, mit $-dV$ eine Kontraktion, mit $+dE$ eine Wärmeabsorption und mit $-dE$ eine Wärmeabgabe beim Mischungsvorgang, so erhebt sich die Frage, welche Werte und welches Vorzeichen werden dV und dE zukommen unter der Voraussetzung, daß sich beide Komponenten normal verhalten im Sinne obiger Ausführungen. Falls solche Systeme aufgefunden sind, werden wir für eine Reihe von Eigenschaftskurven sagen können, wie deren Verlauf im Falle normalen Verhaltens der Komponenten ist, und deren Abweichen vom Standardtypus dann erst mit Sicherheit auf das Auftreten von Assoziation zu oder Dissoziation von komplexen Molekülen zurückführen können, indem schon aus Gesagtem hervorgeht, daß additives Verhalten irgend-

¹ Vgl. van Laar, Sechs Vorträge über die thermodynamischen Potentiale. Verlag Vieweg, Braunschweig 1906, p. 82.

einer Eigenschaft zweier Stoffe nicht implicite normales Verhalten derselben indiziert.

Was nun die Wärmeerscheinungen bei Bildung binärer Mischungen anlangt, so lassen sich dieselben, normales Verhalten der Komponenten in der Mischung vorausgesetzt, auf Grund von Ableitungen von J. J. van Laar berechnen, die teils veröffentlicht sind,¹ teils im unveröffentlichten Zustande von genanntem Autor in liebenswürdiger Weise dem einen von uns behufs Benützung zur Verfügung gestellt worden sind. Für die innere Energie des Gemisches zweier Komponenten gilt nach van Laar

$$E = E_0 + (K + E_{n_1} R) T - \frac{a}{b}.$$

Hier ist

$$E_0 = n_1 (E_1)_0 + n_2 (E_2)_0$$

und

$$K = n_1 K_1 + n_2 K_2$$

die Wärmekapazität bei konstantem Volumen $V = \infty$. a und b sind die van der Waals'schen Konstanten, n_1 und n_2 die Molekülzahlen der Komponenten, $(E_1)_0$ und $(E_2)_0$ sind die sogenannten Energiekonstanten der beiden Komponenten, d. h. die Energie beim absoluten Nullpunkt $T = 0$.

Die Energie der Komponenten vor der Mischung ist:

$$\left. \begin{aligned} n_1 E_1 &= n_1 (E_1)_0 + n_1 (K_1 + R) \cdot T - n_1 \frac{a_1}{b_1} \\ n_2 E_2 &= n_2 (E_2)_0 + n_2 (K_2 + R) \cdot T - n_2 \frac{a_2}{b_2} \end{aligned} \right\}$$

Die absorbierte Wärme bei der Mischung ist:

$$\Delta E = E - (n_1 E_1 + n_2 E_2) = -\frac{a}{b} + n_1 \frac{a_1}{b_1} + n_2 \frac{a_2}{b_2}.$$

¹ Zeitschr. f. phys. Chemie, 63, 219.

Dieser Ausdruck läßt sich nach van Laar² umformen in:

$$\Delta E = \frac{n_1 n_2}{b} b_1 \cdot b_2 \cdot \left(\frac{a_1}{b_1^2} - \frac{2 a_{12}}{b_1 b_2} + \frac{a_2}{b_2^2} \right). \quad \dots 1)$$

Nach der sogenannten Bertheloth'schen Beziehung kann man bei normalen Komponenten mit großer Annäherung

$$a_{12} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$$

setzen. 1) geht also über in:

$$\Delta E = \frac{n_1 n_2}{b} \cdot \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1 \cdot b_2} \quad \dots 2)$$

Es muß also immer ΔE positiv sein, d. h. bei normalen Komponenten wird bei der Mischung immer Wärme absorbiert. Nur wenn

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \quad \text{oder} \quad \frac{a_1}{b_1^2} = \frac{a_2}{b_2^2}$$

ist, was der Fall ist, wenn die kritischen Drucke der beiden Komponenten gleich sind,² ist

$$\Delta E = 0.$$

Van Laar bezeichnet solche Lösungen als ideale Lösungen. Wir kommen also zum Resultat:

I. Wenn beim Mischen zweier Stoffe Wärmeentwicklung auftritt, ist normales Verhalten der Komponenten ausgeschlossen.

II. Beim Auftreten von Wärmeabsorption kann, aber muß nicht normales Verhalten der Komponenten vorliegen.

¹ Vgl. van Laar, l. c., p. 227.

² Aus der van der Waals'schen Gleichung ergibt sich:

$$p_c = \frac{a}{27 b^2},$$

woraus die Gleichheit resultiert.

Normales Verhalten wird dann vorliegen, wenn der beobachtete Wert von ΔE mit dem nach der Gleichung 2 berechneten Wert übereinstimmt; zu dieser Berechnung ist jedoch die Kenntnis des Wertes von b für die Mischung nötig.

Für normales Verhalten der Komponenten bei bestimmter Wärmeabsorption ist jedoch eine weitere Bedingung, daß die Volumänderung beim Mischungsvorgang den theoretisch geforderten Wert, beziehungsweise das theoretisch geforderte Vorzeichen habe.

III. Mit ziemlicher Sicherheit aber werden wir normales Verhalten der Komponenten ansprechen können, wenn bei gleichen kritischen Drucken der Komponenten die Wärmetönung Null ist.

Viel schwieriger ist die Diskussion über die Vorzeichen von ΔV und deren Auswertung. Wie früher ist

$$dV = v - (n_1 v_1 + n_2 v_2) \quad \dots 1)$$

Auch hier hat J. J. van Laar, der Pionier auf dem Gebiete der korrekten Behandlung der konzentrierten Lösungen, die diesbezügliche Berechnung durchgeführt und uns seine bisher unveröffentlichten Resultate in freundlicher Weise mitgeteilt. Die Ableitung ist so kompendiös, daß an dieser Stelle nur die Endgleichung der Überlegung des genannten Forschers einerseits aus diesem Grunde, andererseits, um einer Veröffentlichung seitens Herrn van Laar's nicht vorzugreifen, mitgeteilt werden soll.

Unter Anwendung der Zustandsgleichung und unter Vernachlässigung des äußeren Druckes bei Flüssigkeiten neben $\frac{a}{v^2}$ oder $\frac{a}{b^2}$ ergibt sich:

$$\Delta V = RT \left[\frac{((1-x)b_1 + x b_2)^2}{((1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2})^2} - \left((1-x)\frac{b_1^2}{a_1} + x\frac{b_2^2}{a_2} \right) \right] \dots 2)$$

Schon aus dieser Gleichung sieht man, daß ΔV Null wird bei

$$x = 0 \quad \text{oder} \quad x = 1$$

und auch Null wird, wenn wiederum

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$$

ist, d. h. wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind. Bei Verschiedenheit der kritischen Drucke, wo also nicht

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}, \text{ beziehungsweise } b_2 \sqrt{a_1} = b_1 \sqrt{a_2}$$

ist, läßt sich ableiten:

$$\Delta V = \frac{2RT}{a} x(1-x)(b_1 - b_2 + \delta) \left(1 - \frac{b_2 \sqrt{a_1}}{b_1 \sqrt{a_2}} \right) \dots 3)$$

wo $\delta = 0$ wird, wenn $b_1 \sqrt{a_1} = b_2 \sqrt{a_2}$ wird, in welchem Falle nach obigem ja auch $dV = 0$ wird. Aus der bekannten Beziehung:

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

erhalten wir schließlich, wenn wir für $b_1 - b_2 + \delta$ schreiben, $v_1 - v_2$, ferner für $p_{c_1} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_1}{b_1^2}$ und $p_{c_2} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_2}{b_2^2}$ setzen,

$$\Delta V = \frac{16}{27} \frac{T}{T_c} x(1-x)(v_1 - v_2) \left(1 - \sqrt{\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}} \right) \dots 4)$$

Diese Beziehung gestattet nur unter Kenntnis der kritischen Drucke der Komponenten und der Molekularkolumina der Komponenten das Vorzeichen und wenn die kritische Temperatur der Mischung bekannt ist, auch den Wert der Volumänderung zu berechnen. Es soll natürlich an dieser Stelle bemerkt werden, daß diese Ableitungen nur zu Recht bestehen, wenn die Temperatur der Mischung genügend weit von der kritischen Temperatur der Mischung T_c entfernt ist, denn sonst darf in der Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \Sigma_n RT$$

p nicht gegen $\frac{a}{v^2}$ vernachlässigt werden.

Auf die Bestimmung des Vorzeichens von ΔV unter dieser Voraussetzung kommen wir zu sprechen gelegentlich der Diskussion unserer experimentellen Bestimmung der Molekularvolumina der von uns untersuchten binären Systeme, welche der Gegenstand dieser Mitteilung sind. Es genüge hier nur der Hinweis, daß auch die Volumänderung bei der Mischung sich normal verhaltender Komponenten nur dann Null werden muß, wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind.

Nachdem wir nunmehr den Plan und die theoretische Grundlage der beabsichtigten Versuche dargelegt haben, erübrigt es noch, zurückzukommen auf die Wahl der zu verwendenden binären Systeme.

I. Wahl der binären Systeme.

Wir hatten bei der Wahl der zu untersuchenden Systeme drei Hauptklassen im Auge:

I. Solche Systeme, von deren Komponenten es bekannt oder zu vermuten war, daß sie sich im flüssigen Zustande normal verhalten (auf Grund der früher erwähnten Eötvös'schen Regel). Unter diesen waren im besonderen einzelne, bei denen die kritischen Drucke der Komponenten gleich oder wenigstens annähernd gleich waren.¹ Es gehören hierzu:

a) Binäre Systeme je zweier Ester, und zwar:

1. Äthylacetat—Methylacetat.
2. » —Trichloräthylacetat.
3. » —Äthylsuccinat.
4. » —Benzoesäureäthylester.
5. » —Amylformiat.
6. » —Isoamyläther.
20. » —*n*-Amylacetat.
26. Propylacetat—Amylformiat.*

¹ Diese Systeme sind in der Zusammenstellung mit * bezeichnet.

b) Binäre Systeme je zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe, und zwar:

- 18. Benzol—Toluol.
- 19. » —*m*-Xylol.
- 27. *o*-Xylol—*m*-Xylol.*
- 28. *m*-Xylol—*p*-Xylol.*
- 29. *p*-Xylol—*o*-Xylol.*

c) Systeme, aus Nitrobenzol einerseits, Aminen andererseits bestehend:

- 9. Nitrobenzol—Dimethylanilin.
- 10. » —Diäthylanilin.
- 16. » —Monoäthylanilin.
- 17. » —Monomethylanilin.

d) Die Systeme

- 13. *m*-Xylol—Dimethylanilin.*
- 30. Chlorbenzol—Brombenzol.

II. Systeme, bei denen je eine Komponente assoziiert, die andere normal ist:

- 21. *m*-Kresol—Benzol.
- 22. » —Toluol.
- 7. Nitrobenzol—Anilin.¹
- 8. » —*o*-Toluidin.¹

III. Systeme je zweier assoziierter Stoffe:

- 15. Propylalkohol—Anilin.
- 23. Methylalkohol—Propylalkohol.
- 12. Essigsäure—Ameisensäure.
- 14. » —Isobuttersäure.

¹ Entgegen den Angaben in der Literatur hatten wir nämlich gefunden, daß Anilin und Toluidin nicht normal sich verhalten, sondern assoziiert sind.

IV. Systeme von Stoffen, die aller Wahrscheinlichkeit nach Verbindungen liefern:

11. *m*-Kresol—Dimethylanilin.

24. » —*o*-Toluidin.

Es war beabsichtigt, vor allem zunächst die molekularen Volumänderungen und die molekularen Wärmetönungen in diesen Systemen zu untersuchen. In den weiteren Mitteilungen soll dann über die Kurven der inneren Reibung sowie der Oberflächenspannung der gleichen binären Mischungen berichtet und untersucht werden, ob und eine wie große Abweichung vom additiven Verhalten zu beobachten sein würde.

Bemerkt soll hier prinzipiell werden, daß überall dort, wo von vornherein das Molekulargewicht einer Mischung in Frage kam, das mittlere Molekulargewicht der Mischung nach der Mischungsregel in Berechnung kam, was für den Fall normalen Verhaltens zutrifft. Abweichungen, die durch diese Berechnungsarten eintreten, wenn diese Annahme nicht mehr zutrifft, deuten eben schon auf Änderungen des Molekularzustandes in der Lösung, sind daher als ein Kriterium derselben aufzufassen.

II. Die molekulare Volumänderung.

Die molekulare Volumänderung kann prinzipiell nach zwei Methoden erschlossen werden:

1. Durch direkte Messung der Volumänderung in einem Dilatometer, welches Prinzip von dem einen von uns gemeinsam mit R. Ehrlich angewendet wurde. Die damals angewendete Methode hat aber zwei Nachteile. Einmal mußte, da bei nicht genügend großen Differenzen die spezifischen Volumina der Komponenten eine Übersichtung der beiden Komponenten in einem Dilatometer undurchführbar war, ein Dilatometer mit zwei Kammern verwendet werden, die durch einen weiten Glashahn zum Kommunizieren gebracht oder voneinander abgeschlossen werden mußten. Außer den hierbei auftretenden Übelständen und Unsicherheiten, auf die wir im experimentellen Teile noch zurückkommen werden, verschlingt diese Methode eine relativ große Materialmenge, die zu anderen

Versuchen nachher schwer Verwendung finden kann. Es steht also der von vornherein zu erwartenden Genauigkeit, die infolge der Unvollkommenheit der Apparatur noch eine gewisse Beeinträchtigung erfährt, als Nachteil außerdem ein zu großer Materialverbrauch gegenüber.

2. Wir haben deshalb zur vergleichenden Bestimmung der Volumänderungen bei der Mischung Dichtebestimmungen der von uns verwendeten reinen Substanzen und deren Mischungen verwendet. Aus der Dichte wurden die Molekularvolumina der einzelnen Komponenten, beziehungsweise der Mischungen berechnet, wobei das mittlere Molekulargewicht zugrunde gelegt wurde. Durch Vergleich der für eine bestimmte Mischung nach der Mischungsregel berechneten Molekularvolumina einerseits, der experimentell ermittelten andererseits ließ sich die molekulare Volumänderung dV in Zentimeter, bezogen auf das Molekularvolumen der betreffenden Mischung, ermitteln.

Zu bedenken ist hierbei, daß die Werte von dV , besonders wenn sie kleine Beträge annehmen, da sie Differenzwerte der vierten Stelle darstellen, mit einem Fehler behaftet sind, der im Maximum 0.05 cm , also ± 0.025 betragen kann, welcher Hinweis für die diskutive Betrachtung von Bedeutung zu sein scheint. Bemerkt soll an dieser Stelle werden, daß die aus der Dichte abgeleiteten Volumänderungen mit den direkt bestimmten dort, wo diese Versuche nach beiden Methoden durchgeführt wurden, in guter Übereinstimmung stehen. Die so für 20 und 70° berechneten Werte der Molekularvolumina und der Werte von dV sind in den folgenden Tabellen und in den Fig. 1 und 2 anschaulich wiedergegeben.

Betrachten wir also zunächst die Vorzeichen der Volumänderung beim Mischen der einzelnen Stoffpaare.

Bei den Systemen je zweier Ester (1, 2, 3, 4, 20 und 26) und dem System Äthylacetat—Isoamyläther (Nr. 6) sind alle Werte von dV negativ, d. h. es tritt Kontraktion ein mit Ausnahme von System Äthylacetat—Amylacetat, wo wir Dilatation beobachteten.

Bei den Systemen von Nitrobenzol und Aminen (8, 9, 10, 16 und 17) beobachteten wir ein stöchiometrisch ganz interessantes Verhalten: Erinnert sei, daß auf Grund der Versuche

Tabelle I.

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
1 Äthylacetat A + Methylacetat B	1.00	0.00	88.10	1.1122	98.05	—	—	—	—
	0.75	0.25	84.58	—	—	—	—	—	—
	0.50	0.50	81.50	1.0937	88.66	—	—	-0.08	—
	0.25	0.75	77.53	1.0827	83.99	—	—	-0.09	—
	0.00	1.00	74.00	1.0729	79.42	—	—	—	—
2 Äthylacetat A + Äthyltrichloracetat B	1.00	0.00	88.10	1.1096	97.78	—	105.10	—	—
	0.75	0.25	113.93	0.9462	107.70	1.0081	114.90	-0.20	-0.39
	0.50	0.50	139.75	0.8427	117.75	0.8944	124.95	-0.31	-0.52
	0.25	0.75	165.68	0.7728	128.05	0.8169	135.45	-0.12	-0.21
	0.00	1.00	191.40	0.7228	138.30	0.7623	145.85	—	—

3 Äthylacetat A+Äthyl- succinat B	1.00	0.00	88.10	1.1098	97.75	—	—	—
	0.75	0.25	109.60	1.0435	114.50	121.80	-0.66	-1.10
	0.50	0.50	131.10	1.0039	131.60	138.90	-0.97	-1.80
	0.375	0.625	141.86	0.9918	140.50	—	—	—
	0.25	0.75	152.60	0.9806	149.60	157.90	-0.88	-0.60
	0.10	0.90	165.50	0.9680	160.20	—	—	—
0.00	1.00	174.10	0.9616	167.40	176.30	—	—	
4 Äthylacetat A+Äthyl- benzoat B	1.00	0.00	88.10	1.1105	97.85	105.10	—	—
	0.75	0.25	103.60	—	—	115.40	—	-0.91
	0.50	0.50	119.10	0.9870	117.50	126.70	-1.31	-0.82
	0.25	0.75	134.60	0.9738	131.00	—	-0.96	—
	0.00	1.00	150.10	0.9556	143.45	149.95	—	—
	1.00	0.00	88.10	1.1099	97.81	105.10	—	—
6 Äthylacetat A+Isoamyl- äther B	0.75	0.25	105.63	1.1734	124.00	132.10	+0.49	+0.35
	0.50	0.50	123.15	1.2154	149.70	158.50	+0.59	+0.10
	0.25	0.75	140.68	1.2443	175.00	—	+0.10	—
	0.00	1.00	158.20	1.2686	200.60	211.70	—	—
	1.00	0.00	88.10	1.1099	97.81	105.10	—	—
	0.75	0.25	105.63	1.1734	124.00	132.10	+0.49	+0.35

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
20 Äthylacetat A+Amylacetat B	1.00	0.00	88.10	1.1116	98.00	1.1901	104.85	—	—
	0.49	0.51	109.10	1.1371	123.76	1.20107	131.55	+0.05	-0.27
	0.00	1.00	130.10	1.1533	150.05	1.2206	158.90	—	—
26 Amylformiat A+Propylacetat B	1.00	0.00	116.10	1.1395	132.30	1.2071	140.10	—	—
	0.70	0.30	111.90	1.1365	127.20	1.2058	135.00	-0.11	-0.06
	0.50	0.50	—	—	—	—	—	-0.05	—
	0.56	0.74	105.80	1.1335	119.90	1.2064	127.70	-0.02	-0.10
	0.00	1.00	102.10	1.1324	115.62	1.2061	123.30	—	—

Tabelle II.

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
18 Benzol A+Toluol B	1.00	0.00	78.1	1.1393	89.00	—	94.80	—	—
	0.75	0.25	81.6	1.1443	93.40	1.2158	99.26	+0.03	+0.14
	0.50	0.50	85.1	1.1488	97.80	1.2173	103.60	+0.05	+0.14
	0.25	0.75	88.6	1.1522	102.10	1.2180	107.90	+0.02	+0.12
	0.00	1.00	92.1	1.1559	106.50	—	112.11	—	—
19 Benzol A+m-Xylol	1.00	0.00	78.1	1.1393	89.00	—	94.80	—	—
	0.75	0.25	85.1	1.1459	97.60	1.2160	103.50	+0.19	+0.17
	0.50	0.50	92.1	1.1502	105.95	1.2160	112.00	+0.13	+0.14
	0.25	0.75	99.1	1.1530	114.30	1.2151	120.40	+0.06	+0.00
	0.00	1.00	106.1	1.1553	122.65	—	128.93	—	—

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
27 <i>o</i> -Xylol A+ <i>m</i> -Xylol B	1.00	0.00	106	1.1860	120.53	—	126.52	—	—
	0.73	0.27		1.1409	121.12	1.2000	127.21	+0.04	+0.04
	0.27	0.73		1.1501	122.04	1.2065	128.20	+0.03	-0.06
	0.00	1.00		1.1551	122.56	—	128.93	—	—
28 <i>m</i> Xylol A+ <i>p</i> -Xylol B	1.00	0.00	106	1.1553	122.58	—	128.93	—	—
	0.754	0.246		1.1566	122.72	1.2172	129.14	-0.03	0.00
	0.292	0.708		1.1593	123.00	1.2200	129.44	-0.06	-0.06
	0.00	1.00		1.1616	123.25	1.2231	129.77	—	—
29 <i>o</i> -Xylol A+ <i>p</i> -Xylol B	1.00	0.00	106	1.1360	120.70	—	126.52	—	—
	0.82	0.18		1.1404	121.10	1.1970	127.01	—	-0.09
	0.32	0.68		1.1515	122.25	1.2120	128.59	—	-0.14
	0.00	1.00		1.1616	123.25	1.2231	129.77	—	—

Tabelle III.

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
8 Nitrobenzol A + o-Toluidin B	1.00	0.00	123.1	0.8312	102.8	0.8655	106.55	—	—
	0.75	0.25	119.1	0.8702	103.6	0.9074	108.00	+0.10	+0.10
	0.50	0.50	115.1	0.9110	104.8	0.9504	109.40	+0.06	+0.15
	0.25	0.75	111.1	0.9545	106.0	0.9958	110.55	+0.03	-0.02
	0.00	1.00	107.1	1.001	107.2	1.0444	111.90	—	—

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Mole- kulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekular- volumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekular- volumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
9 Nitrobenzol A+Dimethyl- anilin B	1.00	0.00	123.1	0.8315	102.4	—	—	—	—
	0.75	0.25	122.6	0.8777	107.5	0.9157	113.02	—0.92	—0.72
	0.50	0.50	122.1	0.9355	114.2	0.9760	119.50	—0.25	—0.15
	0.25	0.75	121.6	—	—	1.0348	125.97	—	—0.02
	0.00	1.00	121.1	1.0446	126.5	1.0929	132.45	—	—
10 Nitrobenzol A+Diäthyl- anilin B	1.00	0.00	123.1	0.8312	102.35	—	106.55	—	—
	0.67	0.33	131.8	0.9177	120.9	0.9561	126.0	—0.46	—0.63
	0.33	0.67	140.5	1.0008	140.6	1.0442	146.7	(+0.08)?	—0.02
	0.00	1.00	149.2	1.0697	159.6	1.1177	166.8	—	—

16 Nitrobenzol <i>A</i> + Mono- äthylanilin <i>B</i>	1.00	0.00	123.1	0.8312	102.35	0.8655	106.55	—	—
	0.75	0.25	122.6	0.8844	108.45	0.9221	112.91	+0.16	+0.14
	0.50	0.50	122.2	0.9366	114.4	0.9774	119.2	+0.17	+0.18
	0.25	0.75	121.7	0.9894	120.3	1.0328	125.7	+0.14	+0.06
	0.00	1.00	121.2	1.0399	126.1	1.0893	132.0	—	—
17 Nitrobenzol <i>A</i> + Mono- methylanilin <i>B</i>	1.00	0.00	123.1	0.8312	102.25	0.8655	106.55	—	—
	0.75	0.25	119.1	0.8743	104.10	0.91075	108.45	+0.29	+0.23
	0.50	0.50	115.1	0.9189	105.75	0.9579	110.20	+0.37	+0.40
	0.25	0.75	111.1	—	—	1.0071	111.90	—	+0.32
	0.00	1.00	107.1	1.0135	108.50	1.0562	113.20	—	—

Tabelle IV.

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20}°	ΔV_{70}°
	Mol A	Mol B							
13 <i>m</i> -Xylol A+Dimethylanilin B	1·00	0·00	106·10	1·1553	122·60	—	—	—	—
	0·734	0·266	110·10	1·1210	123·50	1·1773	129·65	—0·16	—0·22
	0·287	0·713	116·80	1·0736	125·50	1·1232	131·25	—0·05	—0·19
	0·00	1·00	121·10	1·0450	126·60	—	—	—	—
15 Anilin A+Propylalkohol B	1·00	0·00	93·10	0·9765	90·90	1·0202	95·03	—	—
	0·65	0·35	81·53	1·0393	84·68	1·0880	88·74	—0·52	—0·68
	0·203	0·797	66·80	1·1525	77·01	1·2139	81·08	—1·05	—1·15
	0·00	1·00	60·10	1·2440	74·74	1·3127	78·97	—	—

21 Benzol <i>A</i> + <i>m</i> -Kresol <i>B</i>	1·00	0·00	78·10	1·1396	89·00	1·2130	94·80	—	—
	0·75	0·25	85·60	1·0876	93·10	1·1450	98·05	+0·23	+0·17
	0·50	0·50	93·10	1·0391	98·80	1·0876	101·25	+0·05	+0·40
	0·25	0·75	100·60	0·9990	100·50	1·0431	105·00	+0·12	+0·07
	0·00	1·00	108·10	0·9667	104·50	—	108·50	—	—
22 Toluol <i>A</i> + <i>m</i> -Kresol <i>B</i>	1·00	0·00	92·10	1·1557	106·50	1·2168	112·10	—	—
	0·75	0·25	96·10	1·1006	105·80	1·1593	111·40	+0·2	+0·2
	0·50	0·50	100·10	1·0521	105·40	1·1014	110·25	+0·1	+0·05
	0·25	0·75	104·10	1·0077	104·95	1·0504	109·40	+0·05	+0·00
	0·00	1·00	108·10	0·9668	104·50	—	108·50	—	—
30 Chlorbenzol <i>A</i> +Brom- benzol <i>B</i>	1·00	0·00	112·50	0·9044	101·80	0·9496	106·75	—	—
	0·80	0·20	121·50	0·8412	102·20	0·8839	107·40	+1·26	+1·80
	0·33	0·67	142·50	0·7397	105·40	0·7783	110·90	—0·30	—0·01
	0·00	1·00	157·00	0·6711	105·30	0·70145	110·00	—	—

Nummer des Systems	Zusammensetzung der Mischung		Mittleres Molekulargewicht	Spezifisches Volumen bei 20°	Molekularvolumen bei 20°	Spezifisches Volumen bei 70°	Molekularvolumen bei 70°	ΔV_{20°	ΔV_{70°
	Mol A	Mol B							
11 <i>m</i> -Kresol A+-Dimethylanilin B	1.00	0.00	108.10	0.9668	104.5	1.0030	108.50	—	—
	0.75	0.25	111.35	0.9854	109.6	1.0267	114.35	—0.40	—0.14
	0.50	0.50	114.60	1.0052	115.2	1.0483	120.65	—0.30	+0.17
	0.25	0.75	117.85	1.0250	120.8	1.0709	126.20	+0.20	(—0.27)?
	0.00	1.00	121.10	1.0446	126.5	—	—	—	—
24 <i>o</i> -Toluidin A+- <i>m</i> -Kresol B	1.00	0.00	107.10	1.0013	107.20	—	111.90	—	—
	0.75	0.25	107.35	0.9889	106.10	1.0303	110.65	—0.42	—0.40
	0.50	0.50	107.60	0.9785	105.25	1.0201	109.80	—0.60	—0.40
	0.25	0.75	107.85	0.9712	104.70	1.0105	109.05	—0.47	—0.30
	0.00	1.00	108.10	0.9668	104.50	—	108.50	—	—

12 Ameisensäure A + Essig- säure B	1.00	0.00	46.0	0.8195	37.70	0.8635	39.70	—	—
	0.75	0.25	49.5	0.8592	42.52	0.9057	44.81	-0.04	-0.05
	0.50	0.50	53.0	0.8929	47.33	0.9424	49.95	-0.10	-0.07
	0.25	0.75	56.5	0.9232	52.16	0.9750	55.08	-0.13	-0.10
	0.05	0.95	59.3	0.9447	56.02	—	—	—	—
	0.00	1.00	60.0	0.9527	57.16	1.0049	60.34	—	—
	1.00	0.00	32.0	1.2629	40.40	1.3405	42.92	—	—
	0.75	0.25	39.0	1.2563	49.06	1.3300	51.86	+0.07	-0.07
	0.50	0.50	46.05	1.2514	57.63	1.3207	60.83	+0.05	-0.12
	0.25	0.75	53.1	1.2467	66.32	1.3173	69.99	+0.15	+0.03
0.00	1.00	60.1	1.2440	74.76	1.3127	78.97	—	—	
23 Methylalkohol A + Propyl- alkohol B	1.00	0.00	32.0	1.2629	40.40	1.3405	42.92	—	—
	0.75	0.25	39.0	1.2563	49.06	1.3300	51.86	+0.07	-0.07
	0.50	0.50	46.05	1.2514	57.63	1.3207	60.83	+0.05	-0.12
	0.25	0.75	53.1	1.2467	66.32	1.3173	69.99	+0.15	+0.03
	0.00	1.00	60.1	1.2440	74.76	1.3127	78.97	—	—

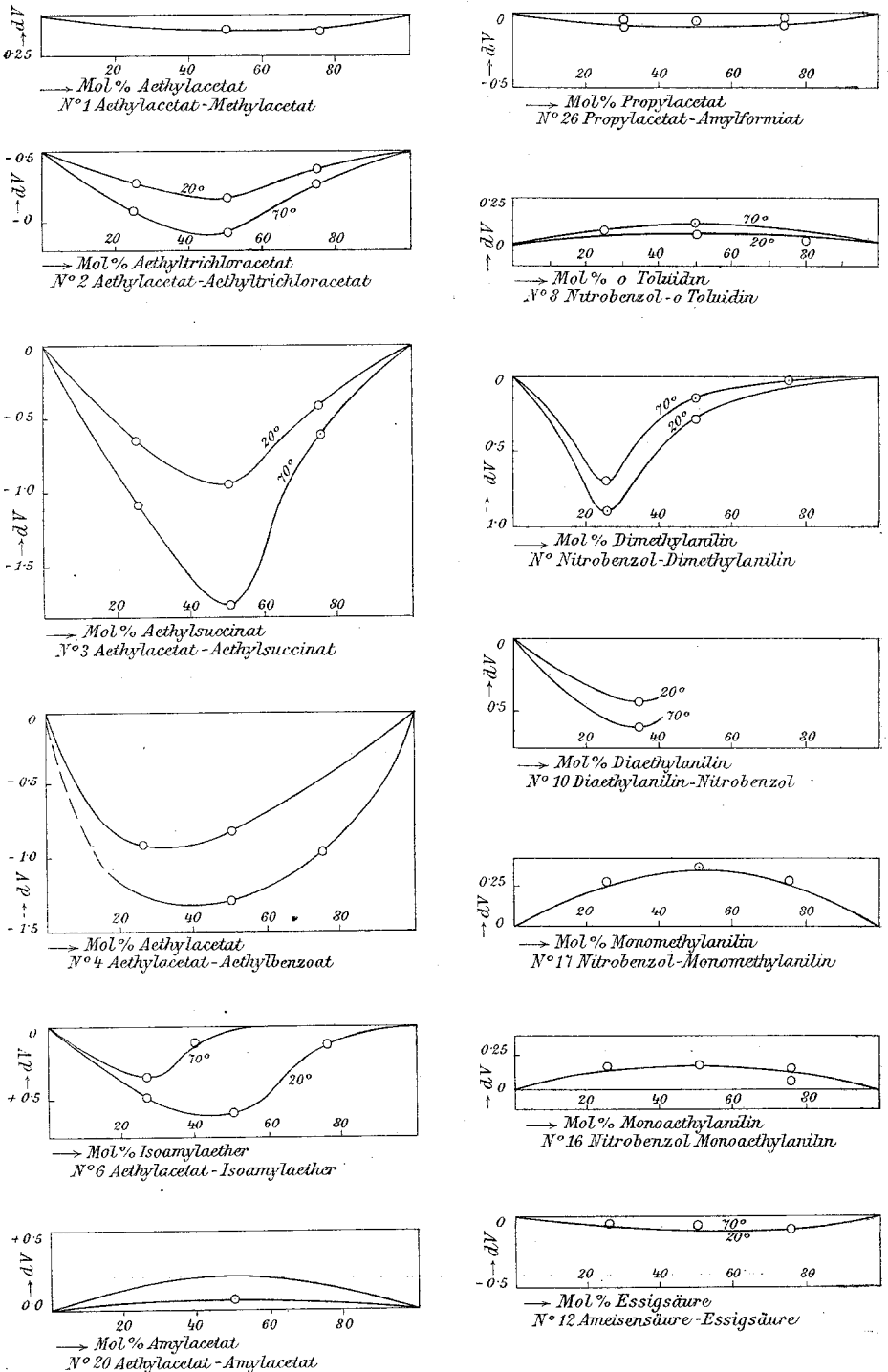


Fig. 2.

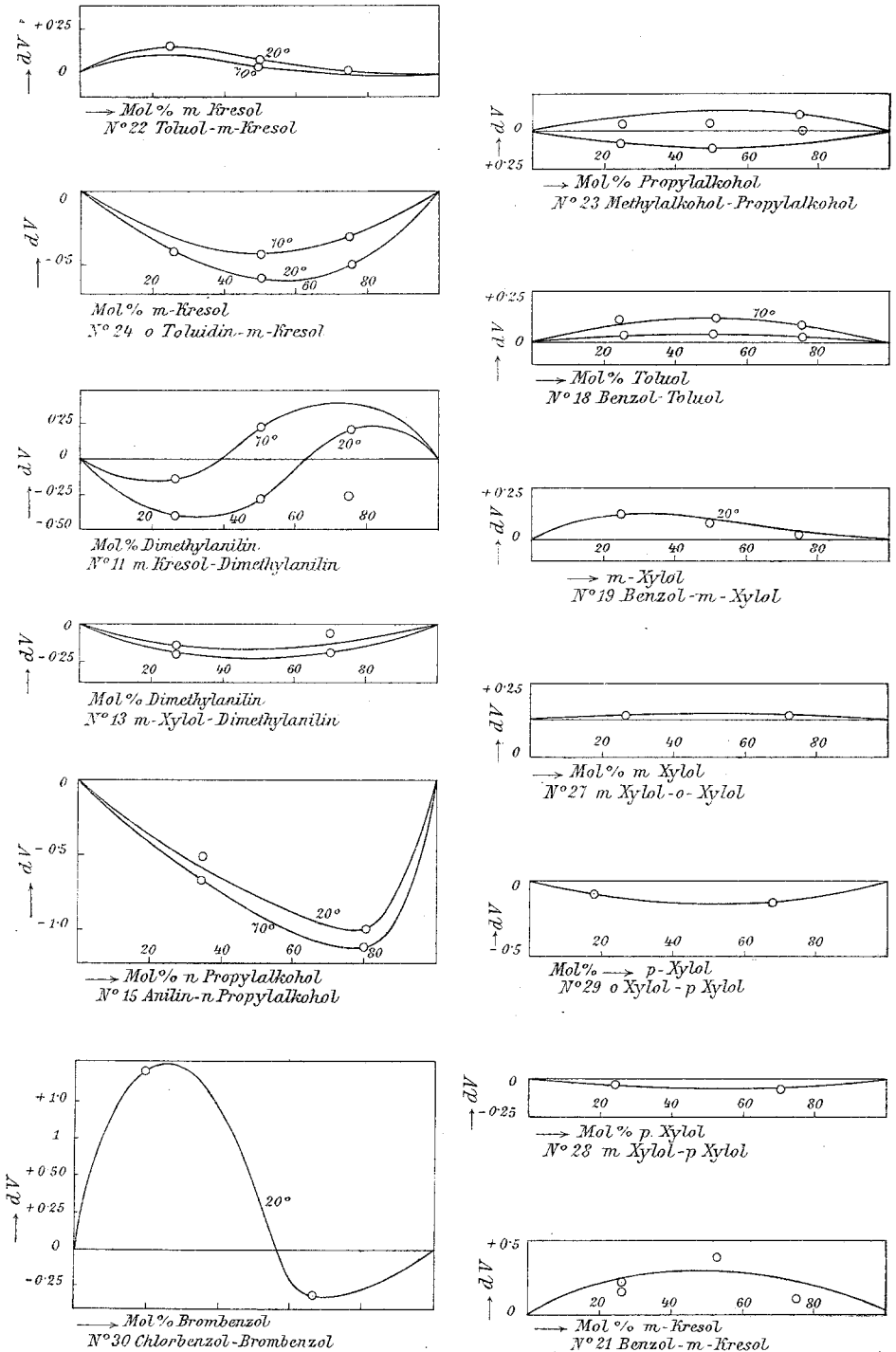


Fig. 3.

des einen von uns mit R. Ehrlich für eine äquimolare Mischung von Nitrobenzol mit Anilin eine positive Volumänderung, also Dilatation von $+0.28 \text{ cm}^3$ ¹ beobachtet wurde. Bei Ersatz von Anilin durch *o*-Toluidin, also Einführung einer Methylgruppe in den Kern des Amins nimmt die positive Volumänderung ab. Ungefähr gleich bleibt sie, wenn die Methylgruppe in der Seitenkette substituiert ist (Nr. 17).

Eine Verminderung von $+dv$ tritt erst ein bei Substitution der voluminöseren Äthylgruppe (Nr. 16). Ersetzt man jedoch beide Wasserstoffatome des Anilins durch Methyl- oder Äthylgruppen, so tritt ein Umschlag des Vorzeichens ein, indem statt der Dilatation eine Kontraktion eintritt (Nr. 9 und 10). Eine Regelmäßigkeit ist hier unverkennbar.

Betrachtet man die Systeme je zweier Kohlenwasserstoffe, so zeigen Benzol—Toluol (Nr. 18) und Benzol—*m*-Xylol (Nr. 19) eine etwas größere, *m*- und *o*-Xylol eine etwas geringere positive Volumänderung (Dilatation), *m*- und *p*-Xylol (Nr. 28) zeigt eine kleine negative, *o*- und *p*-Xylol (Nr. 29) eine etwas größere negative Volumänderung.

Die beiden Systeme Benzol—*m*-Kresol (Nr. 21), beziehungsweise Toluol—*m*-Kresol, in denen eine Komponente assoziiert ist, zeigen eine positive Volumänderung (Dilatation). Ein gleiches ist auch der Fall bei Systemen mit je zwei assoziierten Komponenten Essigsäure—Ameisensäure (Nr. 12), bei hoher Temperatur bei dem System Methylalkohol—Propylalkohol (Nr. 23) sowie bei 20 und 70° beim System Propylalkohol—Anilin (Nr. 15), bei denen die kritischen Drucke nur wenig verschieden sind, man also bei normalem Verhalten eine von Null nur wenig verschiedene Volumänderung erwarten sollte.

Ein abnormes Verhalten zeigen auch die Systeme Chlorbenzol—Brombenzol (Nr. 30) und *m*-Xylol—Dimethylanilin (Nr. 13), bei denen infolge der Gleichheit der kritischen Drucke eine Volumänderung nahe an Null erwartet werden sollte, falls die Komponenten in der Mischung sich normal verhalten würden. Dies ist aber kaum zu erwarten, da im ersteren Fall eine deutlich positiv-negative dV -Kurve, in letzterem Fall eine

¹ Auf 100 *cm* betrug die Volumänderung ∓ 0.26 .

wenn auch geringe, so doch deutlich negative dV -Kurve resultiert.

Es erübrigen noch die Systeme *o*-Toluidin—*m*-Kresol (Nr. 24) und *m*-Kresol—Dimethylanilin (Nr. 11), bei welchen die Bildung von Verbindungen anzunehmen ist. Im ersteren Falle beobachtet man eine negative Volumänderung, Kontraktion von ungefähr der gleichen Größe, wie wir sie beim System Anilin—*m*-Kresol beobachtet haben. Bei System Nr. 11 beobachtet man eine positiv-negative Volumänderungskurve, d. h. die kresolreichen Mischungen zeigen Kontraktion, die kresolarmen und dimethylreichen Mischungen Dilatation. Wie wir sehen werden, ist letzteres Verhalten dem Vorzeichen nach ein solches, wie bei normalem Verhalten der Komponenten zu erwarten wäre. Dies würde also darauf hinweisen, daß sich die Verbindung nur in kresolreichen Mischungen in größerem Betrag bildet, in dimethylreichen Mischungen aber zerfallen ist, was nach dem Massenwirkungsgesetz für eine solche Zusammensetzung der allfälligen Verbindung spricht, daß 1 Mol Dimethylanilin sich mit mehreren Molen Kresol assoziiert.

Während bei den meisten Systemen ein eindeutiger Gang der Änderung der Werte von dV mit der Temperatur nicht zu ersehen ist, sieht man deutlich bei den beiden Systemen, die Verbindungen liefern dürften, daß hier mit steigender Temperatur die Kontraktionen kleiner werden, beziehungsweise beim System Nr. 11 das Konzentrationsgebiet, in dem Dilatation vorliegt, mit steigender Temperatur größer wird, unter der Annahme, daß wahrscheinlich die Bildung von Verbindungen mit Kontraktion verbunden ist, mit steigender Temperatur ein Zerfall der Verbindung erfolgt, wie es ja in anderen Fällen von einem von uns mit Ehrlich wahrscheinlich gemacht wurde.

Das Vorzeichen der beobachteten Volumänderung bei den einzelnen Systemen kann aber nicht von vornherein über das normale oder anormale Verhalten der Komponenten entscheiden, da es, wie in der theoretischen Einleitung auseinandergesetzt wurde, abhängt von dem Verhältnis

$$\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}$$

5.

$v_1 - v_2$	$\frac{16 \cdot 293}{27} \cdot \frac{0.25 (v_1 - v_2)}{T_c}$	Kritische Drucke		$\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}$	$\sqrt{\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}}$	$1 - \sqrt{\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}}$	dV berechnet	dV experimentell bestimmt	$d(dV)$ Volumabweichung vom normalen Verhalten
		p_{c_1}	p_{c_2}						
18.63	15.70	38.00	46.33	0.820	0.907	+0.093	+ 1.46	- 0.15	-1.7
16.70	12.90	34.12	33.19	1.028	1.018	-0.018	- 0.23	- 0.10	+0.13
17.50	13.10	41.60	47.90	0.900	0.950	+0.050	+ 0.65	+ 0.05	-0.6
33.65	25.80	35.80	47.90	0.750	0.867	+0.143	+ 3.65	+ 0.15	-3.5
2.03	1.42	35.80	36.90	0.970	0.985	+0.015	+0.021	+ 0.05	-0.16
0.67	0.47	35.00	35.80	0.976	0.988	+0.012	+0.005	- 0.05	-0.10
2.72	1.88	35.00	36.90	0.948	0.975	+0.025	+0.047	- 0.15	-0.20
15.50	10.60	45.00	47.90	0.940	0.970	+0.030	+ 0.32	+ 0.25	-0.07

$v_1 - v_2$	$\frac{16}{27} \frac{293}{T_c} \cdot 0.25 (v_1 - v_2)$	Kritische Drücke		$\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}$	$\sqrt{\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}}$	$1 - \sqrt{\frac{p_{c_1}}{p_{c_2}}}$	$d \cdot V$ berechnet	$d \cdot V$ experimentell bestimmt	$d(dV)$ Volumabweichung vom normalen Verhalten
		p_{c_1}	p_{c_2}						
2.00	1.34	41.60	45.00	0.926	0.963	+0.037	+ 0.05	+ 0.05	0.0
16.11	11.30	52.35	51.00	1.025	1.014	-0.014	- 0.16	- 0.80	-0.64
34.40	28.20	51.00	78.50	0.650	0.807	+0.193	+ 5.44	+ 0.05	-5.00
22.00	13.70	35.80	45.00	0.796	0.892	+0.108	+ 1.48	- 0.30	-1.80
3.90	2.60	35.80	35.80	1.000	1.000	+ 0.00	0.00	- 0.20	-0.20

der kritischen Drucke der beiden Komponenten, außer im Falle der Gleichheit der kritischen Drucke, wo dann bei normalem Verhalten der Komponenten $dV = 0$ sein muß. Eine absolute Gleichheit der kritischen Drucke liegt nach Literaturangaben nur beim System Dimethylanilin—*m*-Xylol vor, wo aber, wie wir gesehen haben, ΔV nicht gleich Null ist, sondern ein negatives Vorzeichen aufweist.

Um also zu entscheiden, welche von den betreffenden Systemen sich wirklich normal verhalten, beziehungsweise nach welcher Richtung Abweichungen bei bestimmt anormalem Verhalten vorliegen, müssen die experimentell bestimmten Werte von dV mit den nach der van Laar'schen Formel berechneten verglichen werden. Hierzu ist außer der kritischen Temperatur der betreffenden Gemische die Kenntnis der kritischen Drucke der Komponenten nötig. Leider waren uns nicht von allen untersuchten Komponenten die kritischen Drucke bekannt, so daß wir nur an einer Auswahl von Systemen die diesbezüglichen Berechnungen durchführen konnten.

Was die kritische Temperatur der Mischungen anlangt, so haben wir in erster Annäherung die kritische Temperatur der Mischungen aus denen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnet, eine Annäherung, die um so mehr erlaubt erscheint, als ja die Fehler, die hier gemacht werden, das Endresultat wenig, die Vorzeichen überhaupt nicht beeinflussen können. In Tabelle V sind für die äquimolaren Mischungen jener Systeme, in denen die kritischen Daten der Komponenten mit genügender Sicherheit bekannt sind, für 20° — einer von der kritischen Temperatur genügend weit abliegenden Temperatur — die Werte von dV in Kubikzentimeter berechnet worden und in der vorletzten Spalte die experimentell bestimmten Werte von dV eingetragen.

Bevor wir die Resultate obiger Berechnungen diskutieren, sei an zwei Fehlerfaktoren erinnert. Einmal der Fehler in der experimentellen Bestimmung von dv , den wir mit ± 0.025 veranschlagen zu sollen glauben. Zweitens muß man bedenken, daß das Verhältnis der kritischen Drucke der Komponenten sehr stark das Resultat beeinflußt, wenn dv überhaupt klein

und von Null wenig verschieden ist. Nun sind aber bei den Literaturangaben über die kritischen Drucke Fehler von ein bis zwei Atmosphären nicht selten. In solchen Fällen, wo also dV klein ist, wird solcher Fehler schon ins Gewicht fallen, so daß man zur Entscheidung der Frage, ob normales oder anormales Verhalten vorliegt, Differenzen von $\pm 0.1 \text{ cm}^3$ in die Werte von dV bereits als möglicherweise in der Fehlergrenze liegend wird ansehen müssen. Diese Richtschnur haben wir uns für die Diskussion der Ergebnisse der Tabelle V vor Augen zu halten.

Von den untersuchten Systemen zweier Ester konnten nur zwei in den Bereich der Diskussion gezogen werden: Das System Äthylacetat—Methylacetat (Nr. 1) und das System Amylformiat—Propylacetat (Nr. 20). Während bei erstgenanntem System (Nr. 1) bei normalem Verhalten eine Volumänderung von 1.46 cm^3 sich berechnete, beobachteten wir eine solche von -0.15 .

Das System Methylacetat—Äthylacetat kann also keinesfalls als eines mit sich normal verhaltenden Komponenten angesprochen werden; es zeigt eine abnorme Volumkontraktion von rund 1.7 cm^3 .

Im System Amylformiat—Propylacetat (Nr. 26) ist das Vorzeichen von dV negativ, wie es die Theorie bei normalem Verhalten erfordert, nur ist die beobachtete Kontraktion um $+0.13 \text{ cm}^3$ zu klein gegenüber dem Falle normalen Verhaltens. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten experimentellen Fehler dürfte es erlaubt sein, bei diesem System von annähernd normalem Verhalten zu reden.

Von den Systemen je zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe sind Toluol—Benzol (Nr. 18) und *m*-Xylol—Benzol (Nr. 19) keinesfalls normal, indem bei Annahme normalen Verhaltens Dilatation von 0.6 cm^3 , beziehungsweise 3.5 cm^3 sich ergeben würde.

Von den Systemen der drei isomeren Xylole sind die Systeme *o*-Xylol—*m*-Xylol (Nr. 27) und *m*-Xylol—*p*-Xylol (Nr. 28) nahezu normal, indem die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Volumänderung 0.16 , beziehungsweise 0.10 cm^3 betragen; etwas stärker ist die diesbezügliche

Abweichung bei System *o*-Xylol—*p*-Xylol mit einer Abweichung der Volumänderung mit -0.20 cm^3 .

Auffallend ist, daß bei den Systemen *m*-Kresol—Benzol (Nr. 21) und *m*-Kresol—Toluol (Nr. 22) die beobachteten und berechneten Werte von dV fast zusammenfallen. Man wäre also geneigt, insofern an ein normales Verhalten zu denken, d. h. daß der Molekularzustand der Komponenten im Gemisch gleich bleibt, als man annehmen müßte, daß die assoziierten Moleküle des *m*-Kresols bestehen bleiben, Toluol und Benzol als zweite Komponenten keinen Zerfall der assoziierten Mole in den Gemischen verursachen würden. Man muß aber bedenken, daß dies nur scheinbar der Fall ist, indem ja bei der Berechnung von dv das einfache Molekulargewicht in Rechnung gesetzt wurde, was aber nicht zutrifft.

Bei gleicher Berechnungsart zeigen Systeme je zweier assoziierter Komponenten Methylalkohol — Propylalkohol (Nr. 23), beziehungsweise Anilin—Propylalkohol (Nr. 15) starke Abweichungen vom normalen Verhalten der Komponenten, indem gegenüber einem solchen Kontraktionen von 0.64 , beziehungsweise 5.00 cm^3 zu beobachten sind.

Eine starke Kontraktion zeigt auch das System *m*-Kresol—Dimethylanilin, in welchem die beiden Komponenten in flüssigem Zustand eine Verbindung zu liefern imstande sind, indem statt der für normales Verhalten berechneten Dilatation von $+1.48 \text{ cm}^3$ eine Kontraktion von -0.30 cm^3 beobachtet wurde. Es erübrigen noch die Systeme Dimethylanilin—*m*-Xylol (Nr. 13) und Chlorbenzol—Brombenzol (Nr. 30), die theoretisch infolge Gleichheit der kritischen Drucke eine Volumänderung $dv = 0$ zeigen sollten, bei normalem Verhalten der Komponenten in den Mischungen. Im ersteren Falle beobachteten wir statt $dv = 0$ eine Kontraktion von -0.20 cm^3 , bei deren geringem Werte ein annähernd normales Verhalten in Berücksichtigung allfälliger Fehler möglich erscheint.

Im System Chlorbenzol—Brombenzol liegt eine positiv-negative Kurve für dv vor, so daß für dieses System normales Verhalten von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Resumieren wir nun das Verhalten der untersuchten Systeme, so können wir sagen, daß nur die folgenden ein ziemlich normales Verhalten zeigen:

Nr. 26. Propylacetat—Amylformiat

Nr. 27. *m*-Xylol—*o*-Xylol

Nr. 28. » —*p*-Xylol

und annähernd vielleicht noch die Systeme:

Nr. 13. Dimethylanilin—*m*-Xylol

Nr. 29. *p*-Xylol—*o*-Xylol.

Die in allen übrigen Fällen beobachteten größeren Abweichungen (über 0.2 cm^3) vom berechneten Verhalten machen sich dahin bemerkbar, daß Kontraktionen eintreten, was auf Assoziationerscheinungen hindeuten dürfte.

Ein viel schärferes und exakteres und von der Kenntnis der kritischen Drucke der Komponenten unabhängiges Kriterium bietet die Messung der Wärmeerscheinungen bei der Mischung der beiden Komponenten.

III. Die Mischungswärmen.

Wie schon erwähnt, wird bei normalem Verhalten zweier Komponenten stets eine positive Mischungswärme (Wärmeabsorption) zu beobachten sein, die bei normalem Verhalten nur dann Null wird, wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind.

Folgende graphische Darstellung gibt die pro 1 Mol Mischung gemessene Wärmetönung bei Zimmertemperatur (15 bis 16° C.) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischungen (Fig. 4).

Nach dem oben Gesagten fallen also die Systeme:

Nr. 2. Äthylacetat—Trichloracetat

Nr. 4. » —Äthylbenzoat

Nr. 9. Nitrobenzol—Dimethylanilin

Nr. 10. » — »

Nr. 11. *m*-Kresol—*o*-Toluidin

Nr. 24. » —Dimethylanilin

als Systeme, deren Komponenten sich normal verhalten, weg, weil sie eine negative Mischungswärme aufweisen.

Die Stoffe der Systeme Nr. 24 und Nr. 11 bilden in flüssigem Zustande Verbindungen, von denen erstere eine sehr

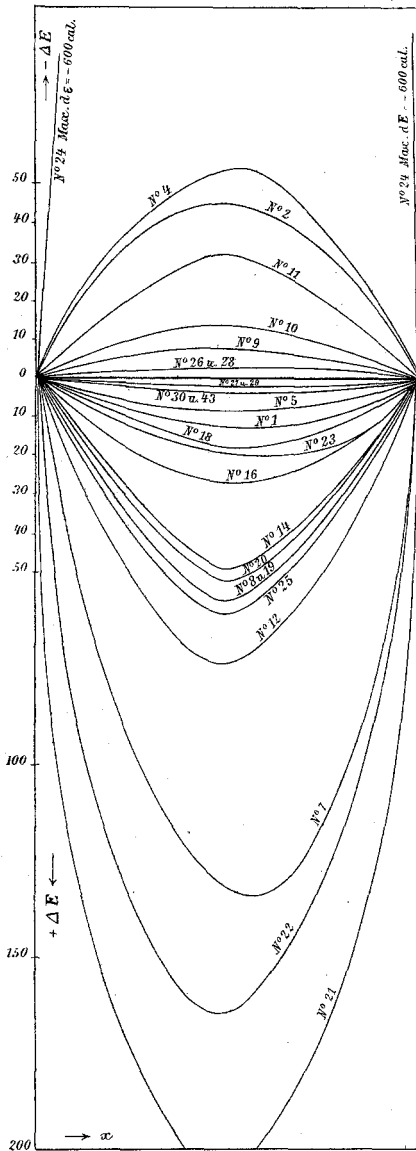


Fig. 4.

große negative Wärmetönung zeigt, letztere eine etwa 20mal kleinere. Auch in den übrigen genannten Systemen dürften Assoziationserscheinungen vorliegen, die das Auftreten einer Wärmeentwicklung verursachen. Nicht normal können sich auch die Komponenten der Systeme Nr. 26 und Nr. 28 verhalten, da dE negativ ist. Allein der Betrag derselben ist im Verhältnis zu den anderen untersuchten Systemen nur sehr klein, so daß wir für beide genannten Stoffpaare wenigstens annähernd normales Verhalten voraussetzen

dürfen, d. h. nur geringe Assoziation der Komponenten, zumal ja für die gleiche Annahme die Werte von ΔV sprechen.

Die übrigen untersuchten Systeme zeigen alle positive Wärmetönung; bei ihnen kann also normales Verhalten vorliegen, jedoch ist dies nicht unbedingt nötig.

Denn zu dem normalen Werte der positiven Wärmetönung kann sich im Falle von Assoziationserscheinungen ein negativer

Betrag, der der Bildung assoziierter Moleküle entspricht, addieren, indem gleichzeitig noch die Vorzeichen der Gesamtwärmetönung positiv bleiben, oder aber es kann sich im Falle von Zerfall von assoziierten Komplexen der einen oder auch beider Komponenten beim Mischungsvorgang eine diesem Vorgange wahrscheinlich entsprechende positive Wärmetönung (Absorption) zu dem dem Lösungsvorgang als solchen entsprechenden positiven Werte von dE addieren, so daß der beobachtete Wert von dE dem Vorzeichen nach wohl gleich, dem absoluten Werte nach größer ist als beim Mischungsvorgang, wenn die Komponenten ihren Molekularzustand in der Lösung nicht ändern würden. Ein solches ist zweifelsohne der Fall bei den von uns untersuchten Systemen, bei denen eine oder beide Komponenten assoziiert sind, d. i. bei den Systemen Nr. 21, 22 und 7, beziehungsweise 12 und 23, 14 und 25, indem, wie wir fanden, Anilin und *o*-Toluidin als assoziierte Stoffe aufzufassen sind.

Positive Wärmetönung zeigen auch die Systeme Nr. 16 und 17, deren Komponenten sich normal verhalten.

Die Regelmäßigkeit, die sich in den Systemen mit Nitrobenzol und den substituierten Aminen bezüglich der Werte von dV bemerkbar machte, findet sich auch bezüglich der Werte von dE .

In der Reihe Anilin, *o*-Toluidin, Monomethylanilin, Dimethylanilin nehmen die positiven Werte von dv ab, um bei Verwendung von Dimethylanilin und Diäthylanilin negativ zu werden. Desgleichen nimmt der positive Wert von dE in der gleichen Reihe ab und wird bei Verwendung von Diäthylanilin sowie Dimethylanilin negativ. Normales Verhalten der beiden Komponenten, auch in der Mischung, ist nach den Vorzeichen von dE möglich bei den Systemen Nr. 18, 19, 1, 30, 27 und 29. Für die Systeme Nr. 18, 19, 1 und 30 spricht aber das abnorme Verhalten der Volumänderung beim Mischungsvorgang gegen normales Verhalten der Komponenten im Zustande der Lösung, so daß wir also normales Verhalten der Stoffe in ihren Mischungen nur den Komponenten der Systeme Nr. 27, 29 und 13 ansprechen dürfen.

Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der experimentell bestimmten Werte von ΔV und dE kommen wir also zum Schlusse, daß wir von den von uns untersuchten Systemen keines als solches mit absolut normalem Verhalten ansprechen dürfen.

Mit einer gewissen Annäherung sind die folgenden Systeme als sich am normalsten verhaltend anzusprechen:

Nr. 27. *o*-Xylol—*m*-Xylol.

Nr. 28. *m*-Xylol—*p*-Xylol.

Nr. 13. » —Dimethylanilin.

Nr. 29. *p*-Xylol—*o*-Xylol.

Nr. 26. Amylformiat—Propylacetat.

Je zwei Komponenten dieser Systeme weisen gleiche oder gering verschiedene kritische Drucke auf, so daß man resümieren darf, daß gerade solche Stoffe, deren kritische Drucke gleich sind, ideale Lösungen liefern, wenn nicht mit dem Lösungsvorgang Dissoziations- oder Assoziationserscheinungen verbunden sind, wie es besonders bei System Nr. 15 Anilin—Propylalkohol, wo die kritischen Drucke nicht weit voneinander abweichen, der Fall ist.

Es bildet also unsere Untersuchung eine wesentliche Stütze für die oben erwähnte Ansicht, die von J. van Laar des öfteren ausgesprochen wurde.

Wenn wir die abnormen negativen Wärmetönungen beim Mischen durch Bildung von assoziierten Molekülen, implicite wohldefinierte Verbindungen in der Lösung einerseits, die abnorm hohen positiven Wärmetönungen durch Zerfall komplexer Molekülgruppen erklären, so ist in beiden Fällen mit steigender Temperatur eine Abnahme der betreffenden negativen und positiven Wärmetönungen zu erwarten, die sich asymptotisch einem positiven Grenzwert nähern müssen; bei einer solchen Temperatur, bei der eben Zerfall der betreffenden assoziierten Komplexe in der Lösung oder der einen Komponente vor dem Mischungsvorgang eingetreten ist.

Wir haben, um diese Ansicht zu untersuchen, bei den Systemen Nr. 2 und 24 mit verschieden großen negativen Wärmetönungen einerseits, die Systeme Nr. 23 und 7 mit entsprechend verschiedenen positiven Wärmetönungen andererseits

bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die folgenden Figuren 5, 6 und 7 geben die erhaltenen Versuchsergebnisse in graphischer Darstellung wieder. Wie man sieht, nähern sich die Mischungswärmen, je nach der Natur und Zusammensetzung

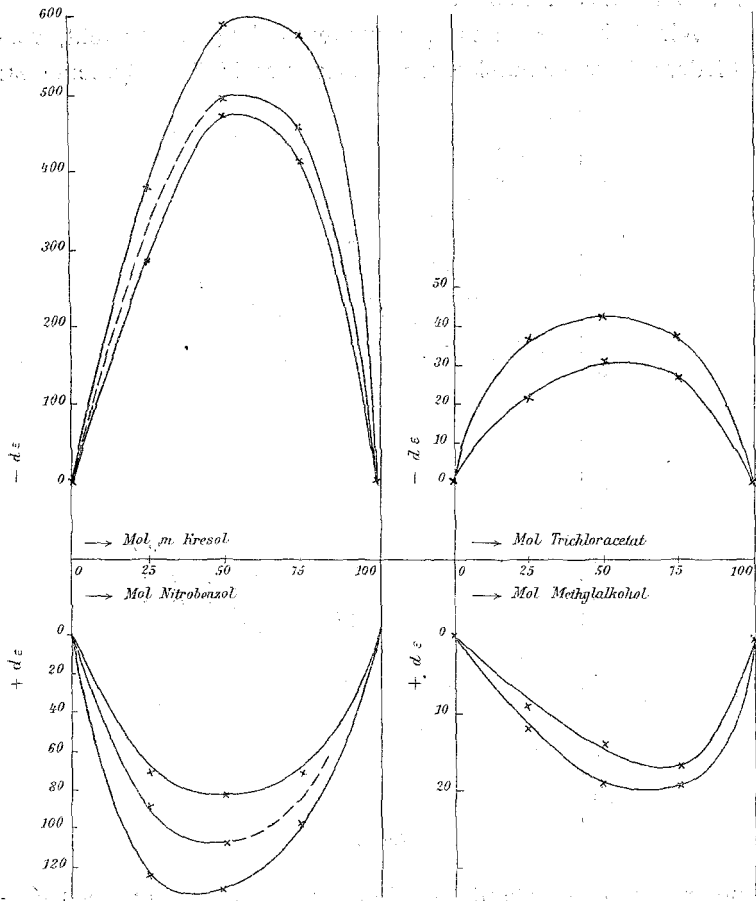


Fig. 5.

des binären Systems, verschieden rasch einem konstanten Endwert, der, nach oben ausgeführt, positiv sein muß.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß ein Zusammenhang zwischen Volumänderung und Wärmetönung, wie wir ihn zunächst vermuteten, nicht besteht, wie ja auch schon Timofejew in seinen ausgedehnten Untersuchungen konstatieren konnte. Daß ein solcher Zusammenhang nicht besteht,

geht ja schon von vornherein aus den theoretischen Überlegungen von Laar's hervor.

Als positives Ergebnis unserer Versuche ist die Kenntnis von fünf sich wenigstens annähernd normal verhaltenden Systemen hervorzuheben.

Wir haben es uns zur weiteren Aufgabe gestellt, verschiedene Eigenschaftskurven dieser fünf binären Systeme zu

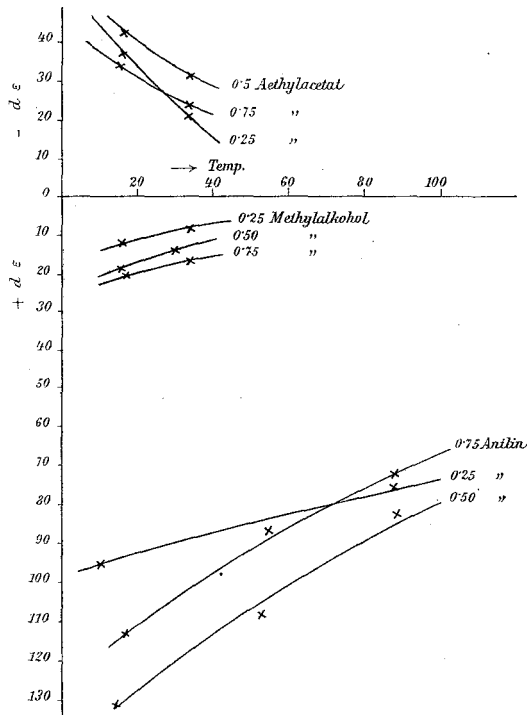


Fig. 6.

studieren, um den Standardverlauf derselben für normales Verhalten der Komponenten festzulegen und ihn zu vergleichen mit dem bei Systemen solcher Komponenten, bei denen Bildung von Verbindungen in flüssigem Zustande, beziehungsweise Zerfall assoziierter Komplexe vorliegt.

So werden wir zunächst in den beiden nächsten Mitteilungen über die Kurven der Oberflächenspannung, beziehungsweise der inneren Reibung der hier ins Auge gefaßten binären Systeme berichten.

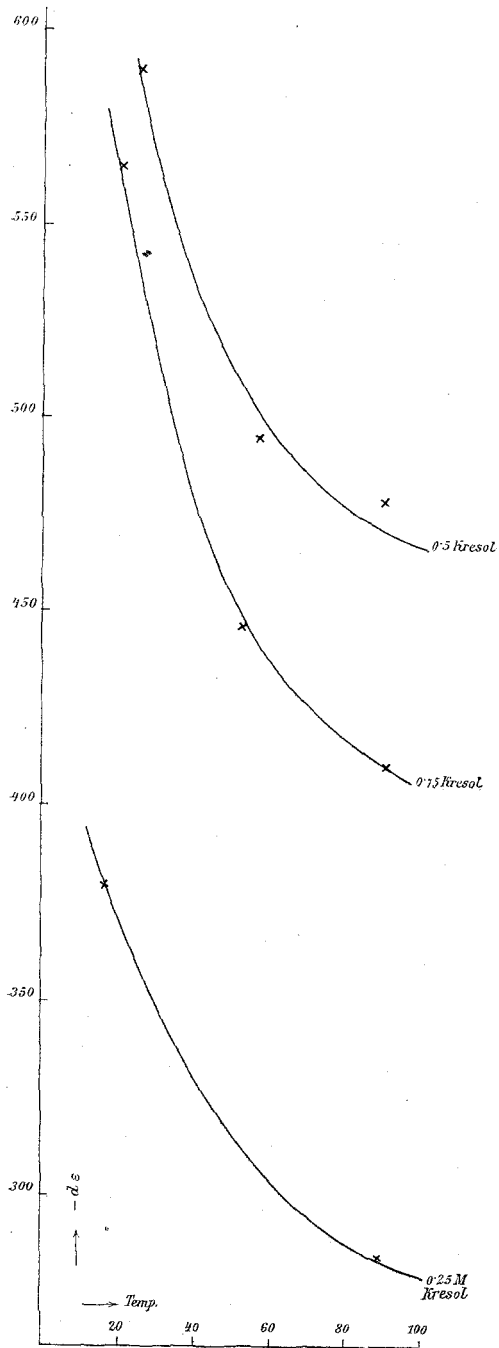


Fig. 7.

Experimenteller Teil.

A. Bestimmung der Volumänderung beim Mischungs- vorgang.

1. Direkte dilatometrische Bestimmungsmethode.

Der eine von uns und R. Ehrlich haben zur direkten Bestimmung der Volumänderung bei der Mischung zweier Stoffe ein Dilatometer verwendet, in das von unten durch eine

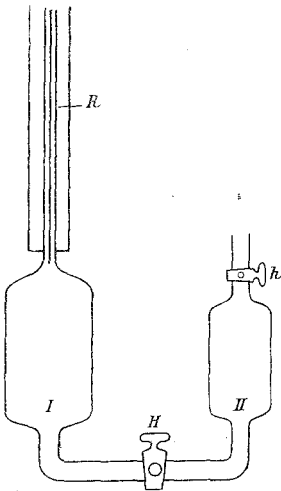


Fig. 8.

Kapillare zuerst die entsprechende Menge der spezifisch leichteren und dann die spezifisch schwerere Flüssigkeit aufgesaugt wurde. Die hierbei zu erzielende Überschichtung gelingt natürlich nur dann, wenn die beiden Stoffe genügend verschiedenes spezifisches Gewicht besitzen. Um die Volumänderungen von Stoffen mit naheliegenden spezifischen Gewichten, wie solche bei den von uns gewählten Systemen in Frage kommen, direkt bestimmen zu können, mußte diese Methode eine Modifikation erfahren. Nach einigen orientierenden Versuchen erwies sich schließlich

zunächst folgende Versuchsanordnung als die günstigste, wie sie in beistehender Figur 8 skizziert ist.

Zwei Gefäße II und I, deren Volumina durch Auswägen mit Wasser bestimmt worden waren, kommunizierten durch einen Hahn mit weiter Öffnung (H). Das kleiner bemessene Gefäß II trug einen zweiten Hahn (h). Das andere Gefäß I trug ein Kapillarrohr, das mit einer Skala mit Millimetereinteilung versehen war. Durch Auswägen mit Quecksilber konnte das jedem Teilstrich entsprechende Volumen bestimmt werden.

Es wurde nun das Gefäß I, entsprechend der Zusammensetzung der zu untersuchenden Mischung,¹ mit so viel Gramm

¹ Für diese Versuche kamen meist solche Mengen in Betracht, wie sie den äquimolaren Mischungen entsprechen.

der einen Substanz gefüllt, daß diese Menge so viel von der zweiten Komponente entsprach, daß von dieser zweiten Komponente der Raum II bis zu den Hähnen H und h vollends erfüllt war. War also das Gefäß II mit einer Komponente vollends angefüllt, befand sich im Raume I z. B. die äquimolekulare Menge der zweiten Komponente neben einem toten Raum. Dieser wurde nun durch die Kapillare R mit Quecksilber ausgefüllt, so daß die in I befindliche Flüssigkeit ungefähr in der Mitte der Kapillare stand. Nun wurde der Apparat in einen Thermostaten von 10° gebracht und konstante Einstellung in der Kapillare abgewartet. Sodann wurde der Hahn H geöffnet und kräftig durch Hin- und Herbewegen geschüttelt, wobei das Quecksilber gleichzeitig als Rührer diente. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis nach zweimaligem Mischen und Temperatúrausgleich keine Volumänderung mehr eintrat, kenntlich an dem konstanten Stande der Flüssigkeitssäule in der Kapillare R . Der Versuch wurde meist mit neuen Substanzmengen einigemale wiederholt, bis für die Volumänderung konstante Werte erhalten wurden, was meist schon bei zwei Versuchen der Fall war. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß an der Mischung der in der Kapillare befindliche Flüssigkeitsfaden nicht teilnimmt, ist zu vernachlässigen, indem dessen Volumen vom Gesamtvolumen der zu mischenden Flüssigkeit (Volumen der Komponenten $A+B$ +toten Quecksilbervolumen) höchstens $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ ausmacht, also einem Fehler von 0.1 bis 0.01% entspricht.

Zu den Versuchen, die mit solchen Mengen der beiden Komponenten durchgeführt wurden, daß nach der Mischung praktisch äquimolare Mischungen vorlagen, wurden Dilatometer verschiedener Dimensionen dieses Typus, beziehungsweise in einzelnen Fällen das von dem einen von uns und R. Ehrlich verwendete einkammerige Dilatometer verwendet. Über die Dimensionen der verwendeten Apparate gibt die folgende tabellarische Übersicht Aufschluß:

Apparatur	I	Dilatometer nach Kremann-Ehrlich, Gesamtvolumen 30·609	
	II	Gefäß II 11·9 cm^3 Gefäß I 15·5 cm^3	1 Skalenteil des Kapillar- rohres = 0·000750 cm^3
	II a	Gefäß II 11·9 cm^3 Gefäß I 15·5 cm^3	1 Skalenteil des Kapillar- rohres = 0·001792 cm^3
	III	Gefäß I 33·36 cm^3 Gefäß II 28·00 cm^3	1 Skalenteil des Kapillar- rohres = 0·000750 cm^3
	III a	Gefäß I 33·3 cm^3 Gefäß II 28·9 cm^3	1 Skalenteil des Kapillar- rohres = 0·00179 cm^3

Die bei 10° erhaltenen Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle mitgeteilt. In der letzten Spalte sind die aus den Dichtemessungen abgeleiteten Volumänderungen bei 20° mitgeteilt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine recht befriedigende.

Tabelle VI.

Nummer	Apparatur	Kubikzentimeter Stoff A	Kubikzentimeter Stoff B	Volum- änderung in Skalen- teilstrichen	Volum- änderung in cm^3	ΔV in $\frac{0}{100}$, d. i. auf 100 cm^3 bezogen bei 10°	ΔV in $\frac{0}{10}$ aus der Dichte bei 20°
24	I	<u><i>o</i>-Toluidin + <i>m</i>-Kresol</u> 30·609		-216 -214	-0·184	-0·615	-0·567
3	II	Äthylacetat 8·84	Äthyl- succinat 15	-200 -200 -200	-0·150	-0·63	-0·73
17	II a	Nitrobenzol 11·2	Mono- methylanilin 11·9	+ 43	+0·076	+0·33	+0·36

Nummer	Apparatur	Kubikzentimeter Stoff A	Kubikzentimeter Stoff B	Volumen- änderung	Volumen- änderung	ΔV in $\frac{0}{10}$ d. i. auf 100 cm^3 bezogen bei 10°	ΔV in $\frac{0}{10}$ aus der Dichte bei 20°
18	III	Benzol 28·4	Toluol 33·5	+ 30 + 30 + 30	+0·0223	+0·036	+0·05
19	III	Benzol 24·8	<i>m</i> -Xylol 33·0	+ 66 + 66	+0·0487	+0·080	+0·12
12	III	Essigsäure 33·5	Ameisen- säure 22·02	-160 -158 -156	-0·117	-0·212	-0·210
16	II a	Nitrobenzol 11·9	Monoäthyl- anilin 15·0	+ 24 + 24 + 25	+0·043	+0·16	+0·15
8	III	Nitrobenzol 28·5	<i>o</i> -Toluidin	+ 30 + 30 + 29	0·0022	+0·04	+0·05
22	III	<i>m</i> -Kresol 28·0	Toluol 28·5	- 45 - 45	-0·081	-0·14	-19
10	II	Nitrobenzol 9·6	Diäthyl- anilin 15·0	-128 -128 -128	-0·096	-0·39	1)
14	II	Essigsäure 9·24	Isobutter- säure 15·0	+ 58 + 58	+0·0435	+0·18	2)
7	III a	Nitrobenzol 31·96	Anilin 28·5	+ 88 + 89	+0·158 0·159	+0·26	3)

Anmerkungen.

1 Für eine Mischung aus 0·67 Nitrobenzol und 0·33 Diäthylanilin wurde gefunden: $-0·46 cm^3$ pro 1 Mol.

2 Dichtebestimmungen nicht durchgeführt.

3 R. Kremann und R. Ehrlich kamen nach Versuchsordnung I zum Wert $+0·26 cm^3$.

2. Bestimmung der Dichte der einzelnen Flüssigkeitsgemische.

Wie schon in der Einleitung betont, sind die direkten Bestimmungen der Volumänderung sehr zeitraubend, weil der Mischungsvorgang durch die Glashähne lange Zeit in Anspruch nimmt und man bei dem wiederholten Mischen große Vorsicht auf die Hahnschlüsse anwenden muß. Andererseits ist mit diesen Bestimmungen ein großer Materialverbrauch verbunden, der besonders bei kostspieligen Substanzen ins Gewicht fällt. Ferner sind die erhaltenen Mischungen wenig geeignet zum Studium anderer Eigenschaften, wie der inneren Reibung und besonders der Oberflächenspannung. Wenngleich das in Dilatation befindliche Quecksilber nicht schädigend wirkt auf die Exaktheit der Bestimmung der Volumänderung beim Mischungsvorgang, treten doch mechanische Verunreinigungen der Reaktionsflüssigkeit ein, die bei der Verwendung derselben zur Bestimmung anderer Eigenschaftswerte der erhaltenen Mischung eine Rolle spielen. Wir haben deshalb außer den in einzelnen Fällen angewendeten direkten Bestimmungen der Volumänderung für die genannten zu untersuchenden Mischungen aus Dichtebestimmung die eintretenden Volumänderungen beim Mischungsvorgang berechnet.

Die Methode der Dichtebestimmung war die bekannte mittels Sprengel'schen Pyknometers. Wir geben die Resultate unserer Bestimmungen in folgenden Tabellen wieder, in denen in jeder letzten Spalte die Formeln für die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur mitgeteilt sind, die den Ausdruck der graphischen Darstellung der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur, wie wir sie für die inter-, beziehungsweise extrapolatorische Ermittlung der Dichte bei bestimmter Temperatur stets angewendet haben, wiedergeben.

Diese Wiedergabe in extenso scheint uns vor allem deshalb wichtig, weil wir die Kenntnis der Dichte ein und derselben Mischung zur Bestimmung der Werte anderer Eigenschaften, wie der inneren Reibung und Oberflächenspannung, an den identischen Mischungen bedürfen, auf die wir uns dann in den folgenden Mitteilungen berufen werden. Wir lassen also in den Tabellen VII bis XXII die diesbezüglichen Daten folgen.

Tabelle VII.

Nr. 1. System Methylacetat—Äthylacetat.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Methylacetat	27·5 37·9	0·9231 0·9107	0·9559 (1—0·001247 t)
3 Mol Methylacetat 1 Mol Äthylacetat	24·9 31·5	0·9174 0·9022	0·9500 (1—0·001379 t)
1 Mol Methylacetat 1 Mol Äthylacetat	26·0 38·9	0·9071 0·8916	0·9383 (1—0·001278 t)
1 Mol Methylacetat 1 Mol Äthylacetat	70·0	0·8471	—
Äthylacetat	24·8 39·8	0·8932 0·8782	0·9229 (1—0·001 71 t)

Tabelle VIII.

Nr. 2. System Äthylacetat—Äthyltrichloracetat

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Trichloracetat	25·5 44·6 61·6	1·3753 1·3483 1·3238	1·4131 (1—0·001016 t)
3 Mol Trichloracetat 1 Mol Äthylacetat	25·3 43·9 57·5	1·2867 1·2608 1·2415	1·3221 (1—0·001059 t)
1 Mol Trichloracetat 1 Mol Äthylacetat	27·1 51·0 61·0	1·1770 1·1445 1·1309	1·2144 (1—0·001132 t)
1 Mol Trichloracetat 1 Mol Äthylacetat	25·4 59·0	1·0498 1·0062	1·0830 (1—0·001200 t)

Tabelle IX.

Nr. 3. System Äthylacetat—Äthylsuccinat.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - at)$
Äthylsuccinat	24·6	1·0352	1·0608 (1—0·000978 t)
	39·9	1·0197	
	52·3	1·0062	
	64·0	0·9941	
9 Mol Äthylsuccinat 1 Mol Äthylacetat	27·2	1·0254	1·0535 (1—0·000969 t)
	42·1	1·0102	
3 Mol Äthylsuccinat 1 Mol Äthylacetat	30·0	1·0092	1·0301 (1—0·001026 t)
	42·9	0·9969	
	53·0	0·9848	
	61·5	0·9760	
1 Mol Äthylsuccinat 1 Mol Äthylacetat	24·4	0·9913	1·0171 (1—0·001032 t)
	40·7	0·9749	
	59·0	0·9534	
3·75 Mol Äthylacetat 6·25 Mol Äthylsuccinat	26·4	1·0017	1·0294 (1—0·001041 t)
	50·0	0·9764	
3 Mol Äthylacetat 1 Mol Äthylsuccinat	28·4	0·9482	0·9816 (1—0·001179 t)
	46·7	0·9275	

Tabelle X.

Nr. 4. System Äthylacetat—Äthylbenzoat.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
3 Mol Äthylacetat 1 Mol Äthylbenzoat	26·6	0·9445	0·9726 (1—0·001104 t)
	49·6	0·9198	
1 Mol Äthylacetat 1 Mol Äthylbenzoat	26·6	1·0067	1·0329 (1—0·000964 t)
	49·6	0·9842	
1 Mol Äthylacetat 3 Mol Äthylbenzoat	26·0	1·0212	1·0458 (1—0·000893 t)
	37·5	1·0104	
	51·8	0·9965	
Äthylbenzoat	33·2	1·0346	1·0649 (1—0·000856 t)
	57·5	1·0125	
	69·0	1·0016	

Tabelle XI.

Nr. 6. System Äthylacetat—Isoamyläther.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Isoamyläther	25·2	0·7838	0·8046 (1—0·001017 t)
	43·6	0·7692	
	53·3	0·7608	
	64·0	0·7519	
3 Mol Isoamyläther 1 Mol Äthylacetat	25·8	0·7988	0·8208 (1—0·001056 t)
	41·0	0·7855	
	52·5	9·7750	
1 Mol Isoamyläther 1 Mol Äthylacetat	25·1	0·8179	0·8411 (1—0·001096 t)
	39·1	0·8052	
	51·4	0·7934	
1 Mol Isoamyläther 1 Mol Äthylacetat	25·2	0·8466	0·8736 (1—0·001202)
	49·8	0·8208	

Tabelle XII.

Nr. 8. System Nitrobenzol—*o*-Toluidin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d = d_0 (1 - at)$
3 Mol Nitrobenzol 1 Mol <i>o</i> -Toluidin	25·3	1·1440	1·1679 (1—0·000804 t)
	44·3	1·1262	
	55·7	1·1158	
	66·6	1·1051	
1 Mol Nitrobenzol 1 Mol <i>o</i> -Toluidin	25·5	1·0928	1·1160 (1—0·000816 t)
	46·5	1·0738	
	64·8	1·0570	
<i>o</i> -Toluidin	25·8	1·0426	1·0648 (1—0·000816 t)
	41·3	1·0291	
	55·0	1·0173	
	66·3	1·0073	

Tabelle XIII.

Nr. 9. System Nitrobenzol—Dimethylanilin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - at)$
Nitrobenzol	20·5	1·203	1·2222 (1—0·0007804 t)
	30·5	1·193	
	40·5	1·184	
	50·4	1·174	
	60·0	1·165	
	69·0	1·155	
	75·0	1·152	
3 Mol Nitrobenzol 1 Mol Dimethylanilin	25·5	1·1343	1·1584 (1—0·000819 t)
	50·5	1·1105	
	65·0	1·09645	
	76·0	1·0861	
1 Mol Nitrobenzol 1 Mol Dimethylanilin	25·5	1·0643	1·0869 (1—0·000819 t)
	50·7	1·0419	
	60·0	1·0334	
	70·3	1·0241	
1 Mol Nitrobenzol 3 Mol Dimethylanilin	25·7	1·0045	1·0266 (1—0·000841 t)
	39·0	0·9930	
	50·6	0·9826	
	60·0	0·9749	
	69·7	0·9666	
	79·5	0·9581	

Tabelle XIV.

Nr. 10. System Nitrobenzol—Diäthylanilin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - at)$
2 Mol Nitrobenzol 1 Mol Diäthylanilin	21·0	1·0880	1·1072 (1—0·000791 t)
	31·4	1·0801	
	40·5	1·0722	
	60·0	1·0550	
	69·0	1·0460	
1 Mol Nitrobenzol 2 Mol Diäthylanilin	25·9	0·9961	1·0147 (1—0·000772 t)
	35·5	0·9881	
	49·5	0·9765	
	60·0	0·9677	
	70·0	0·9601	
Diäthylanilin	25·5	0·9303	0·9508 (1—0·0008455 t)
	50·5	0·9104	
	65·0	0·8986	
	76·0	0·8898	

Tabelle XV.

Nr. 11. System *m*-Kresol—Dimethylanilin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - at)$
1 Mol <i>m</i> -Kresol 3 Mol Dimethylanilin	25·5	0·9706	0·9925 (1—0·000846 t)
	41·0	0·9581	
	55·7	0·9459	
	70·1	0·9338	
1 Mol <i>m</i> -Kresol 1 Mol Dimethylanilin	25·6	0·9900	1·0113 (1—0·000815 t)
	41·3	0·9773	
	68·0	0·9552	
	80·1	0·9455	
3 Mol <i>m</i> -Kresol 1 Mol Dimethylanilin	25·4	1·0103	1·0313 (1—0·000795 t)
	44·0	0·9955	
	57·1	0·9848	
	73·4	0·9714	

Tabelle XVI.

Nr. 12. System Essigsäure—Ameisensäure.

Zusammensetzung der Mischung	t	d	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Essigsäure	—	—	1·0716 (1—0·001026 t) ¹
19 Mol Essigsäure	25·5	1·0527	1·0807 (1—0·001020 t)
1 Mol Ameisensäure	54·3	1·0208	
3 Mol Essigsäure 1 Mol Ameisensäure	25·5	1·0769	1·1063 (1—0·001040 t)
	41·9	1·0586	
	56·6	1·0414	
	66·6	1·0293	
	77·1	1·0159	
1 Mol Essigsäure 1 Mol Ameisensäure	25·2	1·1138	1·1435 (1—0·001030 t)
	42·2	1·0938	
	59·1	1·0736	
	76·0	1·0536	
1 Mol Essigsäure 3 Mol Ameisensäure	24·9	1·1579	1·1874 (1—0·001002 t)
	50·1	1·1272	
	61·9	1·1129	
	69·0	1·1036	
Ameisensäure	25·0	1·2138	1·2452 (1—0·001001 t)
	34·8	1·2016	
	46·3	1·1872	
	55·1	1·1764	
	65·5	1·1630	
	75·0	1·1497	

¹ t , d_t nach Angaben in Landoldt-Börnstein.

Tabelle XVII.

Nr. 13. System *m*-Xylol—Dimethylanilin.

Zusammensetzung der Mischung	<i>t</i>	<i>d_t</i>	$d_t = d_0(1 - at)$
Dimethylanilin	25.4	0.9523	0.9742 (1 - 0.000868 <i>t</i>)
	35.5	0.9441	
	49.4	0.9323	
	60.0	0.9237	
	74.9	0.9110	
7.13 Mol Dimethylanilin 2.87 Mol <i>m</i> -Xylol	26.0	0.9264	0.9477 (1 - 0.000862 <i>t</i>)
	41.0	0.9140	
	55.0	0.9027	
2.66 Mol Dimethylanilin 7.34 Mol <i>m</i> -Xylol	27.4	0.8853	0.9094 (1 - 0.000938 <i>t</i>)
	41.2	0.8740	
	51.7	0.8648	

Tabelle XVIII.

Nr. 15. System Anilin—*n*-Propylalkohol.

Zusammensetzung der Mischung	<i>t</i>	<i>d_t</i>	$d_t = d_0(1 - at)$
Anilin	29.0	1.0162	1.0415 (1 - 0.000844 <i>t</i>)
	95.8	0.9575	
	129.5	0.9278	
6.5 Mol Anilin 3.5 Mol Propylalkohol	26.6	0.9564	0.9798 (1 - 0.000878 <i>t</i>)
	63.4	0.9248	
2.03 Mol Anilin 7.97 Mol Propylalkohol	25.8	0.8623	0.8855 (1 - 0.001014 <i>t</i>)
	40.5	0.8497	
	52.5	0.8388	

Tabelle XIX.

Nr. 16. System Nitrobenzol—Monoäthylanilin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - at)$
3 Mol Nitrobenzol 1 Mol Monoäthylanilin	28·1	1·1232	1·1494 (1—0·000810 t)
	46·6	1·1062	
	63·1	1·0904	
1 Mol Nitrobenzol 1 Mol Monoäthylanilin	29·0	1·0595	1·0854 (1—0·000822 t)
	47·3	1·0435	
	63·4	1·0289	
1 Mol Nitrobenzol 3 Mol Monoäthylanilin	28·1	1·0040	1·0278 (1—0·000826 t)
	48·7	1·9866	
	62·2	0·9747	
Monoäthylanilin	27·0	0·9553	0·9792 (1—0·000874 t)
	47·6	0·9378	
	60·0	0·9265	

Tabelle XX.

Nr. 17. System Nitrobenzol—Monomethylanilin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d	$d_t = d_0 (1 - at)$
3 Mol Nitrobenzol 1 Mol Monomethylanilin	26·5	1·1379	1·1620 (1—0·000793 t)
	40·2	1·1251	
	52·0	1·1145	
	60·8	1·1063	
	72·2	1·0953	
	83·4	1·0850	
1 Mol Nitrobenzol 1 Mol Monomethylanilin	27·0	1·0820	1·1061 (1—0·000804 t)
	39·5	1·0710	
	52·4	1·0596	
	63·1	1·0497	
1 Mol Nitrobenzol 3 Mol Monomethylanilin	29·3	1·0274	1·0522 (1—0·000806 t)
	50·6	1·0092	
	60·5	1·0008	
Monomethylanilin	25·8	0·9819	1·0028 (1—0·000798 t)
	50·9	0·9622	
	65·7	0·9498	

Tabelle XXI.

Nr. 18. System Benzol—Toluol.

Zusammensetzung der Mischung	t	d	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Benzol	—	—	$0.8994 (1 - 0.001325 t)^1$
3 Mol Benzol 1 Mol Toluol	27.0 42.2 55.7	0.8675 0.8513 0.8376	$0.8956 (1 - 0.001163 t)$
1 Mol Benzol 1 Mol Toluol	25.3 40.7 54.8 65.5	0.8653 0.8505 0.8366 0.8253	$0.8902 (1 - 0.001100 t)$
1 Mol Benzol 3 Mol Toluol	25.8 37.4 46.7	0.8625 0.8516 0.8430	$0.8865 (1 - 0.001052 t)$
Toluol	21.0 30.0 40.5 50.0 60.0 70.0	0.8640 0.8566 0.8477 0.8393 0.8293 0.8215	$0.8824 (1 - 0.000982 t)$

1 Nach Angaben von Young.

Tabelle XXII.

Nr. 19. System Benzol—*m*-Xylol.

Zusammensetzung der Mischung	<i>t</i>	<i>d</i>	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
3 Mol Benzol 1 Mol <i>m</i> -Xylol	26·1 43·0	0·8667 0·8499	0·8930 (1—0·001107 <i>t</i>)
1 Mol Benzol 1 Mol <i>m</i> -Xylol	27·0 42·8 54·6	0·8628 0·8480 0·8370	0·8882 (1—0·001053 <i>t</i>)
1 Mol Benzol 3 Mol <i>m</i> -Xylol	27·4 42·0 50·5 61·2	0·8609 0·8480 0·8401 0·8305	0·8850 (1—0·001016 <i>t</i>)

Tabelle XXIII.

Nr. 20. System Äthylacetat—*n*-Amylacetat.

Zusammensetzung der Mischung	<i>t</i>	<i>d</i>	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
0·49 Mol Äthylacetat 0·51 Mol Amylacetat	27·1 39·1	0·8717 0·8590	0·9004 (1—0·001176 <i>t</i>)
Amylacetat	25·6 36·5	0·8616 0·8511	0·8863 (1—0·001087 <i>t</i>)

Tabelle XXIV.

Nr. 21. System Benzol—*m*-Kresol.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0(1 - \alpha t)$
<i>m</i> -Kresol	20·0	1·0339	1·0493 (1—0·000711 t)
	30·5	1·0269	
	45·0	1·0159	
	55·0	1·0074	
	65·0	1·0007	
	75·0	1·9934	
3 Mol <i>m</i> -Kresol 1 Mol Benzol	21·8	0·9987	1·0180 (1—0·000967 t)
	31·4	0·9914 ⁵	
	40·5	0·9840 ⁵	
	60·8	0·9664	
1 Mol <i>m</i> -Kresol 2 Mol Benzol	20·0	0·9615	0·9795 (1—0·000878 t)
	30·5	0·9539	
	40·0	0·9458	
	50·5	0·9368	
	60·0	0·9279	
3 Mol Benzol 1 Mol <i>m</i> -Kresol	23·0	0·9163	0·9381 (1—0·000980 t)
	32·0	0·9088	
	40·5	0·9010	
	50·0	0·8922	
	60·0	0·8820	
Benzol	—	—	0·8993 (1—0·001192 t) ¹

¹ Nach Angaben im Landolt-Börnstein.

Tabelle XXV.
 Nr. 22. System Toluol—*m*-Kresol.

Zusammensetzung der Mischung	<i>t</i>	<i>d_t</i>	$d_t = d^0 (1 - \alpha t)$
3 Mol <i>m</i> -Kresol 1 Mol Toluol	24·0	0·9889	1·0088 (1—0·000928 <i>t</i>)
	30·0	0·9844	
	40·0	0·9762	
	50·0	0·9682	
	60·0	0·9599	
1 Mol <i>m</i> -Kresol 1 Mol Toluol	20·5	0·9494	0·9676 (1—0·000881 <i>t</i>)
	30·0	0·9421	
	40·0	0·9335	
	50·0	0·9251	
	60·0	0·9166	
3 Mol Toluol 1 Mol <i>m</i> -Kresol	26·8	0·9021	0·9271 (1—0·000991 <i>t</i>)
	35·0	0·8948	
	45·0	0·8856	
	50·0	0·8813	
	61·0	0·8708	

Tabelle XXVI.
 Nr. 23. System Methylalkohol—*n*-Propylalkohol.

Zusammensetzung der Mischung	<i>t</i>	<i>d_t</i>	$d = d^0 (1 - \alpha t)$
Methylalkohol	—	—	0·8103 (1—0·001135 <i>t</i>) ¹
3 Mol Methylalkohol 1 Mol <i>n</i> -Propylalkohol	26·9	0·7901	0·8135 (1—0·001083 <i>t</i>)
	44·5	0·7741	
	58·8	0·7621	
1 Mol Methylalkohol 1 Mol Propylalkohol	26·1	0·7941	0·8160 (1—0·001030 <i>t</i>)
	43·8	0·7794	
1 Mol Methylalkohol 3 Mol <i>n</i> -Propylalkohol	25·0	0·7980	0·8195 (1—0·001054 <i>t</i>)
	44·0	0·7814	
<i>n</i> -Propylalkohol	—	—	0·8208 (1—0·001024 <i>t</i>) ¹

¹ Daten nach Young.

Tabelle XXVII.

Nr. 24. System *m*-Kresol—*o*-Toluidin.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
1 Mol <i>o</i> -Toluidin 3 Mol <i>m</i> -Kresol	—	—	1·0452 (1—0·000782 t) ¹
1 Mol <i>o</i> -Toluidin 1 Mol <i>m</i> -Kresol	26·3	1·0169	1·0386 (1—0·000802 t)
	54·4	0·9938	
	68·0	0·9820	
	78·0	0·9739	
3 Mol <i>o</i> -Toluidin 1 Mol <i>m</i> -Kresol	25·1	1·0069	1·0276 (1—0·000794 t)
	38·0	0·9966	
	68·0	0·9713	
<i>o</i> -Toluidin	26·0	0·9937	1·0151 (1—0·000808 t)
	42·6	0·9801	
	54·0	0·9706	
	65·0	0·9617	
	77·4	0·9515	

¹ Aus der (v , x) Kurve interpoliert.

Tabelle XXVIII.

Nr. 26. System Amylformiat—Propylacetat.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Propylacetat	27·8	0·8749	0·9048 (1—0·001203 t)
	39·2	0·8629	
	55·8	0·8436	
7·4 Mol Propylacetat 2·6 Mol Amylformiat	27·9	0·8737	0·9028 (1—0·001171 t)
	41·7	0·8587	
	55·0	0·8447	
3 Mol Propylacetat 7 Mol Amylformiat	28·1	0·8712	0·8998 (1—0·001125 t)
	45·0	0·8544	
	55·5	0·8433	
Amylformiat	27·0	0·8710	0·8970 (1—0·001097 t)
	52·3	0·8456	
	71·0	0·8268	

Tabelle XXIX.
 Nr. 27. System *o*-Xylol—*m*-Xylol.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
<i>o</i> -Xylol	26·0	0·8753	0·8974 (1—0·000937 t).
	37·2	0·8661	
	47·0	0·8582	
	56·5	0·8500	
7·29 Mol <i>o</i> -Xylol 2·71 Mol <i>m</i> -Xylol	30·5	0·8675	0·8940 (1—0·000955 t)
	44·7	0·8544	
	55·9	0·8458	
2·69 Mol <i>o</i> -Xylol 7·31 Mol <i>m</i> -Xylol	26·9	0·8639	0·8861 (1—0·000907 t)
	42·1	0·8512	
	52·4	0·8424	
<i>m</i> -Xylol	26·0	0·8605	0·8827 (1—0·000957 t)
	41·4	0·8478	
	54·0	0·8367	
	64·0	0·8282	

Tabelle XXX.
 Nr. 28. System *m*-Xylol—*p*-Xylol.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
7·54 Mol <i>m</i> -Xylol 2·46 Mol <i>p</i> -Xylol	25·9	0·8596	0·8818 (1—0·000956 t)
	37·2	0·8500	
	47·9	0·8408	
	60·3	0·8299	
2·92 Mol <i>m</i> -Xylol 7·08 Mol <i>p</i> -Xylol	28·0	0·8557	0·8797 (1—0·000979 t)
	42·7	0·8431	
	53·3	0·8337	
<i>p</i> -Xylol	25·2	0·8564	0·8786 (1—0·000989 t)
	50·0	0·8350	
	63·0	0·8235	

Tabelle XXXI.

Nr. 29. System *o*-Xylol—*p*-Xylol.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
6·81 Mol <i>p</i> -Xylol 3·19 Mol <i>o</i> -Xylol	32·2 49·8 65·0	0·8576 0·8429 0·8293	0·8860 (1—0·000981 t)
1·85 Mol <i>p</i> -Xylol 8·15 Mol <i>o</i> -Xylol	28·9 48·8 60·8	0·8694 0·8527 0·8427	0·8935 (1—0·000929 t)

Tabelle XXXII.

Nr. 30. System Brombenzol—Chlorbenzol.

Zusammensetzung der Mischung	t	d_t	$d_t = d_0 (1 - \alpha t)$
Chlorbenzol	26·2 42·0 51·1 61·3	1·0986 1·0829 1·0725 1·0623	1·1258 (1—0·000935 t)
2·02 Mol Brombenzol 7·98 Mol Chlorbenzol	35·9 47·3 63·6	1·1709 1·1569 1·1390	1·2116 (1—0·000946 t)
6·74 Mol Brombenzol 3·26 Mol Chlorbenzol	42·6 53·0	1·3212 1·3077	1·3775 (1—0·000943 t)
Brombenzol	25·0 35·6 44·5	1·4839 1·4701 1·4582	1·5164 (1—0·000853 t)

B. Bestimmung der Mischungswärmen.

1. Beschreibung der Versuchsmethode.

Zur Bestimmung der Mischungswärme bedienten wir uns eines Calorimeters, das aus drei ineinandergestellten Messinggefäßen bestand, die in einem Holzbottich eingestellt waren. Letzterer war mit Wasser gefüllt, welches auf die Temperatur gebracht war, bei welcher die Mischungswärme bestimmt werden sollte. Bei der Bestimmung bei Zimmertemperatur war gegebenenfalls der Holzbottich auch mit Sägespänen angefüllt, bei welcher Anordnung wir gleichfalls recht günstige Verhältnisse in bezug auf Vor- und Nachperiode beobachteten. In dem innersten Gefäß des Calorimeters befand sich eine bestimmte, auf die betreffende Versuchstemperatur gebrachte Menge der einen Substanz. In derselben stand entweder ein dünnwandiges Glasgefäß mit der entsprechenden Menge der zweiten Komponente der Mischung, das zur Erzielung der Mischung im geeigneten Zeitpunkt zertrümmert wurde, oder aber ein einem Ostwald'schen Pyknometer nachgebildetes Glasgefäß, aus dem die zweite Substanz zwecks Mischung ausgeblasen wurde. Im ersteren Falle tauchte in das Glasgefäß mit der zweiten Flüssigkeit eine kleine, spitzkantige Keule aus Messing, der »Zertrümmerer«. In die erste Flüssigkeit tauchte ein Thermometer, das bei großen Wärmeeffekten das Ablesen von $\frac{1}{100}$, bei geringen von $\frac{1}{1000}^{\circ}$ gestattete. Außerdem befand sich ein Rührer aus Kupfer oder Messing im innersten Calorimetergefäß, in dem die Mischung vorgenommen wurde. In einzelnen Fällen war dieses Calorimetergefäß aus Weißblech. In den Fällen, in denen der Mischungsvorgang zweier organischen Säuren studiert wurde, bestand das innere Calorimetergefäß und der Rührer aus Glas. Zur Kapazitätsbestimmung dieser verschiedenen von uns verwendeten Calorimeterausrüstungen nahmen wir für die einzelnen Bestandteile folgende spezifische Wärmen an:

Messing: 0·0933 Calorien,
Kupfer: 0·0933 Calorien,
Weißblech: 0·10808 Calorien,

Glas: 0·019 Calorien,

Eintauchendes Thermometer pro 1 cm^3 : 0·47 Calorien

und ergaben sich für dieselben die folgenden Wärmekapazitäten:

Nr.	Calorimeter- ausrüstung und Rührer bestehen aus	Wärmekapazität
I	} Metall }	11·03
II		5·155
III		4·454
IV		12·96
V	Glas	14·67
VI	Metall	5·00
VII	} Glas }	7·70
VIII		8·00

Während bei den Ausrüstungen I bis V die zweite Substanz sich je in einem bestimmten zu zertrümmernden Glasgefäß befand, erfolgte bei den Ausrüstungen VI bis VIII die Mischung durch Ausblasen der Flüssigkeit aus je dem gleichen Glasgefäß. Demgemäß ist bei den Versuchen mit der Calorimeternausrüstung I bis V jedesmal bei Berechnung der Wärmerscheinungen außer der oben angegebenen Kapazität die bei jedem Versuch verschiedene Kapazität des Glasgefäßes, in dem die zweite Substanz sich befand, in Rechnung zu setzen. Es sind in den diesbezüglichen Tabellen demgemäß die Gewichte der Glasgefäße verzeichnet.

Bei den Ausrüstungen VI bis VIII, wo je dasselbe Glasgefäß Verwendung fand, ist dessen Wärmekapazität bereits im Ausdruck für die Kapazität der betreffenden Calorimeternausrüstung miteinbezogen. Bezeichnet man also mit K die

Wärmekapazität der Calorimeterausrüstung, mit G das Gewicht der Mischung, mit c deren Wärmekapazität und mit t den korrigierten Temperaturanstieg im Calorimeter, so ist die Mischungswärme in letzteren Fällen (VI—VIII) durch

$$dE = K.t + G.c.t,$$

in ersteren Fällen durch

$$dE = K.t + ctG + Gl.t \cdot 0.19$$

gegeben, wenn » Gl « das Gewicht des zu zertrümmernden Glasgefäßes bedeutet.

Was die Ermittlung des aus Vor- und Nachperiode korrigierten Temperaturanstieges im Calorimeter anlangt, so haben wir dieselbe, da es sich ja stets um rasch verlaufende Vorgänge handelt, durch graphische Extrapolation ermittelt.

Aus den obigen Formeln sehen wir also, daß die Kenntnis der spezifischen Wärmen der in den einzelnen Fällen erhaltenen Mischungen zur Auswertung von dE nötig ist. Wenngleich der Fehler bei Auswertung mit den nach der Mischungsregel aus der spezifischen Wärme der reinen Substanzen berechneten spezifischen Wärmen der Mischung nicht sehr groß sein kann, so haben wir gleichwohl die spezifischen Wärmen für die einzelnen Mischungen und vergleichsweise einzelner der von den verwendeten reinen Substanzen experimentell ermittelt.

2. Ermittlung der spezifischen Wärmen der Einzelmischungen und einzelner reiner Substanzen.

Die Methode der Bestimmung war die folgende: Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit war in einem dünnwandigen Glasgefäß eingefüllt, das durch mehrstündiges Stehen im Thermostaten auf eine bestimmte Anfangstemperatur gebracht wurde.

Nachdem mit Sicherheit Temperaturengleich zwischen dem gefüllten Glasgefäß und dem Thermostaten angenommen werden konnte, wurde das Glasgefäß rasch in ein mit Wasser gefülltes Kalorimeter aus Messing eingebracht. Das Kalorimeter

war in der gleichen Weise montiert, wie bei der Beschreibung der Methode der Bestimmung der Mischungswärme auseinander-gesetzt wurde.

Es kamen zur Bestimmung der spezifischen Wärme zwei verschiedene Calorimeterausrüstungen zur Verwendung:

Calorimeter-ausrüstung	Wasserwert des Calorimeters mit Rührer und Thermo-meter	Gramm Wasser im Calorimeter	Wasserwert des mit Wasser gefüllten Calorimeters
I	10	350	360
II	5	420	425

Aus dem beobachteten Temperaturanstieg der Calorimeter-flüssigkeit wurde in bekannter Weise aus der Vor- und Nachperiode die korrigierte Anfangs- und Endtemperatur teils nach der Regnault-Pfaundler'schen Formel, teils auf graphischem Wege bestimmt. Es berechnen sich in den einzelnen Fällen die spezifischen Wärmen der untersuchten Substanzen, beziehungs-weise Mischungen nach der Formel

$$c = \frac{w \Delta t - g\gamma \cdot (t - \tau_e)^1}{m(t - \tau_c)}$$

Wir lassen nun die Messungen über die spezifischen Wärmen der Mischungen, deren Wärmetönung beim Mischen von uns beobachtet wurde, sowie einzelne Bestimmungen der spezifischen Wärme der reinen Komponenten tabellarisch folgen.

¹ Hier bedeuten:

w = Wasserwert der Calorimeterausrüstung.

τ = Anfangstemperatur des Calorimeters.

t = Anfangstemperatur der Mischung.

τ = korrigierte Endtemperatur.

$\Delta t = \tau_e - \tau_a$ = korrigierter Temperaturanstieg.

g = Gewicht des Glasgefäßes.

γ = Wärmekapazität des Glases = 0.19.

m = Masse der Mischung.

c = Wärmekapazität der Mischung.

Tabelle

Spezifische Wärme der

Substanz	Gewicht		Anfangstemperatur	Korrigierte Endtemperatur	Temperaturanstieg des Calorimeters korrigiertes Δt
	des Glases in Gramm	der Substanz in Gramm			
Amylformiat	11·940	15·230	64·80°	16·09°	1·143°
Propylacetat	9·941	16·777	64·80°	17·18°	1·098°
Methylalkohol	10·2185	14·3585	64·50°	14·01°	1·31°
Propylalkohol	11·2780	15·877	64·00° 64·50°	12·78° 17·56°	1·48° 1·36°
<i>p</i> -Xylol	10·706	14·035	64·50°	17·09°	0·900°
<i>o</i> -Xylol	10·321	15·600	64·50°	14·77°	1·070°
<i>m</i> -Xylol	10·803 9·189	15·819 16·857	65·00° 55·10°	16·82° 15·215°	0·950° 0·915°
Dimethylanilin	8·605	15·631	64·50°	17·89°	0·955°
Anilin	11·175	19·124	65·00°	20·66°	1·208°
Nitrobenzol	11·638 11·638	24·653 24·653	64·00° 64·50° 97·55°	15·70° 16·14° 19·711°	1·25° 1·24° 2·381°
<i>o</i> -Toluidin	11·767	18·746	64·50°	16·480° 14·80°	1·28° 1·32°
Chlorbenzol	10·170	20·563	65·00°	16·21°	1·010°
Brombenzol	11·118	28·113	65·00° 64·50°	16·90° 18·99°	1·000° 0·944°

XXXIII.

verwendeten reinen Substanzen.

Spezifische Wärme c	Molekularwärme Mc	Calorimeterausrüstung	Literaturangaben
0·509	58·71	II	—
0·472	48·19		—
0·617	19·75		Timofejew $c_{20} = 0·600$; Lecher $c_{13}^5 = 0·624$; Bose $c_{27}^{21} = 0·607$; Kopp $c_{43}^{23} = 0·645$.
0·640 0·641	38·50		Pagliani $c_{21}^{23} = 0·659$; Timofejew $c_{20} = 0·579$; Bose $c_{27}^{27} = 0·568$.
0·428	45·40		—
0·450	47·81		—
0·400 0·387	42·44 —		I
0·449	54·44	II	Schiff $c_{82}^8 = 0·443$.
0·495	46·12		Schiff $c_{82}^8 = 0·512$; Timofejew $c_{20} = 0·491$; Bartoli $c_{20} = 0·510$.
0·357 0·360 0·356	44·33 —		I
0·498 0·486	52·72	II	Schiff $c_{83}^{13} = 0·504$.
0·334	37·55		Schiff $c_{64}^7 = 0·325$.
0·239 0·238	37·50		—

Tabelle

Spezifische Wärme von je drei verschiedenen

Nummer	Zusammensetzung	Gewicht	
		des Glases in Gramm	der Substanz in Gramm
7	0·75 Nitrobenzol+0·25 Anilin	10·676	20·573
	0·5 Nitrobenzol+0·5 Anilin	10·523	20·128
	0·25 Nitrobenzol+0·75 Anilin	12·460	19·884
	0·75 Nitrobenzol+0·25 Anilin	10·676	20·573
	0·75 Nitrobenzol+0·25 Anilin	10·676	20·573
	0·50 Nitrobenzol+50 Anilin	10·5225	20·1275
23	0·25 Methylalkohol+0·75 Propylalkohol	11·8965	14·7485
	0·75 Methylalkohol+0·25 Propylalkohol	12·560	15·322
	0·5 Methylalkohol+0·5 Propylalkohol	11·187	14·607
24	0·75 <i>m</i> -Kresol+0·25 Toluidin	11·474	20·457
	0·5 <i>m</i> -Kresol+0·5 Toluidin	9·810	20·597
	0·25 <i>m</i> -Kresol+0·75 Toluidin	11·013	19·924
2	0·75 Äthylacetat+0·25 Äthyltrichloracetat	9·7275	20·944
	0·50 Äthylacetat+0·50 Äthyltrichloracetat	12·549	22·772
	0·25 Äthylacetat+0·75 Äthyltrichloracetat	11·0215	24·659

XXXIV.

Mischungen von den Systemen Nr. 7, 2, 23 und 24.

Anfangs- temperatur	Korrigierte End- temperatur	Temperatur- anstieg im Calori- meter	Spezifische Wärme c	Molekulare Wärme Mc	Calori- meter- aus- rüstung
65·00 64·50	17·72 13·10	1·05 1·17	0·360 0·371	42·20	II
65·00 64·50	14·60 15·20	1·20 1·19	0·404 0·403	43·56	
64·50	14·91	1·32	0·450	45·28	I
55·33	19·153	2·153	0·379	—	
98·00	14·985	1·085	0·373	—	I
98·00	17·55	2·17	0·384	—	
64·50	17·19	1·26	0·615	32·65	II
64·50	16·20 19·53	1·31 1·23	0·604 0·603	23·52	
64·50	18·32	1·19	0·605	27·83	
64·00	14·46	1·46	0·506	60·14	
64·50	13·71	1·43	0·490	52·74	
64·00	15·50	1·34	0·485	52·06	
54·40	16·81	1·087	0·408	—	I
54·48	15·378	1·078	0·332	—	
54·40	16·128	0·958	0·281	—	

Tabelle

Spezifische Wärme je zweier verschiedener

Nummer	Zusammensetzung	Gewicht	
		des Glases in Gramm	der Substanz in Gramm
15	0·65 Anilin+0·35 Propylalkohol	9·509	19·063
	0·20 Anilin+0·80 Propylalkohol	5·277	11·613
28	0·708 <i>p</i> -Xylol+0·292 <i>m</i> -Xylol	10·764	15·832
	0·246 <i>p</i> -Xylol+0·754 <i>m</i> -Xylol	11·504	14·626
27	0·269 <i>o</i> -Xylol+0·731 <i>m</i> -Xylol	12·104	14·826
	0·729 <i>o</i> -Xylol+0·271 <i>m</i> -Xylol	10·656	15·467
29	0·681 <i>p</i> -Xylol+0·319 <i>o</i> -Xylol	11·294	14·947
	0·185 <i>p</i> -Xylol+0·815 <i>o</i> -Xylol	10·566	15·671
30	0·674 Brombenzol+0·326 Chlorbenzol	8·210	23·385
	0·202 Brombenzol+0·798 Chlorbenzol	8·668	21·682
13	0·713 Dimethylanilin+0·287 <i>m</i> -Xylol	10·130	14·865
	0·266 Dimethylanilin+0·734 <i>m</i> -Xylol	10·864	16·768
26	0·701 Amylformiat+0·299 Propylacetat	9·983	14·557
	0·258 Amylformiat+0·742 Propylacetat	10·974	14·000

XXXV.

Mischungen verschiedener Systeme.

Anfangs- temperatur	Korrigierte End- temperatur	Temperatur- anstieg im Calori- meter	Spezifische Wärme c	Molekulare Wärme Mc		
65·00	22·06	1·326	0·592	48·28	II	
65·00	22·80	0·863	0·662	44·26		
65·00	16·68	0·980	0·412	43·72		
65·00	17·69	0·900	0·400	42·44		
64·50	18·82	0·929	0·429	42·92		
65·00	19·78	0·926	0·432	45·80		
64·50	19·70	0·887	0·419	44·50		
65·00	15·90	1·020	0·436	46·29		
65·00	15·93	0·920	0·274	39·20		
65·00	17·91	0·887	0·276			
64·80	16·64	0·951	0·311	37·80		
65·00	17·21	0·942	0·311			
65·00	18·14	0·911	0·432	50·48		
65·00	19·08	0·962	0·408	44·92		
65·00	18·15	0·968	0·472	52·76		
65·00	18·87	0·939	0·465	49·19		

Tabelle
Spezifische Wärme je einer Mischung

Nummer	Zusammensetzung	Gewicht	
		des Glases in Gramm	der Substanz in Gramm
1	0·5 Methylacetat+0·5 Äthylacetat	11·147	17·273
19	0·5 Benzol+0·5 <i>m</i> -Xylol	9·771	17·011
11	0·5 <i>m</i> -Kresol+0·5 Dimethylanilin	9·805	21·422
18	0·5 Benzol+0·5 Toluol	10·0095	17·5855
4	0·5 Äthylacetat+0·5 Äthylbenzoat	9·629	20·324
25	0·5 Essigsäure+0·5 Milchsäure	10·995	20·339
9	0·46 Nitrobenzol+0·54 Dimethylanilin	9·8415	15·6825
22	0·47 Toluol+0·53 <i>m</i> -Kresol	9·4315	14·7760
21	0·54 Benzol+0·46 <i>m</i> -Kresol	10·4600	14·2700
10	0·50 Nitrobenzol+0·5 Diäthylanilin	9·8715	15·8905
16	0·49 Nitrobenzol+0·51 Monoäthylanilin	10·7810	17·5190
20	0·49 Äthylacetat+0·51 Amylacetat	10·8300	14·8700
5	0·50 Äthylacetat+0·50 Amylformiat	9·2480	13·1055
12	0·50 Ameisensäure+0·50 Essigsäure	9·5950	17·2350
14	0·49 Essigsäure+0·51 Isobuttersäure	9·9145	17·9165
17	0·43 Nitrobenzol+0·57 Monomethylanil	9·4540	17·4960

XXXVI.

von verschiedenen Systemen.

Anfangs- temperatur	Korrigierte End- temperatur	Temperatur- anstieg im Calori- meter	Spezifische Wärme c	Molekulare Wärme Mc	
55·10	16·217	1·047	0·438	—	I
55·48	14·685	0·935	0·3765	—	
53·78	17·394	1·164	0·451	—	
55·32	14·78	1·00	0·397	—	
55·08	17·20	1·00	0·378	—	
65·10	13·582	1·392	0·536	—	
65·10	18·25	0·911	0·408	—	II
65·10	16·59	0·940	0·436	—	
65·10	17·92	0·997	0·490	—	
65·10	18·63	0·939	0·423	—	
65·10	16·31	1·052	0·406	—	
65·10	17·34	1·095	0·516	—	
65·10	16·24	0·993	0·525	—	
65·10	16·91	1·187	0·502	—	
65·10	17·77	1·183	0·488	—	
65·10	17·31	0·999	0·405	—	

Die Bedeutung der in den einzelnen Spalten mitgeteilten Werte ist aus dem Tabellenkopf und dessen Überschrift ohne weiteres ersichtlich.

Wie man aus der Tabelle XXXIII sieht, ist die Übereinstimmung der von uns bestimmten spezifischen Wärmen der reinen Substanzen mit den Angaben in der Literatur eine recht befriedigende.

3. Experimentelle Bestimmung der Mischungswärmen der einzelnen Mischungen.

Auf Grund der Kenntnis der spezifischen Wärmen der einzelnen Mischungen konnte nun zur Berechnung der Mischungswärmen, wie sie nach der früher beschriebenen Methode bestimmt worden waren, geschritten werden.

Bevor wir an die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse gehen, sei nur noch eines Nullversuches gedacht, der zeigen sollte, daß bei der von uns angewandten Methode beide zu mischenden Flüssigkeiten in der Tat gleiche Temperaturen aufweisen. Zu diesem Zwecke wurde unter sonstiger Einhaltung der übrigen Versuchsbedingungen sowohl das innere Calorimetergefäß als auch das Glasgefäß, das sonst die zweite Flüssigkeit enthielt, mit Wasser gefüllt. Das bei diesem Versuch verwendete Thermometer war in $\frac{1}{1000}^{\circ}$ geteilt. Nun wurde das Calorimeter, wie in allen übrigen Fällen, zirka zwölf Stunden sich selbst überlassen und nach Bestimmung der Vorperiode über den Temperaturgang des Calorimeters die Mischung vorgenommen und sodann die Nachperiode bestimmt. Bei keinem dieser Nullversuche betrug die Temperatur im Calorimeter mehr als $\pm 0.0002^{\circ}$, was bei den mittleren Molekulargewichten der von uns verwendeten Mischungen pro Mol höchstens 0.1 Calorien, also einen zu vernachlässigenden Betrag, ausmacht. Wir begnügen uns an dieser Stelle mit der tabellarischen Wiedergabe der Versuchsergebnisse, indem ja im einleitenden Teile die Versuchsergebnisse genügend diskutiert erscheinen.

Tabelle XXXVII.

Mischungswärmen je dreier Mischungen des Systems Nr. 2 bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht		Mischungstempe- ratur in Grad	Korrigierte Tempe- raturänderung in Grad	Wärmetonung in Calorien	Wärmetonung pro Gramm in Calo- rien	Wärmetonung pro Mol in Calorien
			des Glases	der Mischung					
2	0.25 Äthylacetat 0.75 Trichloracetat	II	6.76	55.933	33.6	-0.351	7.78	-0.139	-21.2
			17.556	59.709	16.5	-0.575	-14.53	-0.243	-37.2
	0.5 Äthylacetat 0.5 Trichloracetat	II	17.508	105.872	34.2	-0.757	-25.03	-0.236	-31.0
			III	16.849	73.127	15.9	-0.73	-23.3	-0.319
	0.75 Äthylacetat 0.25 Trichloracetat	II	16.640	119.457	16.7	-0.65	-37.3	-0.312	-34.3
			III	16.271	54.427	34.1	-0.396	-11.78	-0.216

Tabelle XXXVIII.

Mischungswärmen je dreier Mischungen des Systems Nr. 7 bei je drei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht		Mischungstemperatur in Grad	Korrigierte Temperaturänderung in Grad	Wärmetönung in Calorien	Wärmetönung pro Gramm in Calorien	Wärmetönung pro Mol in Calorien
			des Glases	der Mischung					
7	0·75 Anilin 0·25 Nitrobenzol	II	17·2085	120·9774	51·6	+1·66	+103·8	+0·865	+87
		III	14·554	51·416	87·6	+1·243	+ 37·5	0·723	73
		II	15·682	147·015	16·5	+2·575	+188·5	1·23	124
	0·5 Anilin 0·5 Nitrobenzol	II	14·390	81·190	86·39	+1·518	+ 61·6	0·76	82
		III	14·057	70·606	52·16	+1·96	+ 70·0	0·995	108
		II	16·570	80·693	13·70	+2·40	+ 98·0	1·22	132
		I	14·257	80·934	14·30	+2·125	+ 98·0	1·22	132
	0·25 Anilin 0·75 Nitrobenzol	II	14·080	45·321	86·3	+1·194	+29·83	0·658	76
		II	15·004	129·867	15·0	+1·90	+107·20	0·825	95

Tabelle XXXIX.

Mischungswärmen je dreier Mischungen des Systems Nr. 23 bei je zwei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht		Mischungstempe- ratur in Grad	Korrigierte Tempe- raturänderung in Grad	Wärmetönung in Calorien	Wärmetönung pro Gramm in Calo- rien	Wärmetönung pro Mol in Calorien	
			des Glases	der Mischung						
23	0·25 Methylalkohol 0·75 Propylalkohol	III	16·193	41·393	34·1	+0·22	+ 7·42	+0·178	+ 9·5	
		II	9·505	81·203	16·3	+0·33	+18·8	0·232	12·2	
	0·5 Methylalkohol 0·5 Propylalkohol	II	14·451	73·425	30·00	+0·345	+22·9	0·312	14·3	
		III	15·8075	60·182	15·20	+0·5	+25·0	0·415	19·1	
	0·75 Methylalkohol 0·25 Propylalkohol	II		17·240	46·581	34·20	+0·57	+20·8	0·448	17·4
				14·650	73·380	14·60	+0·70	+36·8	0·500	19·5

Tabelle XL.

Mischungswärmen je dreier Mischungen des Systems Nr. 24 bei je drei verschiedenen Temperaturen.

Nr.	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht		Mischungstempe- ratur in Grad	Korrigierte Tempe- raturänderung in Grad	Wärmetönung in Calorien	Wärmetönung pro Gramm in Calo- rien	Wärmetönung pro Mol in Calorien	
			des Glases	der Mischung						
24	0.75 <i>m</i> -Kresol 0.25 <i>o</i> -Toluidin	II	17.342	48.164	90.0	-5.515	-187	-0.378	-410	
		III	14.510	49.066	54.6	-6.173	-198	-4.04	-447	
		II	32.746	68.178	19.4	-7.92	-362	-5.31	-575	
	0.5 <i>m</i> -Kresol 0.5 <i>o</i> -Toluidin			14.328	69.664	90.5	-7.81	-306	-0.441	-475
		III		14.2735	71.4815	55.9	-7.79	-329	-4.6	-495
				16.742	76.924	22.1	-9.30	-422	-5.49	-590
	0.25 <i>m</i> -Kresol 0.75 <i>o</i> -Toluidin	III		17.515	42.884	88.0	-4.466	-114.34	-2.66	-285
		II		18.157	71.50	20.4	-5.95	-253	-3.54	-380

Tabelle XLI.

Mischungswärmen je zweier Mischungen der Systeme Nr. 26, 13, 28, 27, 30, 29 u. 15 bei Zimmertemperatur.

Nummer	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht der Mischung in Gramm	Mischungstemperatur	Korrigierte Temperaturänderung in Calorien	Wärmetönung	
						pro Gramm in Calorien	pro Mol in Calorien
26	0·701 Amylformiat 0·299 Propylacetat	VI	62·6	15 bis 16°	-0·011	-0·006	-0·67
	0·258 Amylformiat 0·742 Propylacetat		64·7		-0·053	-0·029	-3·07
13	0·713 Dimethyl- anilin 0·287 <i>m</i> -Xylol		65·5		+0·353	+0·018	+2·58
	0·266 Dimethyl- anilin 0·734 <i>m</i> -Xylol		65·1		+0·580	+0·028	+3·04
28	0·708 <i>p</i> -Xylol 0·292 <i>m</i> -Xylol		60·8		-0·040	-0·020	-2·60
	0·246 <i>p</i> -Xylol 0·754 <i>m</i> -Xylol		60·6		-0·006	-0·003	-0·32

Nummer	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht der Mischung in Gramm	Mischungstemperatur	Korrigierte Temperaturänderung in Calorien	Wärmetönung	
						pro Gramm in Calorien	pro Mol in Calorien
27	0·269 <i>o</i> -Xylol 0·731 <i>m</i> -Xylol	VI	62·5	15 bis 16°	+0·045	+0·023	+2·19
	0·729 <i>o</i> -Xylol 0·271 <i>m</i> -Xylol		63·3		+0·030	+0·015	+1·59
30	0·674 Brombenzol 0·326 Chlorbenzol		64·9		+0·075	+0·026	+3·68
	0·202 Brombenzol 0·788 Chlorbenzol		61·7		+0·062	+0·024	+2·90
29	0·681 <i>p</i> -Xylol 0·319 <i>o</i> -Xylol		30·0		+0·038	+0·024	+2·52
	0·185 <i>p</i> -Xylol 0·815 <i>o</i> -Xylol		56·2		+0·020	+0·010	+1·06
15	0·65 Anilin 0·35 Propyl- alkohol		34·9		+3·160	+2·328	+189
	0·20 Anilin 0·80 Propyl- alkohol		38·3		+2·120	+1·682	+115

Tabelle XLII.

Mischungswärmen je einer Mischung der Systeme Nr. 9, 22, 21, 10, 16, 20, 5, 12, 14 und 17 bei Zimmertemperatur.

Nummer	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht der Mischung in Gramm	Mischungstemperatur	Korrigierte Temperaturänderung in Calorien	Wärmetönung	
						pro Gramm in Calorien	pro Mol in Calorien
9	0·46 Nitrobenzol 0·54 Dimethylanilin	VI	42·25	15 bis 16°	-0·114	-0·060	-7·3
22	0·47 Toluol 0·53 <i>m</i> -Kresol		29·86		+2·801	+1·690	+164
21	0·54 Benzol 0·46 <i>m</i> -Kresol		25·67		+3·282	+2·250	+207
10	0·50 Nitrobenzol 0·50 Diäthylanilin		38·91		-0·169	-0·093	-14·7
16	0·49 Nitrobenzol 0·51 Monoäthylanilin		35·72		+0·370	+0·202	+26·8

Nummer	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht der Mischung in Gramm	Mischungstemperatur	Korrigierte Temperaturänderung in Calorien	Wärmetönung	
						pro Gramm in Calorien	pro Mol in Calorien
20	0·49 Äthylacetat 0·51 Amylacetat	VI	31·45	15 bis 16°	+0·700	+0·473	+51·7
5	0·50 Äthylacetat 0·50 Amylformiat		27·61		+0·120	+0·085	+8·65
12	0·50 Ameisensäure 0·50 Essigsäure	VII	44·88		+2·021	+1·366	+72·5
14	0·49 Essigsäure 0·51 <i>i</i> -Buttersäure	VIII	32·25		+0·900	+0·662	+49·2
17	0·43 Nitrobenzol 0·57 Monomethylanilin	VI	—		1·091	—	+

Tabelle XLIII.

Mischungswärmen je einer Mischung der Systeme Nr. 11, 25, 8, 19, 18, 4
und 1 bei Zimmertemperatur.

Nummer	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht		Mischungstemperatur	Korrigierte Temperaturänderung	Wärmetönung in Calorien	Wärmetönung pro Gramm in Calorien	Wärmetönung pro Mol in Calorien
			des Glases	der Mischung					
11	0·5 Dimethylanilin 0·5 <i>m</i> Kresol	I	14·905	74·834	16·30°	-4·685	-223·08	-2·981	-34·5
			14·363	70·477	15·28°	-4·112	-187·29	-2·66	-30·5
25	0·5 Essigsäure 0·5 Milchsäure	V	15·585	81·112	20·6°	+1·16	+ 66·6	+0·821	+61·7
8	0·5 Nitrobenzol 0·5 <i>o</i> -Toluidin	I	15·261	59·024	17·6°	+0·78	+ 30·38	+0·515	+58·0
19	0·5 Benzol 0·5 <i>m</i> -Xylol	I	16·521	72·216	14·2°	+1·084	+44·834	+0·620	+57·0

*) Infolge Fehlens der direkten Messung der spezifischen Wärme wurde der Mittelwert der spezifischen Wärme 0·421 zugrunde gelegt.

Nummer	Zusammensetzung der Mischung	Calorimetrische Ausrüstung	Gewicht		Mischungstemperatur	Korrigierte Temperaturänderung	Wärmetönung in Calorien	Wärmetönung pro Gramm in Calorien	Wärmetönung pro Mol. in Calorien
			des Glases	der Mischung					
18	0·5 Benzol 0·5 Toluol	IV	20·678	148·180	15·15°	+0·433	+32·786	+0·2213	+18·9
4	0·5 Äthylacetat 0·5 Äthylbenzoat	III	20·248	50·213	16·65°	-0·838	-22·86	-0·4552	-54·2
1	0·5 Äthylacetat 0·5 Methylacetat	II	16·910	65·8861	13·25°	+0·273	+10·162	+0·1542	+12·5