

# Über die Energieänderungen binärer Systeme

VI. Mitteilung

Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems  
*m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol

Von

R. Kremann und N. Schniderschitsch

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

In der vorhergehenden V. Mitteilung hat der eine von uns mit V. Borjanovics am System *m*-Kresol—Anilin gezeigt, daß Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung des binären Systems mit einem inerten Stoffe (Benzol) gleichsinnig den Charakter der Kurven der inneren Reibung ändern. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob ein Gleiches auch der Fall wäre beim System *m*-Kresol—Dimethylanilin, d. h. daß die bei tieferen Temperaturen negative Reibungskurve durch isotherme Verdünnung mit Benzol in eine positive oder positiv-negative umschlagen würde, ähnlich wie es bei höheren Temperaturen nach den in der IV. Mitteilung gemachten Angaben beim reinen binären System *m*-Kresol—Dimethylanilin der Fall zu sein scheint.

Da von Versuchen a. a. O. außer bei  $9^\circ$ , bei  $64$  und bei  $77^\circ$  nur solche einzelner Punkte vorlagen, so haben wir es uns zunächst zur Aufgabe gestellt, unter schrittweiser Steigerung der Versuchstemperatur und jedesmal mit einer größeren Anzahl von binären Mischungen die isothermen Reibungskurven bei  $9$ ,  $33$ ,  $45$ ,  $63\cdot5$ ,  $76\cdot5$ ,  $96\cdot5$  und  $111^\circ$  abzuleiten. Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 sieht man, daß in der Tat in qualitativer Beziehung und bei der Temperatur von  $9$  und  $64^\circ$  auch in quantitativer Beziehung die Versuchsergebnisse mit denen in den früheren Mitteilungen gut übereinstimmen.

Die bei  $9^\circ$  stark negative Reibungskurve zeigt mit steigender Temperatur eine Verminderung der negativen Abweichungen. Bei den mittleren Temperaturen ist die Kurve noch negativ, zeigt aber bereits auf der kresolreichen Seite einen Inflexionspunkt. Bei  $96\cdot5^\circ$  und deutlicher noch bei  $111^\circ$  ist die Reibungskurve auf der kresolreichen Seite bereits positiv. Eine gleichsinnige Änderung des Verlaufes der Reibungskurve beobachtet man auch bei  $9^\circ$  bei isothermer Verdünnung mit Benzol. Mit steigendem Benzolgehalt nehmen die negativen Abweichungen ab. Bei einem solchen von  $77\%$  Benzol hat die isotherme Reibungskurve des pseudobinären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin (cf. Fig. 3) annähernd den gleichen Kurvenverlauf, wie er im Temperaturintervall von  $96\cdot5$  bis  $111^\circ$  beim reinen unverdünnten System *m*-Kresol—Dimethylanilin beobachtet wird. Wir kommen also zum Schlusse, daß auch beim System *m*-Kresol—Dimethylanilin Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung gleichsinnig den Charakter der Reibungskurven ändern. Diese Änderung muß daher, da sie bei isothermer Verdünnung nur durch chemische Reaktion in den Mischungen (Zerfall einer Verbindung, beziehungsweise der assoziierten Komplexe der einen Komponente) erklärt werden kann, auch bei der Temperatursteigerung des reinen unverdünnten Systems, auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Die Reibungskurven des binären Systems

##### *m*-Kresol—Dimethylanilin.

Die Bestimmung der inneren Reibung erfolgte nach der in den früheren Mitteilungen genugsam beschriebenen Versuchsanordnung. Die Definition der inneren Reibung war die der relativen inneren Reibung, bezogen auf die des Wassers bei der jeweiligen Versuchstemperatur als Einheit angenommen. Bei der Temperatur von 111° wurden die Ausflußzeit und Dichte des Wassers extrapolarisch ermittelt, als ob bei dieser Temperatur Wasser unter gewöhnlichem Druck in flüssigem Zustand existierte, um vergleichbare Bedingungen zu erhalten. Die für Temperaturen von 9, 33, 45, 55, 63·5, 76·5, 96·5 und 111° gewonnenen, in Tabelle I mitgeteilten Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 mit o eingetragen, die in der IV. Mitteilung erhaltenen Werte mit x.<sup>1</sup> Beim

<sup>1</sup> Bei den früheren Versuchen war gefunden worden:

<i>m</i> -Kresol		$\eta_{10^{\circ}}$	$\eta_{64^{\circ}}$	$\eta_{77^{\circ}}$
Mol-prozent	Gewichts-prozent			
100	100	30·0	4·12	3·76
100		29·3		
75	72·6	13·69	3·32	—
73·1	70·7	11·16	—	3·49
50	47·2	6·26	2·30	—
50		6·25		
34·9	29·9	3·49	—	—
0·0	0·0	1·28	1·36	1·33

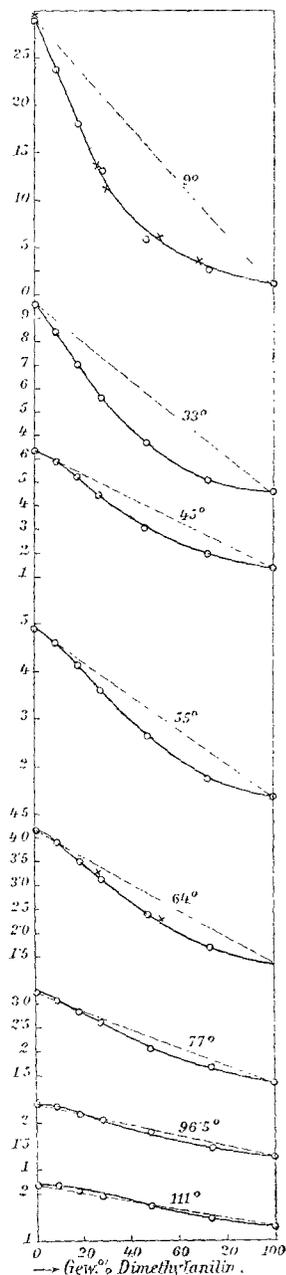


Fig. 1.

Tabelle

	Gewichtsprozent <i>m</i> -Kresol	V e r s u c h e								
		33°			45°			55°		
		Ausflußzeit <i>t</i> in Sekunden	<i>d</i>	$\eta$	Ausflußzeit <i>t</i> in Sekunden	<i>d</i>	$\eta$	Ausflußzeit <i>t</i> in Sekunden	<i>d</i>	$\eta$
I <sub>0</sub>	100·0	1114	1·024	9·64	658	1·016	6·37	470	1·008	4·95
I	90·5	1002	1·017	8·40	624	1·009	6·00	440	1·000	4·60
II	81·4	849	1·010	7·07	549	1·001	5·22	396	0·993	4·11
III	71·6	702	1·002	5·77	468	0·993	4·43	348	0·985	3·58
IV	51·9	448	0·986	3·64	325	0·978	3·03	259	0·969	2·62
V	26·5	261	0·967	2·08	209	0·957	1·91	178	0·948	1·76
<i>D</i>	0·0	169	0·946	1·32	150	0·936	1·38	137	0·927	1·33
H <sub>2</sub> O	—	122	0·995	1	106	0·990	1	97	0·986	1

\* Extrapoliert für den Fall, als ob bei diesen Bedingungen Wasser

Vergleich mit den früheren Daten sieht man, daß die bei 9 und 64° erhaltenen Daten gut übereinstimmen. Die Daten bei 77° zeigen größere Unterschiede, die vor allem darauf zurückzuführen sind, daß das zu den Mischungen dieser Versuchsreihe bei 77° verwendete *m*-Kresol eine etwas höhere innere Reibung zeigte als das bei diesen und den übrigen früheren Versuchen verwendete.

Die Tatsache, daß die innere Reibung von *m*-Kresol auf äußerst kleine Änderungen der Zusammensetzung stark anspricht, erklärt dieses Verhalten.

Gleichwohl sehen wir aus der Fig. 1, daß die seinerzeit gezogenen Schlüsse vollinhaltlich zu Recht bestehen. Der bei 9° stark negative Kurvenverlauf zeigt bei 33° noch den ganz gleichen Charakter, nur nimmt die negative Abweichung ab.

Bei 45 und 55° zeigt die Kurve der inneren Reibung bereits auf der kresolreichen Seite einen Inflexionspunkt.

## I.

b e i

63·5°			76·8°			96·5°			111°		
Ausflußzeit <i>t</i> in Sekunden	<i>d</i>	$\eta$									
366	1·002	4·16	260	0·992	3·25	178	0·977	2·41	156	0·966	2·21
347	0·994	3·90	250	0·984	3·10	173	0·969	2·33	155	0·958	2·18
315	0·987	3·52	232	0·977	2·85	165	0·962	2·20	148	0·950	2·06
282	0·979	3·13	214	0·968	2·61	156	0·953	2·06	143	0·942	1·98
220	0·963	2·40	175	0·952	2·10	138	0·937	1·79	130	0·925	1·77
160	0·943	1·71	140	0·931	1·64	119	0·915	1·51	112	0·904	1·49
130	0·921	1·36	119	0·909	1·36	105	0·893	1·30	102	0·881	1·32
90	0·981	1	81·5	0·974	1	75	0·961	1	72*	0·946*	1

als Flüssigkeit existierte.

Bei 64 und 77° dürfte ganz nahe bei reinem Kresol bereits ein leicht ausgeprägter positiver Verlauf der Reibungskurve vorliegen.

Realisieren konnten wir den positiven Verlauf auf der kresolreichen Seite bei der Temperatur von 96·5° und in deutlicherem Maße bei 111°.

Wir sehen also, daß mit steigender Temperatur der für die Bildung von Verbindungen typische positive Verlauf immer stärker hervortritt, der bei tieferen Temperaturen jedenfalls durch den Einfluß des isothermen Zerfalles der assoziierten Komplexe der einen Komponente (*m*-Kresol) überdeckt wird. Daß die positive Abweichung mit steigender Temperatur nicht noch stärker hervortritt, ist dadurch erklärlich, daß ja mit steigender Temperatur auch die Verbindung selbst zerfällt und dieser Umstand die Änderung der Reibungskurven im Gegensinne nach der Annäherung an das additive Verhalten beeinflusst.

## 2. Die innere Reibung im ternären System *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol.

Im weiteren haben wir nun die innere Reibung der oben erwähnten, konstant zusammengesetzten Mischungen verschiedenen Verhältnisses von *m*-Kresol und Dimethylanilin bei

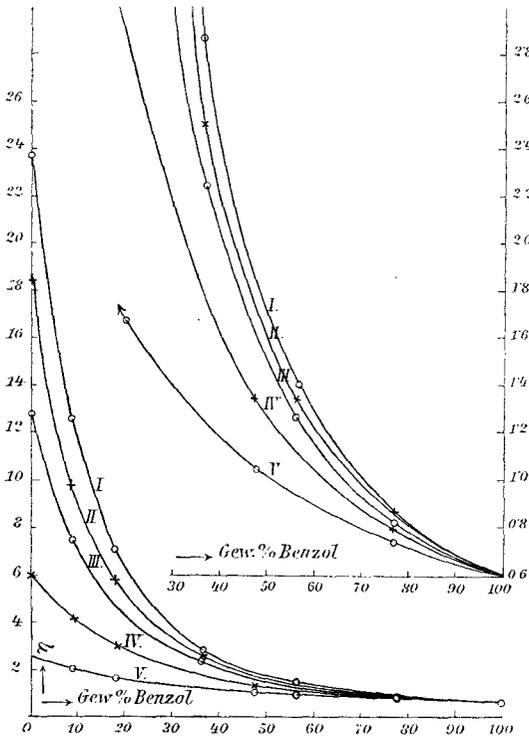


Fig. 2.

steigendem Zusatz von Benzol untersucht. Man erhält dann also pseudobinäre Reibungskurven einer Reihe von Systemen Benzol einerseits, konstant zusammengesetzter Mischungen *m*-Kresol—Dimethylanilin andererseits. Die folgende Tabelle II gibt die Versuchsergebnisse wieder.

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der inneren Reibung der einzelnen konstant zusammengesetzten Mischungen von *m*-Kresol und Dimethylanilin vom Benzolgehalt als Kurven I

bis V eingetragen, und zwar für die benzolreicheren Systeme im oberen Teil der Figur im vergrößerten Maßstab.

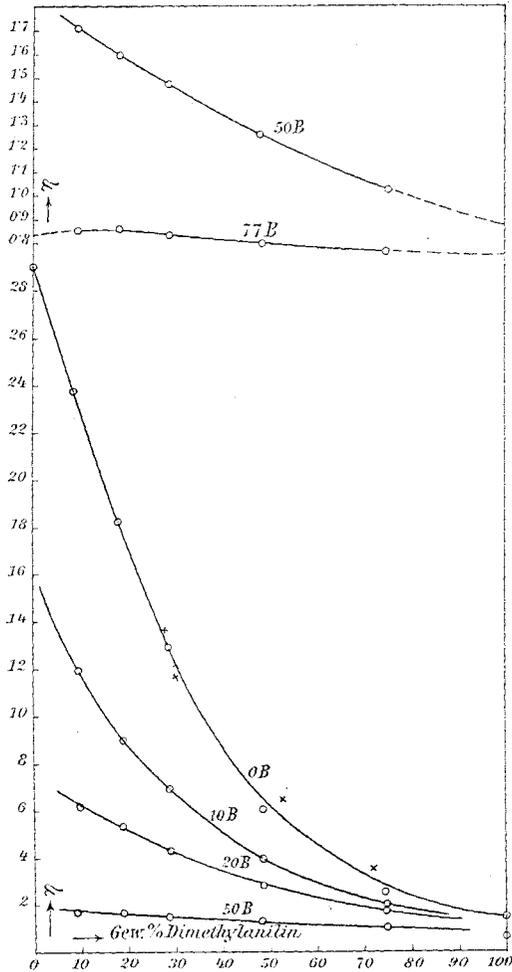


Fig. 3.

Aus dieser graphischen Darstellung lassen sich nun die Werte der inneren Reibung der Mischungen verschiedenen Verhältnisses von *m*-Kresol und Dimethylanilin bei konstantem Benzolgehalt, z. B. von 10, 20, 50 und 77% Benzol ableiten. Die Interpolation auf Mischungen mit noch höherem Benzolgehalt scheint uns zu ungenau.

Tabelle

			Nummer	<i>m</i> -Kresol	Dimethyl- anilin	Benzol
				G r a m m		
<i>m</i> -Kresol .....			I <sub>0</sub>	—	—	—
Konstant zusammengesetzte Mischung von	90·5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> <i>m</i> -Kresol + 9·5 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Dimethyl- anilin	Mit steigendem Zusatz von Benzol	I	186·80	19·30	—
			I <sub>1</sub>	16·80	1·72	1·76
			I <sub>2</sub>	14·95	1·53	3·52
			I <sub>3</sub>	11·20	1·15	7·04
			I <sub>4</sub>	7·46	0·77	10·55
			I <sub>5</sub>	3·84	0·38	14·09
	81·4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> <i>m</i> -Kresol + 18·6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Dimethyl- anilin		II	166·0	38·30	0·00
			II <sub>1</sub>	14·92	3·45	1·76
			II <sub>2</sub>	13·28	3·06	3·52
			II <sub>3</sub>	9·95	2·30	7·04
			II <sub>4</sub>	6·64	1·53	10·55
	71·6 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> <i>m</i> -Kresol + 28·4 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Dimethyl- anilin		III	145·00	57·50	0·00
			III <sub>1</sub>	13·03	5·16	1·76
			III <sub>2</sub>	11·60	4·60	3·52
			III <sub>3</sub>	8·70	3·44	7·04
			III <sub>4</sub>	5·80	2·30	10·55
	51·9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> <i>m</i> -Kresol + 48·1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Dimethyl- anilin		IV	103·60	95·80	0·00
			IV <sub>1</sub>	9·35	8·00	1·76
			IV <sub>2</sub>	8·30	7·65	3·52
			IV <sub>3</sub>	5·19	4·79	8·80
IV <sub>4</sub>		2·04	1·91	14·09		
26·9 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> <i>m</i> -Kresol + 73·1 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> Dimethyl- anilin	V	51·90	143·50	0·00		
	V <sub>1</sub>	4·66	12·90	1·76		
	V <sub>2</sub>	4·15	11·50	3·52		
	V <sub>3</sub>	2·59	7·18	8·80		
	V <sub>4</sub>	1·04	2·87	14·09		
Dimethylanilin .....			D	—	—	—

## II.

Summe	<i>m</i> -Kresol	Benzol	Ausflußzeit in Sekunden	Dichte $d_{20}$	$\eta$
	Gewichtsprozent				
—	100	—	5137	1·0425	29·1
206·10	90·50	0·00	4245	1·035	23·8
20·28	82·60	8·70	2249	1·024	12·55
20·00	74·80	17·60	1280	1·012	7·05
19·39	57·60	36·30	521	0·986	2·87
18·78	39·80	56·10	270	0·960	1·41
18·31	21·00	77·00	169	0·933	0·856
204·30	81·40	—	3296	1·0285	18·4
20·13	74·00	8·75	1775	1·017	9·8
19·86	66·90	17·70	1069	1·006	5·85
19·29	51·60	36·50	473	0·982	2·50
18·72	35·40	56·40	258	0·957	1·34
18·18	18·30	77·50	170	0·930	0·86
202·50	71·60	—	2327	1·021	12·9
20·00	65·30	8·80	1383	1·011	7·61
19·72	58·90	17·90	870	1·000	4·74
19·18	45·30	36·70	423	0·976	2·24
18·65	31·10	56·50	245	0·953	1·27
18·14	16·00	77·60	164	0·928	0·83
199·40	51·90	—	1106	1·006	6·05
19·71	47·50	8·90	754	0·997	4·08
19·47	42·60	18·10	549	0·987	2·94
18·78	27·60	46·90	257	0·956	1·34
18·04	11·30	78·00	159	0·923	7·96
195·40	26·50	—	470	0·9865	2·51
19·32	24·10	9·10	380	0·978	2·02
19·17	21·60	18·30	318	0·970	1·68
18·57	14·00	47·50	204	0·944	1·05
18·00	5·80	78·20	152	0·917	0·76
—	0·00	0·00	244	0·966	1·28

In Fig. 3 sind die Kurven der inneren Reibung bei  $9^{\circ}$  für das binäre System *m*-Kresol—Dimethylanilin als  $0B$  sowie für die Systeme mit 10, 20, 50% im oberen Teile der Figur im vergrößerten Maßstab, für 50 und 77% Benzol als Kurven  $10B$ ,  $20B$ ,  $50B$  und  $77B$  eingetragen.

Wie man sieht, nehmen mit steigender Verdünnung des Systems mit Benzol die negativen Abweichungen stetig ab, sind bei Benzolgehalt von 50% nur mehr klein (d. h. sie kommen erst bei Darstellung in vergrößertem Maßstab zum Ausdruck), um schließlich zu kleinen, aber deutlichen positiven Abweichungen auf der kresolreichen Seite bei einem Benzolgehalt von 77% umzuschlagen.

Wir kommen also zu ungefähr dem gleichen Bilde, wie wir es für das binäre System *m*-Kresol—Dimethylanilin bei  $111^{\circ}$  beobachtet haben.

---