Über die Energieänderungen binärer Systeme.

IV. Mitteilung:

Die innere Reibung binärer Gemische

von

R. Kremann, Fr. Gugl und R. Meingast.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Mit 24 Textfiguren.)

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

Zur Aufklärung des Zustandes der beiden Komponenten eines binären Systems wurde unter anderem das Studium der inneren Reibung wechselnder Gemische beider Komponenten herangezogen. Das grundlegende Material ist von Dunstan¹ zusammengetragen worden.

Aus der Tatsache, daß reine assoziierte Stoffe weitaus viscoser sind, als monomolekulare Stoffe, kommt Verfasser zum Schluß, daß sich Assoziation zwischen den Komponenten eines binären Systems durch positive Abweichung respektive Maxima in den Reibungskurven und umgekehrt Zerfall assoziierter Moleküle in binären Lösungen durch negative Abweichung beziehungsweise Minima auf den Reibungskurven bemerkbar machen müßte. Positive Reibungskurven wurden bislang einmal bei solchen Systemen nachgewiesen, bei denen stöchiometrische Verbindungen der Komponenten nachgewiesen wurden oder sehr wahrscheinlich sind,² ja neuer-

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 49. 590; 51, 734 und 56, 370.

² Maxima liegen vor in den Systemen:

Phenol—Anilin Kremann und Ehrlich, Sitzungsber der m-Kresol—Anilin Wiener Akad. 116, Abt. II, 27. Aril 1907

dings wurden solche Kurven mit singularen Schnittpunkten zwei Äste aufgefunden, wenn die Verbindungen in der Lösung nur wenig dissoziiert sind,¹ anderseits beobachtet man aber auch positive Abweichungen bei Systemen, bei denen Bildung von Verbindungen nicht anzunehmen sein dürfte.² Der gewöhnlichste Typus ist der negative Verlauf, während ein streng additiver Verlauf relativ selten ist.³ Wenngleich auch, wie wir in der früheren Mitteilung gesehen haben, normales Verhalten der Komponenten in den Mischungen recht selten ist, bei welchem nach früher Gesagtem additives Verhalten der Reibungskurve zu erwarten gewesen wäre, so erscheint es schon nach dem bisherigen Versuchsmaterial unwahrscheinlich, daß die innere Reibung binärer Systeme eine

Tsakalatos, Bull. Soc. chem. (4) 3,
23 4 und 242.
Faust, Zeitschr. für phys. Chemie, 79, 97 (1912).
Beck, Zeitschr. für phys. Chemie, 58, 425.

Wahrscheinlich, beziehungsweise möglich sind Assoziationen in den Systemen, die positive Reibungskurven zeigen:

Äthylalkohol—Benzol Methylalkohol—Chloroform Äthylalkohol—Tetrachlor- kohlenstoff	Findlay, Zeitschr. für phys. Chemie, 69, 203
Nitrobenzol — Tetrachloräthan Amylalkohol — Diäthylanilin Paraldehyd	Drucker und Kassel.
Chloroform – Aceton	Faust, Zeitschr. für phys. Chemie 29, 97.
Wasser – Äthylalkohol Wasser – Methylalkohol	Dunstan, ibidem 49, 590 und 51, 734.

Wasser-Propylalkohol

Dunstan, ibidem 49, 590 und 51, 734.

1 Systeme aus Senfölen und sekundären Aminen. Kurnakow und Shemstschushni, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 49, 1946-1991.

² Das System Essigsäure-Wasser mit positiver Reibungskurve nach Faust, Zeitschr. für phys. Chemie, 79, 97 und Dunstan 49, 590; 1904.

³ Ein solcher liegt vor im System Benzol -m-Toluol, Schwefelkohlenstoff Chloroform. Linebarger, Zeitschr. für phys. Chemie, 22, 137; ferner beobachteten ihn Beck loc. cit. bei Stoffen, die isomorphe Mischkrystalle liefern.

additive Eigenschaft ist bei normalem Verhalten der Komponenten in der Mischung. So wird von Bingham und Mc. Master¹ bereits darauf hingewiesen, daß bei binären Mischungen der Betrachtung der Viscosität die der Fluidität vorgezogen werden müsse, welcher Ansicht sich auch Drucker und Kassel anschließen.

Um nun zu sehen, welcher der Normaltypus der inneren Reibungskurven ist bei normalem Verhalten der Komponenten in den binären Mischungen und welche Abweichungen von diesem normalen Typus bei verschiedenartigem, anormalem Verhalten der Komponenten eintreten, haben wir die Kurven der inneren Reibung bei einer Reihe von Systemen, bei denen nach unseren früheren Mitteilungen die Volumänderungen, Mischungswärmen und die molare Oberflächenenergie ermittelt worden waren, untersucht. Die im experimentellen Teil mitgeteilten Versuche sind zur Übersichtlichkeit der zu diskutierenden Versuchsresultate in folgenden Figuren graphisch dargestellt.

Betrachten wir zunächst die fünf Systeme, von denen wir annähernd normales Verhalten annehmen können:

Nr.	26.	Propylacetat	-Amylformiat	Fig.	7,
Nr.	13.	Dimethylacetat	— <i>m</i> -Xylol	Fig.	16,
Nr.	27.	o-Xxlol	- <i>m</i> -Xylol	Fig.	8,
Nr.	28.	<i>p</i> -Xylol	— <i>m</i> -Xylol	Fig.	9,
Nr.	29.	<i>p</i> -Xylol	-o-Xylol	Fig.	10.

Nur bei System 26 ist die innere Reibung nahezu additiv. Bei System 13, das System, dem wir neben System 26 aber die größte Annäherung an normales Verhalten zubilligen möchten, zeigt bei beiden untersuchten Temperaturen negative Reibungskurven. Von den Systemen der drei isomeren Xylole zeigt System 27 bei beiden untersuchten Temperaturen negativen Verlauf; dasselbe ist der Fall bei System 28 und 29 bei höherer Temperatur, während bei niederen Temperaturen System 29 ein ziemlich additives Verhalten zeigt und System 28 geradezu Neigung zu positiver Abweichung aufweist.

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 66, 1 und 238 und 57, 234.





















Wir kommen auf Grund dieser Ergebnisse also zum Schluß, daß bei normalem Verhalten der Komponenten die Kurven der inneren Reibung in der Regel negative Abweichungen zeigen und durchaus kein additives Verhalten zu zeigen brauchen.

Was nun die übrigen untersuchten Systeme anlangt, deren Komponenten normale Stoffe darstellen, die sich nach



den Ergebnissen unserer früheren Mitteilungen jedoch anormal verhalten müssen, so sieht man, daß die Systeme je zweier Ester, Nr. 1, Fig. 1; Nr. 2, Fig. 2; Nr. 3, Fig. 3; Nr. 4, Fig. 4; Nr. 6, Fig. 5; Nr. 20, Fig. 5, sowie die Systeme aus Nitrobenzol und alkylierten Aminen, deren Komponenten sich gleichfalls normal verhalten: Nr. 16, Fig. 12; Nr. 9, Fig. 13; Nr. 10, Fig. 14 und Nr. 17, Fig. 15 ausgesprochen negativen Verlauf zeigen, der, wie besonders im System 17, Fig. 15 sogar zum Auftreten eines Minimums führen kann.

Anderseits zeigen die Systeme Benzol-Toluol nach Linnebarger,¹ sowie Nr. 30, Chlorbenzol-Brombenzol (Fig. 18) innerhalb der Versuchsfehler streng additives Verhalten. Den gleichen Typus und Größe negativer Abweichung vom additiven Verhalten, welche die obgenannten Systeme und deren beide Komponenten sich normal verhaltender Stoffe darstellen, zeigen die Systeme:

Nr.	7.	Nitrobenzo	ol—Anilin ²		
Nr.	8.	»	—o-Toluidin	Fig.	11,
Nr.	21.	Benzol	-m-Kresol	Fig.	21,
Nr.	22.	Toluol	-m-Kresol	Fig.	22,

in denen die eine Komporiente normal, die andere jedoch assoziiert ist, also die einzigen der bisher erwähnten Systeme, in denen man an eine Dissoziationserscheinung assoziierter Moleküle denken kann, wenn man die Gültigkeit der Ramsay-Shield-Eötvös'schen Beziehung als zu Recht bestehend annimmt, woran nach den theoretischen Untersuchungen Einstein's über diesen Gegenstand nicht zu zweifeln ist.

Betrachten wir nun noch die Reibungskurven jener Systeme, bei denen beide Komponenten assoziiert sind, wo also gleichfalls Zerfall assoziierter Moleküle denkbar ist. Es sind dies die Systeme:

Nr. 15. Anilin — Propylalkohol Fig. 17,

Nr. 12. Essigsäure-Ameisensäure Fig. 20,

Nr. 14. Essigsäure-Isobuttersäure Fig. 19.

Während in den Systemen Nr. 15 und 14 negative Reibungskurven vorliegen, ist die Reibungskurve des Systems Nr. 12 ziemlich streng additiv.

Aus diesen Versuchen sehen wir also, daß selbst bei starken negativen Abweichungen, ja selbst bei solchen mit Auftreten eines Minimums der Reibungskurve nicht ohne weiteres auf den Zerfall assoziierter Moleküle geschlossen

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 22, 137.

² Siehe Abhandlung von R. Kremann und R. Ehrlich.

werden kann, anderseits das Vorliegen additiven Verhaltens solche Dissoziationserscheinungen nicht ausschließt, denn Systeme, in denen Zerfall assoziierter Moleküle ausgeschlossen ist, zeigen stark negative Abweichung, selbst solche mit Minimum der Reibungskurve; negative Kurven zeigen auch Systeme, in denen normale Verhältnisse der Komponenten in der Mischung sehr wahrscheinlich ist, während additives Verhalten wohl bei normalem Verhalten der Komponenten in der Mischung vorkommen kann, aber auch in solchen Systemen, in denen solches normales Verhalten normaler Komponenten in der Mischung unwahrscheinlich erscheint.

Es erübrigt uns nur noch, auf die positiven Abweichungen der Reibungskurven zu sprechen zu kommen, die durch Assoziationserscheinungen, implicite Bildung stöchiometrisch zusammengesetzter Verbindungen bedingt sein sollen.

Aus dem schon früher Gesagten geht hervor, daß die beim Lösungsvorgang gewiß stets auftretende Assoziationserscheinung selbst bei größerem Betrag denselben nicht unbedingt positive Reibungskurven indizieren. Denn unter den von uns untersuchten und bisher besprochenen Systemen, die typisch negative Reibungskurven aufweisen, befinden sich solche, bei denen sich Assoziation in größerem Betrage bemerkbar machen muß, wie aus dem Auftreten negativer Mischungswärme nach dem in der II. Mitteilung Dargelegten anzunehmen ist, im besondern bei den Systemen Nr. 2, 4, 10 und 9.

Außer den früher erwähnten Fällen, in denen beim Auftreten von Verbindungen der beiden Komponenten eines binären Systems positive Reibungskurven zu beobachten sind, haben wir noch die Reibungskurven der Systeme

Nr. 24. o-Toluidin—*m*-Kresol Fig. 23,

Nr. 11. m-Kresol - Dimethylanilin Fig. 24,

bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Während im ersten System, wo die Mischungswärme des aequionolaren Systems rund 600 cal pro Mol betrug, haben wir ebenso wie im System Anilin—*m*-Kresol, wo die Mischungswärme rund 500 cal (s. I. Mitteilung) betrug, bei beiden untersuchten Temperaturen ein deutliches Maximum in der Reibungskurve beobachtet, das also, wie in allen andern Fällen zweifelsohne im Zusammenhang steht mit der Bildung einer Verbindung beider Komponenten. Ein ganz eigenartiges Verhalten zeigt sich aber beim System Nr. 11. Hier beobachteten wir bei 9° C. eine deutliche negative Kurve der inneren Reibung. Bei 64° C. jedoch liegen die Punkte so, daß eine S-Form der Kurve resultiert, d. h. an der kresolreichen Seite eine positive Abweichung zu erwarten ist. Bei noch höherer Temperatur erfolgt die positive Abweichung bereits im halben Konzentrationsgebiet, während die andere Hälfte negative Abweichung zeigt.

Halten wir daran fest, daß das Auftreten von Verbindungen in binären Systemen in halbwegs größerem Konzentrationsbetrage positiven Verlauf der Reibungskurve bedingt, so wäre man zur Annahme verleitet, daß mit steigender Temperatur die Konzentration der gebildeten Verbindung zunimmt, also eine exotherme Verbindung vorläge. Dies scheint uns aber nach allem, was über derartige Verbindungen bekannt ist, unwahrscheinlich, indem diese Verbindungen mit steigender Temperatur dissoziieren und nicht assoziieren. Dagegen spricht übrigens auch die bei der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur auftretende negative Wärmetönung. Es dürfte dieses Verhalten vielmehr auf Gründe sekundärer Natur zurückzuführen sein. Es scheint uns. daß eben wie erwähnt. negativer Verlauf der Reibungskurve der Normaltypus zu sein. Die Größe der negativen Abweichungen ist bedingt durch bisher unübersehbare Faktoren, die von dem gegenseitigen Verhalten der inneren Reibung der Komponenten sowohl als durch die Temperatur beeinflußt werden. Assoziationserscheinungen vermindern je nach ihrem Betrage diese negativen Abweichungen und können entweder das Vorzeichen der Abweichungen ungeändert lassen, d. h. es bleibt trotz Assoziation die negative Form der Reibungskurve bestehen.

Bei gerade entsprechendem Verhältnis der negativen Abweichungen, wie sie bei normalem Verhalten der Komponenten eintreten und der entgegengesetzt gerichteten Abweichung infolge Assoziationserscheinung kann nun gerade

zufällig additives Verhalten resultieren. Bei Überwiegen des Einflusses der Assoziation resultiert dann die positive Kurve eventuell mit einem Maximum. Bei ein- und demselben System kann, je nach der Temperatur, der eine oder der andere Fall eintreten, wie wir es z. B. beim System Nr. 11 gesehen haben, wo die Bildung der Verbindung von relativ geringer Wärmetönung begleitet ist. Es scheint uns wahrscheinlich, daß bei noch höherer Temperatur die positive Abweichung sich über das gesamte Konzentrationsgebiet erstrecken würde, wobei zunächst auf der kresolarmen Seite ein Inflexionspunkt noch zu sehen sein würde, unter der Voraussetzung, daß infolge des Zerfalles der Verbindung bei höherer Temperatur die Intensität der positiven Abweichung nicht wieder abnehmen und schließlich ganz verschwinden würde. Angedeutet ist ja ein solches Verhalten beim System Nr. 24, wo bei niederer Temperatur 12° C. auf der o-Toluidinreichen Seite, wenn auch bei positiver Abweichung innerhalb des gesamten Konzentrationsgebietes ein Inflexionspunkt deutlich zu sehen ist, der dann auf der Reibungskurve bei 64° C. verschwindet.

Wir glauben also, daß bei positivem Verlaufe der Reibungskurve eventuell mit Maximum man auf Assoziationserscheinungen beziehungsweise die Bildung von Verbindungen im binären System schließen darf, nicht aber umgekehrt, etwa bei additivem oder negativem Verhalten auf Fehlen von Assoziationserscheinungen oder Verbindungen im betreffenden binären System. Es hängt eben das Auftreten von positivem Abweichen der Reibungskurve jedenfalls nicht allein vom Grad der Assoziation, sondern auch von anderen Faktoren ab Daß Dissoziation assoziierter Moleküle innerhalb des binären Systems die normal vorliegenden negativen Abweichungen verstärkt, scheint uns sehr wahrscheinlich; doch scheint es uns nicht erlaubt, aus besonders starker negativer Abweichung von additiven Verhalten a priori mit Sicherheit auf Zerfall assoziierter Moleküle schließen zu dürfen. Ein solcher kann, muß aber nicht in solchen Fällen vorliegen.

Experimenteller Teil.

Über die angewandte Methode glauben wir uns ganz kurz fassen zu können. Die Versuchsanordnung und der Typus der Reibungsgefässe (solche mit stets nach abwärts laufenden, spiraligen Capillaren) war ganz die gleiche, wie sie in extenso in der Abhandlung des einen von uns mit R. Ehrlich, l. c. beschrieben wurden. Ein Unterschied gegenüber den dortigen Angaben liegt nur in der Berechnung der Werte der relativen inneren Reibungskurve η . Während in der damaligen Mitteilung in der Formel

$$\eta = \eta_0 \frac{s t}{s_0 t_0}$$

wo s und t die spezifischen Gewichte, beziehungsweise die Ausflußzeiten der zu untersuchenden Mischungen bei der Versuchstemperatur bedeuten, die innere Reibung des Wassers $\eta_0 = 1$ gesetzt wurde, wenn die Ausflußzeit von Wasser vom spezifischen Gewicht s_0 bei 0° C. im betreffenden Apparat bei 0° C. gemessen t_0° betrug, unabhängig davon, welche Versuchstemperatur für die zu untersuchenden Stoffe gewählt war, haben wir hier für jede gewählte Versuchstemperatur in ein und demselben Apparat die Ausflußzeit von Wasser t° bestimmt und für jede dieser Temperaturen $\eta_0 = 1$ gesetzt.

Es schien uns dieses Verfahren deshalb zweckdienlich, weil hierdurch beim Wechsel der Temperatur die relativen Unterschiede in der Reibung der einzelnen Komponenten besser erhalten bleiben. Zu unseren Versuchen kam eine Reihe von Apparaten zur Verwendung, die im folgenden charakterisiert erscheinen.

Es betrug in

Apparat	Ι	die	Ausflußzeit	von	Wasser	bei	11°	• • •	320	Sek.,
, »	Ia	»	»	»	»	*	9°		319	»
»	II .	»	»	»	»	»	77.59	'1	169	»
»	III	*	»	»	»	»	12°		$171 \cdot 3$	3 » ;
"	IV	»	»	»	»	»	64°		88.5	5 »
»	V	»	»	»	»	»	12°		313.5	5 »
»	VI	»	*	»	»	»	9°	• •	183.7	7 »
*	VII	»	»	»	»	»	11°	- •	$67 \cdot 7$	7 »

Wir lassen in folgendem unsere Versuchsresultate unter Angabe der Reibungsgefäße, mit denen die Versuche durchgeführt wurden, tabellarisch folgen.

Tabelle I.

Systeme je zweier Ester.

Nummer	System	Molekularpro von	zente	Ausflußzeit im Mittel in Sekunden	Dichte bei der Ver- suchstemperatur	η	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
1	Äthylacetat Methylacetat	Äthylacetat	$ \begin{array}{r} 66.58 \\ 50.00 \\ 25.00 \\ 0.00 \end{array} $	$177 \cdot 4$ $174 \cdot 6$ $170 \cdot 0$ $164 \cdot 0$	$0.925 \\ 0.928 \\ 0.931 \\ 0.945$	0.512 0.504 0.495 0.484	I	11
2	Äthylacetat Trichloracetat	Äthylacetat	$77 \cdot 18 \\ 50 \cdot 00 \\ 36 \cdot 53 \\ 0 \cdot 00$	$213 \cdot 2$ $259 \cdot 0$ $281 \cdot 8$ $377 \cdot 0$	1.068 1.198 1.253 1.399	0·708 0·977 1·090 1·650	I	11
3	Äthylacetat Äthylsuscinat	Äthylacetat	81.08 50.00 0.00	248·4 476·4 836·6	$0.950 \\ 1.005 \\ 1.049$	$0.73 \\ 1.50 \\ 2.73$	I	11
3	Äthylacetat Äthylsuscinat	Äthylacetat	$ \begin{array}{c} 100 \cdot 0 \\ 75 \cdot 0 \\ 50 \cdot 0 \\ 37 \cdot 5 \\ 25 \cdot 0 \\ 10 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$99 \cdot 9$ $140 \cdot 8$ $203 \cdot 0$ $257 \cdot 0$ $296 \cdot 3$ $397 \cdot 6$ $440 \cdot 1$	$\begin{array}{c} 0.912 \\ 0.968 \\ 1.0048 \\ 1.017 \\ 1.018 \\ 1.0415 \\ 1.0486 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.5320 \\ 0.7959 \\ 1.190 \\ 1.526 \\ 1.763 \\ 2.416 \\ 2.696 \end{array}$	III	12
3	Äthylacetat Äthylsuscinat	Äthylacetat	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 75 \cdot 0 \\ 50 \cdot 0 \\ 37 \cdot 5 \\ 25 \cdot 0 \\ 10 \cdot 0 \\ 100 \end{array} $	$76 \cdot 3 \\97 \cdot 8 \\116 \cdot 1 \\129 \cdot 8 \\138 \cdot 0 \\152 \cdot 9 \\164 \cdot 7$	$\begin{array}{c} 0.8456\\ 0.9074\\ 0.9500\\ 0.9617\\ 0.9733\\ 0.9876\\ 0.9943\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.7405 \\ 1.019 \\ 1.277 \\ 1.434 \\ 1.542 \\ 1.734 \\ 1.882 \end{array}$	IV	64

1378

Energieänderungen binärer Systeme. 1379

Tabelle I.

(Fortsetzung.)

Nummer	System	Molekularpr von	Molekularprozente von			η	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
4	Äthylacetat Benzoesäure- äthylester	Äthylacetat	83.08 50.00 16.60 0.00	$\begin{array}{c} 234 \cdot 6 \\ 347 \cdot 0 \\ 521 \cdot 0 \\ 648 \cdot 2 \end{array}$	$ \begin{array}{c} 0.938 \\ 0.999 \\ 1.033 \\ 1.055 \end{array} $	0.689 1.084 1.760 2.140	I	11
4	Äthylacetat Benzoesäure- äthylester	Äthylacetat	$ \begin{array}{c} 100 \cdot 0 \\ 75.0 \\ 60 \cdot 0 \\ 25 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$99 \cdot 9 \\129 \cdot 3 \\215 \cdot 8 \\240 \cdot 9 \\338 \cdot 4$	$ \begin{array}{c} 0.912 \\ 0.9611 \\ 1.0220 \\ 1.0351 \\ 1.0547 \end{array} $	0.532 0.726 1.288 1.456 2.086	III	12
4	Äthylacetat Benzoesäure- äthylester	Äthylacetat	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 75 \cdot 0 \\ 25 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$76 \cdot 7$ 90 \cdot 4 125 \cdot 6 146 \cdot 3	0.8456 0.9046 0.9861 1.0066	$0.745 \\ 0.939 \\ 1.422 \\ 1.692$	IV	64
6	Äthylacetat Isoamyläther	Äthylacetat	$ \begin{array}{r} 83 \cdot 37 \\ 56 \cdot 50 \\ 25 \cdot 05 \\ 0 \cdot 00 \\ \end{array} $	214.0266.4350.0442.0	0.8799 0.8347 0.811 0.796	0.5883 0.6937 0.890 1.100	I	11
20	Äthylacetat Amylacetat	Äthylacetat	$79 \cdot 4$ $50 \cdot 0$ $0 \cdot 0$	215.5 269.5 450.2	0·901 0·890 0:885	$0.605 \\ 0.748 \\ 1.240$	I	11
26	Amylformiat Propylacetat	Amylformiat	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 70 \cdot 1 \\ 25 \cdot 8 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$269 \cdot 7$ $252 \cdot 7$ $230 \cdot 2$ $216 \cdot 7$	0.8851 0.8875 0.8902 0.8915	0.7618 0.7161 0.6546 0.6156	v	12
26	Amylformiat Propylacetat	Amylformiat	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 70 \cdot 1 \\ 25 \cdot 8 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$99 \cdot 0$ $94 \cdot 4$ $90 \cdot 2$ $86 \cdot 7$	$0.8343 \\ 0.8352 \\ 0.8352 \\ 0.8352 \\ 0.8355$	0.9493 0.9060 0.8650 0.8320	IV	64

Tabelle II.

Systeme der drei isomeren Yylole.

Nummer	System	Molekularpro von	Molekularprozente von			η	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
27	o-Xylol m-Xylol	m-Xylol	$ \begin{array}{c} 0.0 \\ 100.0 \\ 73.1 \\ 27.1 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 148 \cdot 0 \\ 125 \cdot 0 \\ 129 \cdot 9 \\ 139 \cdot 5 \end{array} $	0·8874 0·8721 0·8755 0·8827	0·7671 0·6366 0·6640 0·7197	ш	12
27	o-Xylol m-Xylol	m-Xylol	$ \begin{array}{c} 0.0 \\ 100.0 \\ 73.1 \\ 27.1 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 101 \cdot 6 \\ 93 \cdot 0 \\ 94 \cdot 2 \\ 98 \cdot 8 \end{array} $	0 • 8435 0 • 8281 0 • 8335 0 • 8385	0 • 9850 0 • 8845 0 • 9020 0 • 9518	IV	64
28	<i>m</i> -Xylol <i>p</i> -Xylol	p-Xylol	100·0 70·8 24·6	$126 \cdot 9$ 232 \cdot 4 231 \cdot 5	0·8678 0·8691 0·8713	0.6428 0.6450 0.6444	} v	12
28	m-Xylol p-Xylol	p-Xylol	$ \begin{array}{c} 100 \cdot 0 \\ 70 \cdot 8 \\ 24 \cdot 6 \end{array} $	$92 \cdot 8$ $92 \cdot 4$ $91 \cdot 9$	0 · 8228 0 · 8247 0 · 8268	0.8777 0.8756 0.8740	IV	64
29	o-Xylol p-Xylol	p-Xylol	0.0 100.0 68.1 18.5	148.0 126.9 133.0 142.3	0 • 8874 0 • 8678 0 • 8754 0 • 8836	0.7671 0.6428 0.6800 0.7340	III	12
29	o-Xylol p-Xylol	p-Xylol	0.0 100.0 68.1 18.5	101 · 6 92 · 8 95 · 0 99 · 6	0 · 8435 0 · 8228 0 · 8304 0 · 8403	0·9850 0·8777 0·9063 0·9622	IV	64

Tabelle III.

Verschiedene andere Systeme mit Komponenten annähernd gleicher kritischer Drucke.

Nummer	System	Molekularpro von	zente	Ausflußzeit im Mittel in Sekunden	Dichte bei der Ver- suchstemperatur	ŋ	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
13	Dimethyl- anilin <i>m</i> -Xylol	Dimethyl- anilin	100.0 71.3 26.6 0.0	$412 \cdot 8$ $344 \cdot 3$ $265 \cdot 5$ $125 \cdot 0$	0·9640 0·9380 0·8991 0·8721	$1 \cdot 2705$ $1 \cdot 0310$ $0 \cdot 7620$ $0 \cdot 6366$	}v III	12
13	Dimethyl- anilin <i>m</i> -Xylol	Dimethyl- anilin	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 71 \cdot 3 \\ 26 \cdot 6 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	128.6 118.2 100.0 93.0	0 · 9201 0 · 8952 0 · 8544 0 · 8281	$ \begin{array}{r} 1 \cdot 3605 \\ 1 \cdot 2150 \\ 0 \cdot 9826 \\ 0 \cdot 8845 \end{array} $	IV	64
15	Anilin Propylalkohol	Anilin	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 65 \cdot 0 \\ 20 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$781 \cdot 7$ $541 \cdot 3$ $429 \cdot 8$ $445 \cdot 7$	1 · 0312 0 · 9696 0 · 8749 0 · 8103	$4 \cdot 705$ 3 \cdot 062 2 \cdot 196 2 \cdot 109	III	12
15	Anilin Propylalkohol	Anilin	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 65 \cdot 0 \\ 20 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	200 · 4 165 · 1 147 · 7 153 · 7	0·9854 0·9242 0·8290 0·7666	$2 \cdot 269$ 1 \cdot 752 1 \cdot 406 1 \cdot 353	IV	64
30	Brombenzol Chlorbenzol	Brombenzol	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 67 \cdot 4 \\ 20 \cdot 2 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 130 \cdot 2 \\ 127 \cdot 3 \\ 125 \cdot 3 \\ 125 \cdot 0 \end{array} $	1:5010 1:3624 1:1980 1:1141	1 · 141 1 · 013 0 · 8766 0 · 8128	III	12
30	Brombenzol Chlorbenzol	Brombenzol	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 67 \cdot 4 \\ 20 \cdot 2 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$91 \cdot 3$ $91 \cdot 7$ $90 \cdot 6$ $90 \cdot 9$	$1 \cdot 4331$ 1 · 2929 1 · 1384 1 · 0596	1 · 5026 1 · 362 1 · 1855 1 · 1065	IV	64

Tabelle IV.

Nitrobenzol und Amine.

Nummer	System	Molekularpro von	ozente	Ausflußzeit im Mittel in Sekunden	Dichte bei der Ver- suchstemperatur	η	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
8	Nitrobenzol o-Toliudin	Nitrobenzol	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 00 \\ 66 \cdot 66 \\ 50 \cdot 00 \\ 33 \cdot 33 \\ 0 \cdot 00 \end{array} $	$508 \\ 580 \cdot 9 \\ 690 \cdot 2 \\ 851 \cdot 3 \\ 1497 \cdot 1$	$1 \cdot 212$ $1 \cdot 142$ $1 \cdot 106$ $1 \cdot 072$ $1 \cdot 006$	$1 \cdot 92$ 2 \cdot 07 2 \cdot 39 2 \cdot 85 4 \cdot 71	I	11
9	Nitrobenzol Dimethyl- anilin	Nitrobenzol	$67 \cdot 87$ $50 \cdot 00$ $31 \cdot 28$ $0 \cdot 00$	$446.0 \\ 435.5 \\ 434.0 \\ 426.0$	$ \begin{array}{r} 1 \cdot 126 \\ 1 \cdot 077 \\ 1 \cdot 029 \\ 0 \cdot 965 \end{array} $	$1 \cdot 57$ $1 \cdot 47$ $1 \cdot 40$ $1 \cdot 28$	I	11.
9	Nitrobenzol Dimethyl- anilin	Nitrobenzol	$ \begin{array}{r} 0.00\\ 33.00\\ 50.00\\ 75.00\\ 100.00 \end{array} $	1672 1688 1692 1702 1823	$0.909 \\ 0.960 \\ 1.018 \\ 1.085 \\ 1.148$	$1 \cdot 33$ $1 \cdot 42$ $1 \cdot 51$ $1 \cdot 66$ $1 \cdot 83$	II	77.5
10	Nitrobenzol Diäthylanilin	Nitrobenzol	$ \begin{array}{c} 66 \cdot 81 \\ 50 \cdot 00 \\ 33 \cdot 34 \\ 0 \cdot 00 \end{array} $	$570 \\ 621 \\ 671 \\ 867 \cdot 5$	$ \begin{array}{r} 1 \cdot 098 \\ 1 \cdot 052 \\ 1 \cdot 006 \\ 0 \cdot 942 \end{array} $	$1 \cdot 96$ $1 \cdot 00$ $2 \cdot 14$ $2 \cdot 56$	I	11
16	Nitrobenzol Monoäthyl- anilin	Nitrobenzol	$73 \cdot 80 \\ 50 \cdot 00 \\ 20 \cdot 00 \\ 0 \cdot 00 \\$	1798 1832 1857 1976	1.076 1.0107 0.951 0.912	$1 \cdot 69 \\ 1 \cdot 62 \\ 1 \cdot 55 \\ 1 \cdot 59$	II	77.5
17	Nitrobenzol Monoäthyl- anilin	Nitrobenzol	0.00 50.00	.752•8 549•0	$0.994 \\ 1.0965$	$2 \cdot 34$ $1 \cdot 88$	I	11

Energieänderungen binärer Systeme.

Tabelle V.

Nummer	System	Molekularpro vọn	ozente	Ausflußzeit im Mittel in Sekunden	Dichte bei der Ver- suchstemperatur	η	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
21	Benzol m-Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 75 \cdot 0 \\ 50 \cdot 0 \\ 25 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	3939 1127 · 1 418 · 9 184 · 2 113 · 0	1.0402 1.0078 0.9692 0.9273 0.8866	23 · 920 6 · 638 2 · 370 0 · 9976 0 · 5852	III	12
21	Benzol <i>m</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 75 \cdot 0 \\ 50 \cdot 0 \\ 25 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	358.0 217.1 146.6 117.9 87.3	1.0014 0.9640 0.9245 0.8790 0.8309	$4 \cdot 119$ 2 \cdot 404 1 \cdot 557 1 \cdot 191 0 \cdot 8332	IV	64
22	Toluol m-Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{c} 0.0\\ 25.0\\ 50.0\\ 75.0\\ 100.0\\ \end{array} $	119·3 171·0 361·2 1140·5 3939·0	0.8724 0.9158 0.9572 0.9987 1.0402	$ \begin{array}{c} 0.6080\\ 0.9140\\ 2.020\\ 6.648\\ 23.92 \end{array} $	<u>I</u>]]]	12
22	Toluol <i>m</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{c} 0 \cdot 0 \\ 25 \cdot 0 \\ 50 \cdot 0 \\ 75 \cdot 0 \\ 100 \cdot 0 \end{array} $	88.6 105.1 139.5 224.1 358.0	0.8264 0.8681 0.9130 0.9569 1.0014	0.8419 1.0480 1.4630 2.4680 4.1190	īŅ	64

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Kresole.

1383

Tabelle VI.

Nummer	System	Molekularpro von	ozent	Ausflußzeit im Mittel in Sekunden	Dichte bei der Ver- suchstemperatur	. n	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
12	Essigsäure Ameisen-	Essigsäure	$ \begin{array}{c} 100 \\ 68 \cdot 7 \\ 50 \\ 22 \cdot 7 \\ 0 \end{array} $	599 545 • 8 513 475 • 2 438	1.060 1.107 1.131 1.185 1.231	1 · 989 1 · 88 1 · 81 1 · 76 1 · 684		11
	säure	säure	$ \begin{array}{c} 0\\ 22 \cdot 7\\ 50\\ 68 \cdot 7\\ 100\\ \end{array} $	1450 1523 1590 1639 1744	$1 \cdot 15$ $1 \cdot 10$ $1 \cdot 053$ $1 \cdot 028$ $0 \cdot 987$	$1 \cdot 46$ $1 \cdot 465$ $1 \cdot 47$ $1 \cdot 48$ $1 \cdot 51$		77
14	Essigsäure Isobutter- säure	Essigsäure	66•66 50 33•33 0	$ \begin{array}{c} 436 \\ 461 \\ 433 \\ 77 \cdot 4 \end{array} $	$1 \cdot 026$ $1 \cdot 010$ $0 \cdot 993$ $0 \cdot 960$	$1 \cdot 33$ $1 \cdot 46$ $1 \cdot 34$ $1 \cdot 10$	} I VII	11

Systeme je zweier organischer Säuren.

Tabelle VII.

m-Kresol-Amine.

Nummer	System	Molekularprozente von		Ausflußzeit im Mittel in Sekunden	Dichte bei der Ver- suchstemperatur	ŋ	Apparat	Temperatur in Grad Celsius
24	o-Toluidin <i>m-</i> Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{c} 0.0 \\ 25.0 \\ 50.0 \\ 75.0 \\ 100.0 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 798 \cdot 3 \\ 1671 \cdot 7 \\ 3424 \cdot 4 \\ 4482 \cdot 8 \\ 3939 \end{array} $	$1 \cdot 0053$ $1 \cdot 0179$ $1 \cdot 029$ $1 \cdot 036$ $1 \cdot 0402$	$ \begin{array}{r} 4 \cdot 687 \\ 9 \cdot 94 \\ 20 \cdot 59 \\ 27 \cdot 14 \\ 23 \cdot 92 \end{array} $	III	12
24	o-Toluidin m-Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{c} 0.0\\ 25.0\\ 50.0\\ 75.0\\ 100.0 \end{array} $	199.0 269.0 341.2 371.8 358.0	0.9625 0.9755 0.9854 0.9943 1.0014	$2 \cdot 200 \\ 3 \cdot 015 \\ 3 \cdot 862 \\ 4 \cdot 246 \\ 4 \cdot 119$	IV	64
11	Dimethyl- anilin <i>m</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{r} 100 \\ 73 \cdot 1 \\ 50 \\ 34 \cdot 9 \\ 0 \end{array} $	9217 3500 2004 1129 426	$1 \cdot 041$ $1 \cdot 020$ $1 \cdot 002$ $0 \cdot 990$ $0 \cdot 965$	$\begin{array}{c} 30 \cdot 0 \\ 11 \cdot 16 \\ 6 \cdot 26 \\ 3 \cdot 49 \\ 1 \cdot 28 \end{array}$	Ia	9
 11	Dimethyl- anilin <i>m</i> -Kresol	m-Kresol	100 75 50	$5159 \\ 2454 \cdot 3 \\ 1143$	$1 \cdot 0426 \\ 1 \cdot 0240 \\ 1 \cdot 0040$	29·30 13·69 6·25	VI	9
11	Dimethyl- anilin <i>m</i> -Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{r} 100 \cdot 0 \\ 75 \\ 50 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 358 \cdot 0 \\ 295 \cdot 4 \\ 208 \cdot 4 \\ 128 \cdot 6 \end{array} $	1 · 0014 0 · 9786 0 · 9585 0 · 9201	$4 \cdot 119$ 3 · 320 2 · 295 1 · 3605	IV	64
11	Dimethyl- anilin <i>m-</i> Kresol	<i>m</i> -Kresol	$ \begin{array}{r} 100 \\ 73 \cdot 13 \\ 25 \cdot 0 \\ 0 \cdot 0 \end{array} $	4423 4108 2372 1672	0.992 0.966 0.936 0.909	$3 \cdot 76$ $3 \cdot 49$ $1 \cdot 95$ $1 \cdot 33$	Π	77