

# Über die Energieänderungen binärer Systeme

V. Mitteilung

Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems  
*m*-Kresol—Anilin—Benzol mittels Messung der  
inneren Reibung

Von

R. Kremann und Vojislav Borjanovics

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Aus den bisherigen Erfahrungen über den Verlauf der Kurven der inneren Reibung binärer Systeme geht hervor, daß positiver Verlauf, gegebenenfalls bei gleichzeitigem Auftreten eines Maximums, auf die Bildung von Verbindungen der beiden Komponenten zurückzuführen ist. Allerdings ist in solchen Fällen auch negativer Verlauf der Reibungskurven denkbar, wie in der IV. Mitteilung für das System *m*-Kresol—Dimethylanilin gezeigt wurde, für welches System der Verlauf des Zustandsdiagrammes, die starke Wärmetönung beim Mischungsvorgang, der Verlauf der Kurve der molekularen Oberflächenenergie und Analogiegründe die Existenz einer Verbindung wahrscheinlich machen. Die Ursache des bei gewöhnlicher Temperatur stark negativen Verlaufes der Reibungskurve bei diesem System dürfte darin liegen, daß eben der

isotherme Zerfall der assoziierten Komplexe der einen Komponente, *m*-Kresol, den Kurvencharakter supponierend bestimmt, während bei höherer Temperatur, wo also diese bereits zu großem Betrage zerfallen sind, scheinbar in stärkerem Maße als die hypothetische Verbindung, der Kurvencharakter sich dahin ändert, daß an der kresolreichen Seite die Abweichungen der inneren Reibung vom additiven Verhalten positiv werden, wie es für das Auftreten von Verbindungen typisch ist. Wir kommen auf dieses System übrigens in der nächsten Mitteilung zurück. In vorliegender Mitteilung soll über den Verlauf der Reibungskurven des Systems *m*-Kresol—Anilin, das bekanntlich eine äquimolare Verbindung vom Schmelzpunkt zirka  $-14^{\circ}$  liefert<sup>1</sup> und eine für einen solchen Fall typisch positive Reibungskurve, und zwar mit einem Maximum zeigt,<sup>2</sup> gesprochen werden. Es sei an dieser Stelle neuerdings betont, daß es a priori keine Notwendigkeit ist, daß die Lage des Maximums mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfällt. Der Verlauf der isothermen Reibungskurven wird oft durch einen Kompromiß zweier inverser Einflüsse, dem isothermen Zerfall der assoziierten Komplexe der einen oder beider Komponenten und der Bildung der Verbindung bedingt, wodurch eine Verschiebung der Lage solcher ausgezeichnete Punkte gegenüber der Zusammensetzung der Verbindung erklärlich wird. Dies ist in sehr vielen Fällen, im besonderen auch bei der Reibungskurve des Systems *m*-Kresol—Anilin, der Fall.

Mit steigender Temperatur beobachtet man nun in den meisten Fällen, daß die positiven Abweichungen der Reibungskurven abnehmen, beziehungsweise eine Abflachung des Maximums der Reibungskurven eintritt. Man hat diese Erscheinung meist dahin erklärt, daß mit steigender Temperatur die Konzentration der exothermen Verbindung abnimmt und damit die positive Abweichung der Reibungskurve abnimmt.<sup>2</sup>

Diese Änderung des Charakters der Reibungskurve erscheint aber auch ohne Annahme einer mit steigender

---

<sup>1</sup> R. Kremann, Wiener Ber., 114, II b, 1201 (1905).

<sup>2</sup> R. Kremann und R. Ehrlich, *ibid.*, 116, II b, 733 (1907).

Temperatur dissoziierenden Verbindung möglich, wenn nämlich die Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung beider Komponenten erheblich verschiedene Werte aufweisen. Um nun in solchen Fällen, im besonderen am System *m*-Kresol—Anilin, zu entscheiden, auf welche Ursachen die Abflachung des Maximums der Kurven der inneren Reibung mit steigender Temperatur zurückzuführen ist, haben wir es uns zur Aufgabe gestellt, die Kurven der inneren Reibung des Systems bei ein und derselben Temperatur unter Bedingungen zu untersuchen, bei denen die Verbindung infolge Volumzunahme des Systems isotherm zerfällt, d. i. also bei Zugabe eines dritten, gegenüber den beiden Komponenten der Verbindung annähernd inerten Stoffes. Wir haben zunächst festgestellt, daß Benzol sich zu diesem Zwecke gut eignet und die innere Reibung des ternären Systems *m*-Kresol—Anilin—Benzol untersucht. Die Wahl des binären Systems *m*-Kresol—Anilin als das Teilsystem, das eine binäre Verbindung aufweist, erfolgte vor allem deshalb, weil aus dem Verlauf des Schmelzdiagrammes<sup>1</sup> zu erwarten ist, daß der Dissoziationsgrad der Verbindung im Schmelzfluß, also im binären flüssigen System, nur gering ist. In der Tat konnten wir den Dissoziationsgrad beim Schmelzpunkt zu rund 10% ableiten. Aus dem ternären Reibungsdiagramm ergab sich als allgemeines Resultat, daß steigender Benzolzusatz bei ein und derselben Temperatur den Charakter der Reibungskurven in gleichem Sinne verändert (Abflachung des Maximums), wie es der Fall ist bei der Reibungskurve des binären Systems *m*-Kresol—Anilin bei reiner Temperatursteigerung.

Wir dürfen daher den Schluß ziehen, daß in der Tat bei dem untersuchten System diese Änderung des Kurvencharakters auf chemische Ursachen, Zerfall der Verbindung, beziehungsweise der assoziierten Komplexe der Komponenten zurückzuführen ist und bei Vergleich der Reibungskurven bei verschiedenen Temperaturen die rein physikalische Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Komponenten eine nur untergeordnete Rolle spielt.

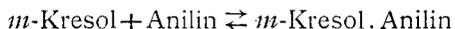
---

<sup>1</sup> R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 27, 91 (1906).

## Experimenteller Teil.

### 1. Die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig der Systeme Benzol—*m*-Kresol, Benzol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin.

Von den drei Teilsystemen war das System *m*-Kresol—Anilin bereits von R. Kremann<sup>1</sup> untersucht. Das Gleichgewichtsdiagramm besteht aus drei Ästen: der Schmelzlinie von Anilin von 100 bis 77 Molprozent Anilin und  $-6.6$  bis  $-29^{\circ}$  verlaufend, der Schmelzlinie von *m*-Kresol von 29.7 bis 0 Molprozent Anilin und  $-30.2$  bis  $+4.2^{\circ}$  verlaufend und der durch ein Maximum bei 50 Molprozent und  $-14.6^{\circ}$  im zwischenliegenden Konzentrations- und Temperaturgebiet verlaufenden Schmelzlinie der äquimolaren Verbindung. Wie in fast allen ähnlichen Fällen ist das Maximum nicht ein scharfer Schnitt zweier Äste, sondern abgeflacht. Der Grund liegt darin, daß die Verbindung bereits im Schmelzpunkt zu gewissem Bruchteil dissoziiert ist nach



und die Dissoziationsprodukte als schmelzpunkterniedrigende Molekülarten wirken. Zusätze einer der beiden Komponenten (Anilin oder *m*-Kresol) wirken nun nicht in ihrer Gänze als schmelzpunkterniedrigende Fremdstoffe, weil sie, an obigem Dissoziationsgleichgewicht teilnehmend, zum Teil zur Bildung undissoziierter Verbindung verbraucht werden. Daher wird die Erstarrungspunktdepression geringer sein, als nach der Größe des Zusatzes erwartet werden konnte. Hingegen werden jedoch inerte Stoffe, d. i. solche, die mit den Komponenten keine Verbindungen liefern, normale Gefrierpunktsdepression bewirken. Je größer der Dissoziationsgrad einer solchen Verbindung ist, desto stärker wird das Maximum abgeflacht erscheinen.

Man kann nun eine solche Verbindung als eine Komponente eines neuen binären Systems betrachten, das in Summe stets aus 100 Molekülen der Verbindung einerseits,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 91 (1906).

der einen oder anderen Komponente andererseits zusammengesetzt ist.

Der Verlauf der Schmelzkurve ist dann nach van Laar<sup>1</sup> gegeben durch:

$$-\log \frac{1 + \alpha_0(1 - \alpha)(1 - x)}{1 - \alpha_0(1 + \alpha)(4 - x)} = \frac{q}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad 1)$$

wo  $\alpha_0$  den Dissoziationsgrad der reinen Verbindung,  $\alpha$  den Dissoziationsgrad bei Zugabe von  $x$  Molen einer Komponente bedeutet.

Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad  $\alpha_0$  der betreffenden Verbindung ermitteln zu können, nimmt van Laar Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von  $x$  ( $= 0.1$ ) gültiges Näherungsverfahren ein. Es führt zur Formel:

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

welche nun gestattet,  $\alpha_0$  den Dissoziationsgrad nach

$$\alpha_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0 - T)} \quad 3)$$

zu berechnen.  $T_0$  bedeutet den Schmelzpunkt der reinen, unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung.  $T_0$  ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad  $\alpha_0$  entsprechend niedriger als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde.  $T$  ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, in beiden Fällen *m*-Kresol—Anilin, und einer Einzelkomponente, z. B. Anilin, deren Konzentration  $x$  ist. Vorausgesetzt ist die Kenntnis von  $Q_0$ , der »totalen« Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme  $q$  und eines dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme  $\lambda$ :

$$Q_0 = q + \alpha_0 \lambda. \quad 4)$$

<sup>1</sup> Kon. Akad. van Wetens. te Amsterdam, p. 711 bis 726 (1906).

Der Wert von  $Q_0$  kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve bei Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach Gleichung 11a) der van Laar'schen Abhandlung:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} = -\frac{RT_0^2}{q + \alpha\lambda} \quad 5)$$

berechnet werden.

Zum Zwecke der Bestimmung des Dissoziationsgrades der Verbindung *m*-Kresol—Anilin wurden zu je einer bestimmten Menge der äquimolaren Verbindung einmal steigende Mengen von *m*-Kresol einerseits, Anilin andererseits — vor allem um die Schmelzlinie genau auszuarbeiten — und ferner der Reihe nach steigende Mengen Benzol, Äthylacetat und auch Äthylalkohol als inerte Stoffe zugegeben und nach jedem Zusatz die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig ermittelt. Die Methode der Bestimmung war die des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle. Diese Methode ist in solchen Fällen infolge der starken Überkühlungserscheinung sicherer als die der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven. Die Messungen mit inerten Stoffen hatten vor allem den Zweck, die totale Schmelzwärme zu ermitteln. Wir lassen die Versuchsergebnisse tabellarisch folgen.

Tabelle I.

Zusatz von *m*-Kresol.

Menge der äquimolaren Mischung 6·02 g.

Zusatz von <i>m</i> -Kresol in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichts- temperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	<i>m</i> -Kresol		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·141	2·28	4·16	—14·5
0·352	5·40	9·60	—15·1
0·635	8·87	15·35	—16·3
1·008	12·26	20·63	—19·2

Tabelle II.

## Zusatz von Anilin.

Menge der äquimolaren Mischung 6·14 g.

Zusatz von Anilin in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Anilin		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·133	2·12	4·46	—14·4
0·336	5·10	10·04	—15·1
0·449	7·05	14·10	—15·7
0·745	9·55	18·45	—17·1
1·050	11·85	22·44	—19·2

Tabelle III.

## Zusatz von Benzol.

Menge der äquimolaren Mischung 6·10 g.

Zusatz von Benzol in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Benzol		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·174	2·79	6·90	—16·6
0·374	5·63	13·95	—19·7
0·617	8·48	19·30	—23·4
0·844	10·40	23·00	—26·2
1·120	12·13	26·25	—31·0

Tabelle IV.

## Zusatz von Äthylacetat.

Menge der äquimolaren Mischung 6·00 g.

Zusatz von Äthylacetat in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Äthylacetat		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·316	5·12	10·95	—18·0
0·514	7·88	16·40	—20·7
0·840	11·72	23·20	—25·7
1·110	13·62	26·50	—31·4

Tabelle V.

## Zusatz von Äthylalkohol.

Menge der äquimolaren Mischung 6·03 g.

Zusatz von Äthylalkohol in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichts- temperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Äthylalkohol		
0·000	0·0	0·0	—14·2
0·110	1·8	5·0	—15·8
0·426	6·5	23·6	—22·8
0·734	10·0	32·6	—29·1

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 sehen wir, daß, wie theoretisch zu erwarten war, die Gleichgewichtstemperaturen festflüssig bei Zusatz von Anilin und *m*-Kresol in eine Kurve zusammenfallen, desgleichen die Zusätze der inerten Stoffe in eine zweite. Nur bei höherer Konzentration, bei Äthylalkohol, beobachteten wir Abweichungen, weil ja hier die verschiedene dissoziierende Wirkung der einzelnen Stoffe eine Rolle zu spielen beginnt. Für die weiteren Berechnungen haben ja ohnedies nur die Werte bis 10 Molprozent der Zusätze eine Bedeutung, weil nur für nicht allzu konzentrierte Systeme die Voraussetzungen obiger Formel zu Recht bestehen.

Aus der graphischen Darstellung der Fig. 1 lassen sich für bestimmte Werte von  $x$  die Werte  $dT$  bei Zusatz inerter Stoffe und daraus die totale Schmelzwärme  $Q_0$  ermitteln. Desgleichen für gleiche Werte von  $x$  die Werte  $T_0 - T$  bei Zusatz der Komponenten und hieraus aus obiger Formel der Dissoziationsgrad. Wie wir aus Tabelle VI sehen, beträgt derselbe im Mittel rund 10% bei der absoluten Schmelztemperatur der Verbindung  $T_0 = 258·8$ .

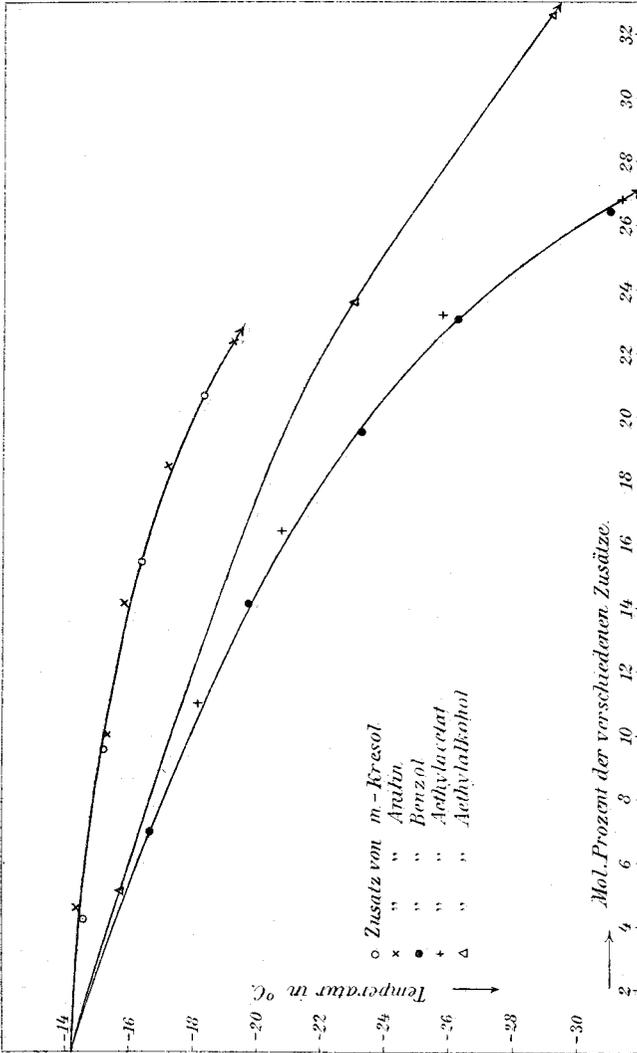


Fig. 1.

Tabelle VI.

$x$	$dT$	$Q_0$	$T_0 - T$	$\alpha$
0·05	1·7	} 3900 im Mittel	0·25	0·09
0·10	3·4		1·00	0·09
0·15	5·0		2·00	0·11

Mit steigender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad natürlich zu, desgleichen bei konstanter Temperatur bei steigendem Zusatz eines inerten Stoffes in einer nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Weise. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Zunächst soll nur noch über das Verhalten der beiden anderen Teilsysteme *m*-Kresol—Benzol und Anilin—Benzol berichtet werden, von welchen erwartet wurde, daß ihre Komponenten keine Verbindung liefern. Die Aufnahme des Zustandsdiagrammes bestätigte unsere Erwartung vollkommen.

Die nach der gleichen Methode der Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur festflüssig gewonnenen Versuchsergebnisse sind in den beiden folgenden Tabellen VII und VIII wiedergegeben und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Tabelle VII.

**System Benzol—Anilin.***a) Zusatz von Anilin zu Benzol.*

Menge Benzol 5·995 g.

Zugabe von Anilin in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent Anilin	Temperatur in Grad Celsius
	Benzol	Anilin		
0·000	100·0	0·0	0·0	+ 5·4
0·408	93·6	6·4	5·5	+ 1·9
0·949	86·3	13·7	11·7	— 1·8
1·632	78·6	21·4	18·6	— 5·0
2·244	72·8	27·2	23·9	— 7·7
3·060	66·2	33·8	30·0	— 10·8
4·070	59·6	40·4	36·3	— 14·5
5·233	53·4	46·6	42·2	— 18·3
7·232	45·3	54·7	50·4	— 24·3
9·547	38·6	61·4	57·4	— 26·8

## b) Zusatz von Benzol zu Anilin.

Menge Anilin 5.76 g.

Zugabe von Benzol in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent Anilin	Temperatur in Grad Celsius
	Anilin	Benzol		
0.000	100.0	0.0	100.0	- 6.7
0.383 *	93.7	6.3	92.6	-12.0
1.305	81.5	18.5	78.8	-24.0
1.871	75.5	24.5	72.0	-28.0
2.915	66.4	33.6	62.4	-31.1
4.576	55.7	44.3	51.3	-24.9
6.653	46.4	53.6	42.1	-18.5
8.265	41.1	58.9	36.9	-15.5

\* Hier betrug die Menge Anilin 5.717 g.

## Tabelle VIII.

System *m*-Kresol—Benzol.a) Zusatz von Benzol zu *m*-Kresol.Menge *m*-Kresol 5.93 g.

Zugabe von Benzol in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent <i>m</i> -Kresol	Temperatur in Grad Celsius
	<i>m</i> -Kresol	Benzol		
0.00	100.0	0.0	100.0	+ 5.0
0.74	88.9	11.1	85.2	- 4.1
1.57	79.1	20.9	73.3	-13.0
2.43	70.9	29.1	63.8	-19.6
3.68	61.7	38.3	53.8	-18.3
5.16	53.5	46.5	45.4	-13.0

b) Zusatz von *m*-Kresol zu Benzol.

Menge Benzol 6.09 g.

Zugabe von <i>m</i> -Kresol in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent <i>m</i> -Kresol	Temperatur in Grad Celsius
	Benzol	<i>m</i> -Kresol		
0.000	100.0	0.0	0.0	+ 5.4
0.343	94.7	5.3	3.9	+ 3.3
1.099	84.7	15.3	11.6	+ 0.5
2.117	74.2	25.8	20.1	- 2.2
3.921	60.8	39.2	31.8	- 7.1
6.179	49.6	50.4	42.4	-11.2
7.970	43.3	56.7	49.0	-14.5

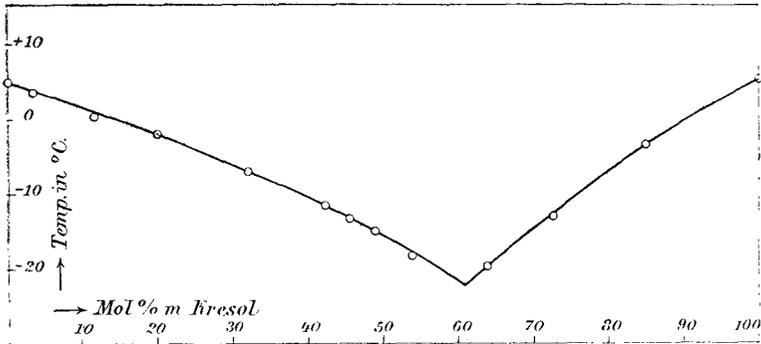


Fig. 2.

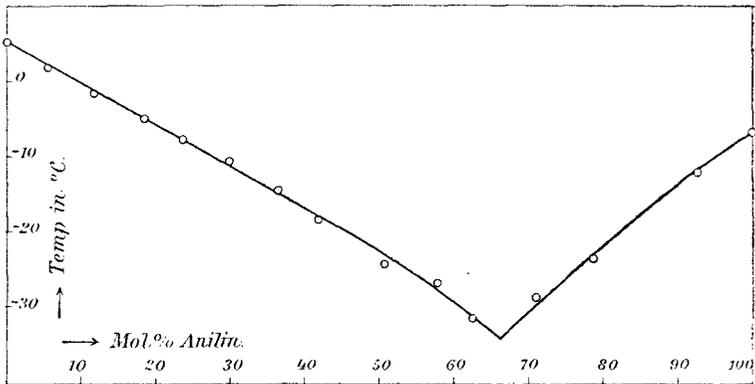


Fig. 3.

In beiden Fällen besteht das Diagramm aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich in den eutektischen Punkten:

61 Molprozent *m*-Kresol + 39 Molprozent Benzol bei  $-22.0^{\circ}$ , beziehungsweise

67 Molprozent Anilin + 33 Molprozent Benzol bei  $-33.5^{\circ}$  schneiden.

In dem im folgenden zu betrachtenden ternären System bilden also zwei Stoffe, *m*-Kresol und Anilin, eine äquimolare Verbindung von geringem Dissoziationsgrad, während die dritte Komponente mit den beiden anderen keine Verbindung bildet.

## 2. Bestimmung der inneren Reibung im ternären System Anilin—*m*-Kresol—Benzol.

Die Methode der Bestimmung der relativen inneren Reibung war im wesentlichen die von Ostwald modifizierte Poiseulles'sche Methode, wie sie von dem einen von uns und Ehrlich l. c. ausführlich beschrieben ist, weshalb von der näheren Beschreibung abgesehen sei.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0},$$

wo  $\eta_0$  die Reibung von Wasser bei der jeweiligen Versuchstemperatur als 1 gesetzt wurde,  $s_0$  das spezifische Gewicht,  $t_0$  die Ausflußzeit von Wasser bei der jeweiligen Temperatur,  $s$  das spezifische Gewicht und  $t$  die Ausflußzeit der zu untersuchenden Mischung bei der Versuchstemperatur bedeuten.

Für Wasser und die drei reinen Komponenten wurden bei den gewählten Versuchstemperaturen von 9·5 und 77° folgende Werte der Ausflußzeit  $t$ , beziehungsweise  $\eta$  gefunden.

Tabelle IX.

	T e m p e r a t u r					
	9·5°			77°		
	<i>t</i>	<i>s</i>	$\eta$	<i>t</i>	<i>s</i>	$\eta$
Wasser . . . . .	175·0	1·000	1·000	83·6	0·974	1·000
Benzol . . . . .	114·4	0·888	0·580	84·0	0·816	0·859
<i>m</i> -Kresol . . . . .	4500·0	1·042	26·800	264·8	0·992	3·250
Anilin . . . . .	817·0	1·030	4·810	164·0	0·973	1·957

Was die Auswahl binärer und ternärer Mischungen anlangt, so haben wir zur größeren Übersichtlichkeit neben den binären Systemen *m*-Kresol—Benzol und Anilin—Benzol fünf pseudobinäre Systeme je mit wechselndem Verhältnis *m*-Kresol—Anilin untersucht. Innerhalb jedes dieser Systeme

war aber das Verhältnis *m*-Kresol—Anilin konstant und wechselte nur das Verhältnis der konstant zusammengesetzten Mischung und Benzol. Auf diese Weise läßt sich für jedes dieser pseudobinären Systeme die innere Reibung in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration in einem ebenen zweiachsigen Koordinatensystem graphisch darstellen.

Es kamen also folgende binäre, beziehungsweise pseudo-binäre Systeme zur Untersuchung, die mit beistehenden Buchstaben ein für allemal für die spätere Diskussion signiert seien:

System A	Anilin		+ Benzol.
» C	konstant zusammengesetzte Mischung	84·3 Molprozent Anilin und 15·7 » <i>m</i> -Kresol	} + »
» D			
» E		50·0 » Anilin und 50·0 » <i>m</i> -Kresol	} + »
» F			
» G		83·05 » Anilin und 16·95 » <i>m</i> -Kresol	} + »
» B			

Die mit diesen Systemen bei 9·5°, beziehungsweise 77° gewonnenen Versuchsergebnisse gibt die folgende Tabelle wieder.

Die in Tabelle X niedergelegten Resultate sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Im oberen Teile derselben sind die Versuchsergebnisse bei 77°, im unteren bei 9·5° wiedergegeben. Im rechten Teile beider Kurvenscharen ist in vergrößertem Maßstabe je der benzolreichere Teil der Kurven gesondert dargestellt. Für diese gilt der rechts angebrachte Maßstab für  $\eta$ .

Aus den Werten für  $\eta$  für die Mischungen, bei denen die Benzolkonzentration gleich Null ist, läßt sich das Reibungsdiagramm des binären Systems *m*-Kresol—Anilin darstellen.

Es ist in Fig. 5 oben für 77°, unten für 9·5° wiedergegeben. Es stimmt in Habitus und Lage des Maximums

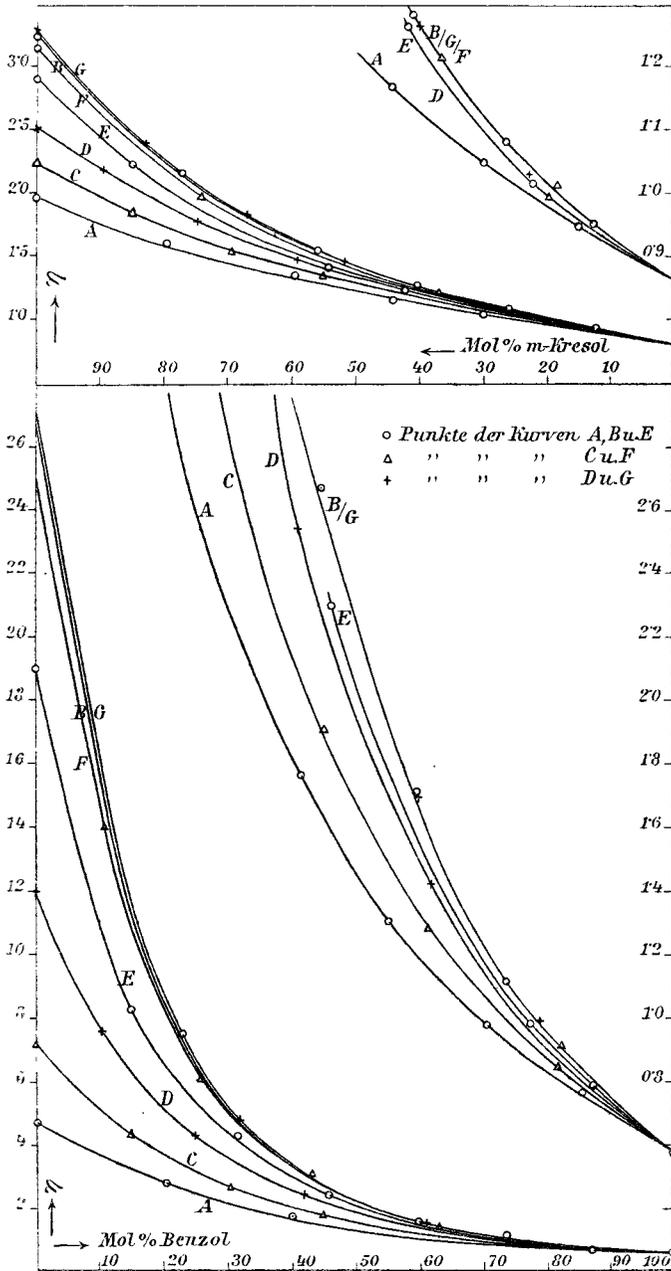


Fig. 4.

Tabelle

	Typ	Gramm			Gewichtsprozent		
		Benzol	Anilin	<i>m</i> -Kresol	Benzol	Anilin	<i>m</i> -Kresol
Binäres System Benzol—Anilin	A I	37·0	7·65	—	83·0	17·0	—
	II	30·4	15·30	—	66·0	33·4	—
	III	25·2	24·20	—	51·0	49·0	—
	IV	17·4	30·60	—	36·2	63·8	—
	V	8·7	40·80	—	17·6	82·4	—
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 84·3 Molproz. Anilin	C VI	—	167·20	36·30	0·0	82·2	17·8
	I	6·1	36·00	7·80	12·2	72·2	15·6
	II	13·0	29·20	6·35	26·8	60·1	13·1
	III	19·1	23·40	5·09	40·1	49·2	10·7
	IV	26·6	16·70	3·63	56·7	35·6	7·7
V	34·9	8·37	1·83	77·4	18·54	4·06	
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 69·2 Molproz. Anilin	D I	—	130·90	72·50	0·0	64·4	35·6
	II	4·35	29·40	16·30	8·7	58·8	32·5
	III	10·45	24·80	13·80	21·3	50·6	28·1
	IV	17·40	19·60	10·90	36·3	40·9	22·8
	V	26·10	13·10	7·25	56·2	28·2	15·6
	VI	34·80	6·50	3·62	77·5	14·5	8·0
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 33·2 Molproz. Anilin	F I	0·0	60·00	140·00	0·0	30·0	70·0
	II	4·35	13·68	31·92	8·7	27·4	63·9
	III	10·44	11·55	26·95	21·3	23·6	55·1
	IV	17·40	9·12	21·28	36·4	19·1	44·5
	V	26·10	6·06	14·14	56·35	13·15	30·5
	VI	34·80	3·03	7·07	77·5	6·75	15·75
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 16·95 Molproz. Anilin	G I	6·46	6·52	36·98	12·9	13·05	74·05
	II	13·05	5·31	30·09	26·9	11·00	62·10
	III	19·13	4·24	24·06	40·3	9·00	50·70
	IV	24·37	3·34	18·86	52·3	7·20	40·50
	V	33·05	1·81	10·29	73·2	4·00	22·80
	VI	0·00	30·00	170·00	0·0	15·00	85·00
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 50 Molproz. Anilin	E I	0·00	93·00	108·00	0·0	46·0	54·00
	II	6·10	29·00	23·40	12·3	40·4	47·30
	III	13·05	16·50	19·10	26·8	33·9	39·30
	IV	19·15	13·15	15·25	40·3	27·7	32·00
	V	24·40	10·35	12·00	52·1	22·1	25·80
	VI	33·05	5·66	6·54	73·0	12·5	14·50
Binäres System Benzol— <i>m</i> -Kresol	B I	55·70	—	11·10	83·3	—	16·70
	II	45·70	—	22·70	66·7	—	33·30
	III	35·70	—	34·30	51·0	—	49·00
	IV	26·20	—	45·40	36·6	—	63·40
	V	13·10	—	60·50	17·8	—	82·20

## X.

Mol- prozent Benzol	Dichte bei		<i>t</i> im Mittel in Sekunden		$\eta$ bei	
	9·5°	77°	9·5°	77°	9·5°	77°
85·4	0·906	0·842	149·2	91·7	0·772	0·949
70·4	0·931	0·868	185·4	98·1	0·987	1·045
55·3	0·954	0·893	237·8	107·1	1·292	1·172
40·7	0·976	0·916	320·7	118·7	1·783	1·335
20·3	1·006	0·946	515·0	138·8	2·961	1·610
0·0	1·032	0·976	1207·5	186·3	7·48	2·230
14·5	1·014	0·957	779·1	157·7	4·53	1·854
30·9	0·991	0·933	489·1	134·7	2·77	1·545
45·0	0·971	0·910	345·1	120·4	1·91	1·345
61·2	0·946	0·884	238·4	—	1·287	—
80·8	0·915	0·851	162·0	96·3	0·847	1·005
0·0	1·034	0·980	2038·0	214·7	12·02	2·547
10·6	1·021	0·965	1298·3	185·4	7·58	2·199
25·4	1·002	0·945	777·2	152·8	4·44	1·770
41·6	0·979	0·920	456·6	130·0	2·55	1·466
61·7	0·947	0·886	257·1	109·2	1·42	1·188
81·2	0·915	0·851	168·5	—	0·881	—
0·0	1·039	0·986	4322·8	260·8	25·06	3·155
11·1	1·025	0·971	2378·5	216·8	13·92	2·582
26·3	1·006	0·950	1088·6	170·9	6·27	1·995
43·0	0·982	0·924	554·5	136·4	3·15	1·545
63·0	0·950	0·891	283·4	110·7	1·53	1·211
82·0	0·916	0·854	173·2	97·4	0·905	1·020
16·7	1·020	0·966	1826·3	200·5	10·46	2·375
33·3	0·998	0·942	848·9	155·2	4·84	1·788
47·7	0·976	0·919	—	130·3	—	1·470
60·2	0·958	0·898	311·6	115·0	1·70	1·267
78·7	0·924	0·862	184·5	96·8	0·975	1·024
0·0	1·0405	0·989	4520·4	271·9	0·269	3·291
50·0	1·037	0·983	3208·0	245·8	19·02	2·930
15·3	1·018	0·962	1519·0	187·6	8·35	2·230
32·1	0·994	0·937	771·0	148·4	4·38	1·707
46·4	0·974	0·915	451·0	127·4	2·501	1·432
58·4	0·955	0·895	305·2	115·2	1·665	1·265
77·6	0·922	0·859	188·0	96·3	0·992	1·015
87·3	0·908	0·845	154·3	91·8	0·800	0·953
73·4	0·935	0·874	209·3	100·9	1·116	1·081
59·0	0·960	0·897	313·9	116·1	1·716	1·280
44·4	0·983	0·928	483·8	135·6	2·688	1·545
23·0	1·022	0·969	1302·2	181·7	7·600	2·160

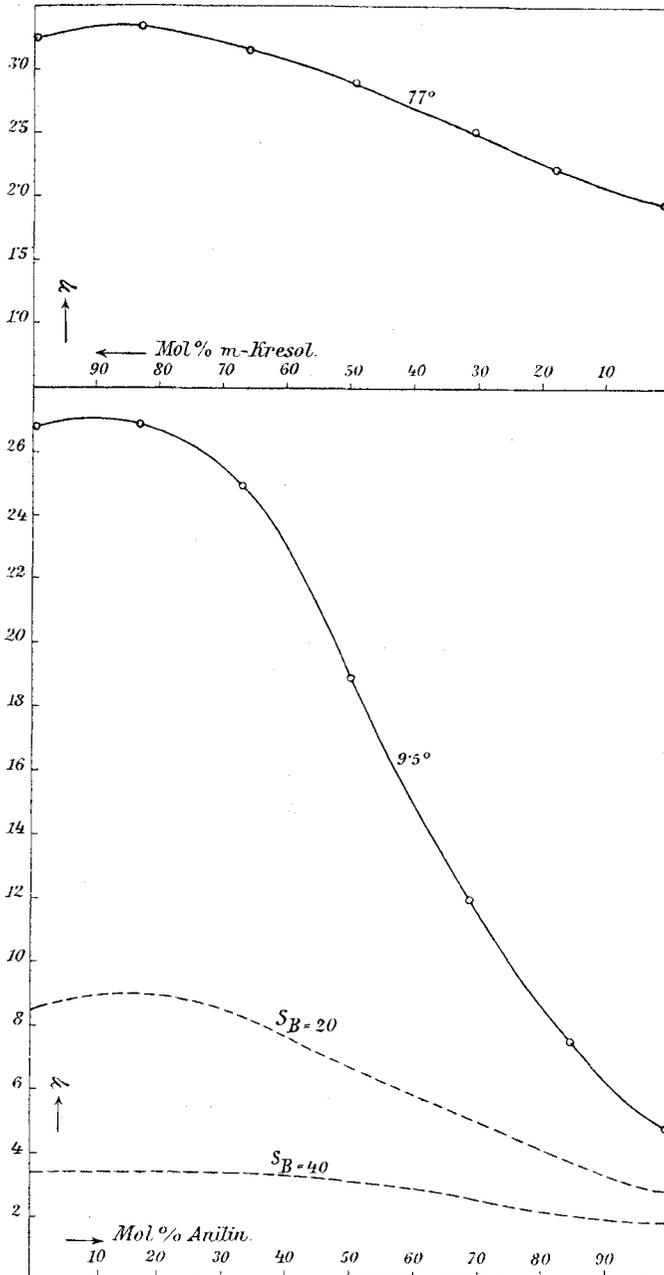


Fig. 5.

gut mit dem von dem einen von uns und Ehrlich bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Diagrammen überein. Die Unterschiede in den absoluten Werten von  $\eta$  ergeben sich daraus, daß genannte Autoren alle Versuche auf die Reibung von Wasser bei  $0^\circ = 1$  beziehen, während wir sie auf die innere Reibung des Wassers bei den gleichen Versuchstemperaturen  $= 1$  beziehen.

Überblicken wir die Resultate, wie sie in Fig. 4 dargestellt sind, so sehen wir, daß die Reibungskurven der *m*-kresolreichen Mischungen *G* und *F* bei beiden Temperaturen fast mit der des binären Systems *m*-Kresol—Anilin zusammenfallen. Ein Abfall tritt erst bei den anilinreichen Mischungen ein.

Um die Reibungsfläche des gesamten ternären Systems zu übersehen, tragen wir in einem Konzentrationsdreieck die Werte von  $\eta$  als senkrechte Perpendikel auf entsprechende Punkte des Konzentrationsdreieckes auf und legen durch diese Raumpunkte eine Fläche, die den geometrischen Ort der inneren Reibung aller ternären Systeme darstellt.

Legen wir durch das Raummodell Ebenen parallel zum Konzentrationsdreieck, die bestimmten Werten von  $\eta$  entsprechen, so schneiden sie die Reibungsfläche in Kurven, die gleichen Werten von  $\eta$  entsprechen und als »Isorhöen« bezeichnet werden sollen.

Zeichnet man die Isorhöen in das Konzentrationsdreieck ein, so erhält man je eine projektive Darstellung des Raummodells für  $77$  und  $9\cdot5^\circ$ , wie sie in Fig. 7 und 6 wiedergegeben sind. Man sieht daraus den Verlauf der Reibungsfläche.

Die Werte von  $\eta$  fallen mit steigendem Benzolgehalt zuerst rasch, dann langsamer ab. Der Abfall ist jedoch dermaßen, daß das Maximum der  $\eta$ -Werte auf der kresolreichen Seite des binären Systems *m*-Kresol—Anilin bei geringen Zusätzen von Benzol erhalten bleibt, bei steigenden Zusätzen von Benzol eine Abflachung erleidet, in abgeflachtem, fast horizontalem Zustand aber bis zu den benzolreichsten Mischungen erhalten bleibt.

Man kann sich eine Vorstellung von dieser beschriebenen Änderung des Verlaufes des Reibungsdiagrammes des binären Systems *m*-Kresol—Anilin bei Benzolzusatz machen, wenn man durch das Raummodell einen senkrechten Schnitt führt durch die Gerade im Konzentrationsdreieck, die den Mischungen je eines konstanten Benzolgehaltes entspricht. Man erhält

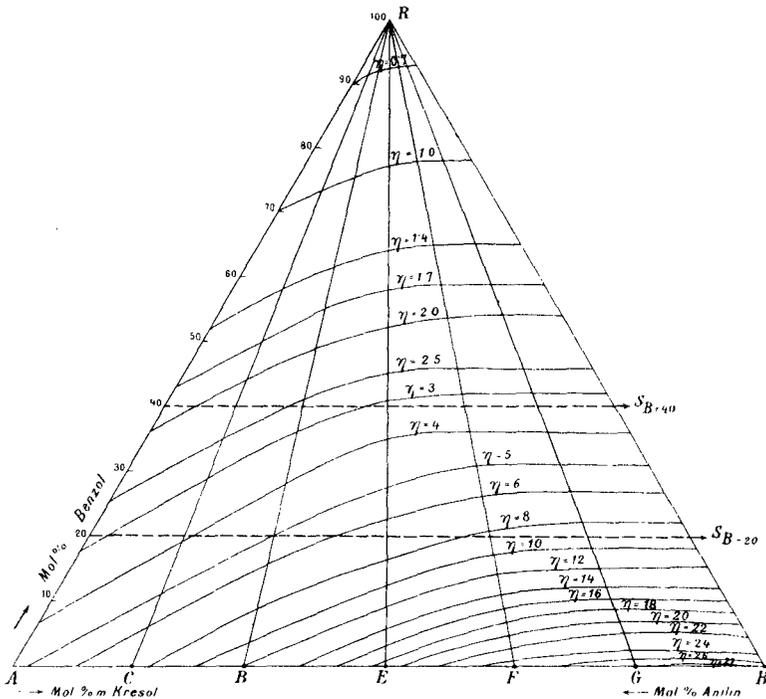


Fig. 6.

dann quasi- oder pseudobinäre Systeme *m*-Kresol—Anilin mit konstantem Benzolgehalt.

Ein Schnitt, der einem solchen System mit 20 Molprozent Benzol entspricht, ist in Fig. 5 als gestrichelte Kurve  $S_{B=20}$ , in einem System mit 40 Molprozent Benzol als gestrichelte Kurve  $S_{B=40}$  eingetragen. Man sieht, daß bei einem Gehalt von 20 Molprozent Benzol das Maximum noch ausgeprägt ist, bei einem Gehalt von 40 Molprozent bereits in ein horizontales Stück auf der kresolreichen Seite übergegangen ist.

Man kann leicht aus der Projektion des Raummodells sehen, daß dieser bereits für einen Gehalt von 40 Molprozent Benzol typische Vorlauf bis nahe an die benzolreichsten Mischungen erhalten bleibt.

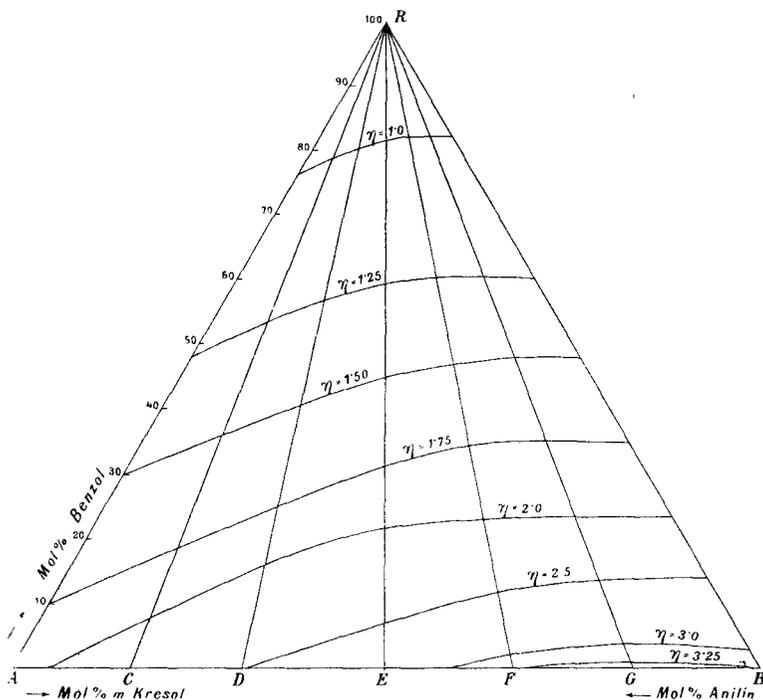


Fig. 7.

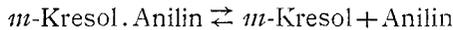
#### 4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zur Deutung dieses Verhaltens müssen wir uns zunächst über die Änderung des Dissoziationsgrades der Verbindung mit steigendem Benzolgehalt Rechenschaft geben.

Wir wissen, daß bei  $-14.2^\circ$  die Verbindung zu rund 10% im Schmelzfluß dissoziiert ist. Bei  $9.5^\circ$  und in erhöhtem Maße bei  $77^\circ$  wird der Dissoziationsgrad naturgemäß größer sein.

Zwecks diskutiver Betrachtung über die Änderung des Dissoziationsgrades bei der isothermen Dissoziation durch

Benzolzusatz können wir aber den Dissoziationsgrad bei  $-14\cdot2^\circ$  zugrunde legen, weil ja nur die absoluten Werte des Dissoziationsgrades, nicht aber dessen Änderung infolge Benzolzusatzes wesentlich beeinflusst werden, wenn wir für die Verhältnisse bei  $9\cdot5$ , beziehungsweise  $77^\circ$  mit einem zu geringen Dissoziationsgrad der reinen Verbindung rechnen. Für das Dissoziationsgewicht



gilt die Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{x^2}{(100+x)(100-x)} = kd. \quad 1)$$

Setzen wir auf 100 Mole  $a$  Mole einer der beiden Komponenten zu, so gilt:

$$\frac{x \cdot (x+a)}{(100+x+a)(100-x)} = kd_1. \quad 2)$$

Setzen wir gleichzeitig von einem inerten Stoffe  $b$  Mole zu, so gilt:

$$\frac{x \cdot (x+a)}{(100+x+a+b)(100-x)} = kd_2. \quad 3)$$

Aus Gleichung 1) berechnet sich, wenn wir den Dissoziationsgrad auch für  $9\cdot5^\circ$  zu  $10\%$  annehmen,  $k = 0\cdot01026$ . Setzen wir zur äquimolaren Mischung  $b$  Mole Benzol zu, so läßt sich aus Gleichung 3) berechnen, wie groß der Dissoziationsgrad bei Zusatz von 100, 300 usf. Molen, d. i. bei 50, beziehungsweise 75 Molprozent Benzol wird. Für solche Mischungen wird die Dichte  $0\cdot960$ , beziehungsweise  $0\cdot915$ .

Aus Gleichung 3) ergibt sich:

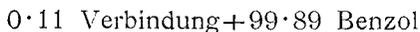
$$x^2 + x \cdot \frac{a + akd_2 + bkd_2}{1 + kd_2} - \frac{100 kd_1 (100 + a + b)}{1 + kd_2} = 0. \quad 3a)$$

Hieraus ergibt sich für eine Mischung von

50 Mol Verbindung und 50 Mol Benzol  $x = 13\cdot5$   
 25 » » » 75 » »  $x = 18\cdot0$ .

Es nimmt also nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation der Verbindung im ternären System recht langsam ab.

Aus Gleichung 3) läßt sich berechnen, daß der Dissoziationsgrad 90% beträgt, wenn die Mischung die Zusammensetzung



besitzt.

In einer binären Mischung mit 15% Anilin und 85% *m*-Kresol, wo rund etwa das Maximum der Reibungskurve liegt, ist *ceteris paribus* der Dissoziationsgrad geringer, weil die eine Komponente, im Überschuß vorhanden, die Dissoziation zurückdrängt.

Eine solche Mischung besteht aus 70 Mol *m*-Kresol und 15 Mol der Verbindung, von der ein geringer Bruchteil dissoziiert ist. Auf 100 Mol Verbindung sind also 467 Mol *m*-Kresol vorhanden.

Eine ternäre Mischung mit 75 Molprozent Benzol und 25 Molprozent der konstant zusammengesetzten Mischung aus 85 Molprozent *m*-Kresol und 15 Molprozent Anilin wäre dann, wie folgt, zusammengesetzt: 100 Mol Verbindung, 467 Mol *m*-Kresol als überschüssige Komponente und 1701 Mol Benzol. Die Dichte einer solchen Mischung betrüge bei 9·5° 0·925. Nach Formel 3 a) berechnet sich der Dissoziationsgrad hier zu 4·2% gegen 18% bei der äquimolaren Mischung.

Diese Dissoziationsrückdrängung macht sich natürlich auch schon bei den binären Mischungen bemerkbar. In einer Mischung, die 85% *m*-Kresol und 15% Anilin enthält, also auf 100 Mol Verbindung 467 Mol überschüssiges *m*-Kresol enthält, sind, wie sich aus Formel 3 a) berechnen läßt, von 100 Mol Verbindung nur 1% dissoziiert. Bei einer Mischung dieses Verhältnisses von Anilin und *m*-Kresol ist naturgemäß einerseits ein größerer Überschuß an Benzol nötig, um eine Dissoziation von 90 von 100 zu erzielen. Aus Formel 3) ergibt sich, daß dies der Fall ist bei der Mischung 85 *m*-Kresol 15 Anilin, wenn auf 0·019 Mol Mischung 99·981 Mol Benzol vorhanden sind.

Man kann in angegebener Weise für eine Reihe von Benzolzusätzen die Dissoziationsgrade ermitteln und erhält für die Abhängigkeit der Dissoziationsgrade vom Benzolgehalt für die beiden betrachteten pseudobinären Systeme:

äquimolare Mischung *m*-Kresol—Anilin+Benzol,  
 konstant zusammengesetzte Mischung 85 Mol *m*-Kresol+  
 15 Anilin+Benzol

die beiden Kurven *E* und *G* in Fig. 8.<sup>1</sup>

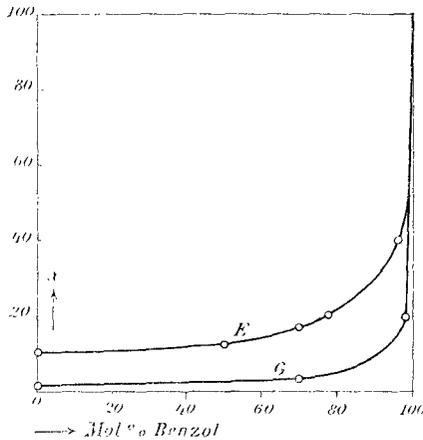


Fig. 8.

Man sieht aus diesen Kurven, dass also selbst große Zusätze von Benzol die Dissoziation der Verbindung nur unwesentlich erhöhen. Eine wesentliche Zunahme der Dis-

<sup>1</sup> Zur Konstruktion der Fig. 8 fanden folgende Wertepaare von  $\alpha$  und dem Benzolgehalt Verwendung:

	Äquimolare Mischung Kurve <i>E</i>					Mischung 85% Kresol +15% Anilin Kurve <i>G</i>			
Molprozent Benzol.....	0	50	75	96·35	99·89	0	75	99·21	99·981
$\alpha$ auf 100 Mol Verbindung	10	13·5	18·0	40·00	90·00	1	4·2	20·00	90·000

soziation tritt erst bei recht hoher Benzolkonzentration, über 80% Benzol, ein.

Aus dieser rechnerischen Diskussion geht aber auch hervor, warum das auf der kresolreichen Seite liegende Maximum der Kurve der inneren Reibung des binären Systems *m*-Kresol—Anilin, für das wir die Existenz der Verbindung verantwortlich machen, sich in stark abgeflachter Form bis in die benzolreichsten Mischungen erstreckt. Prozentuell nimmt eben der Dissoziationsgrad bei steigender Benzolkonzentration nur ganz langsam ab; ein rapides Ansteigen des Dissoziationsgrades erfolgt erst über Benzolkonzentrationen von 90% an. Betrachten wir den Verlauf der Kurven des Systems *m*-Kresol—Anilin bei konstanten Zusätzen von Benzol, wie sie z. B. in Fig. 5 als gestrichelte Kurven  $S_{B=20}$  und  $S_{B=40}$  angedeutet sind, so können wir die Änderung des Dissoziationsgrades der Verbindung mit steigendem Benzolgehalt rechnerisch verfolgen (cf. Fig. 8).

In der Kurve  $S_{B=20}$  ist das Maximum der Reibungskurve noch vorhanden; in  $S_{B=40}$  ist es bereits stark abgeflacht, nahezu in ein horizontales Stück übergegangen. Gleichwohl können wir sagen, daß der Dissoziationsgrad der Verbindung nur wenig größer sein wird als der in der reinen binären Mischung (cf. Fig. 8). Wir dürfen also schließen, daß neben dem Zerfall der Verbindung auch vor allem der assoziierte Komplex der Komponenten, im besonderen des *m*-Kresols eine erhebliche Rolle spielt. Vergleicht man die Änderung, welche die Kurven der inneren Reibung bei Temperaturänderung erleiden, wie sie von einem von uns und R. Ehrlich<sup>1</sup> studiert wurde, mit der durch Benzolzusatz, also durch isotherme Dissoziation durch Zusatz eines inerten Stoffes hervorgerufenen, so sehen wir, daß beide symbath verlaufen.

Bei 0° ist das Maximum stark ausgeprägt; bei 9·5, 34 und 60° ist es geringer ausgedrückt, bei 76·3° ist es schwach angedeutet und bei 95·9° ist es bereits in ein horizontales Stück auf der kresolreichen Seite übergegangen, wie es der

<sup>1</sup> Wiener Sitzungsber., 116, mathem.-naturw. Kl., Abt. II b, 785.

Fall ist bei  $9\cdot5^\circ$ , von Mischungen mit etwa 40% Benzol (cf. Kurve  $S_{B=40}$ ) an.

Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung des Systems ändern also hier den Kurvenverlauf gleichsinnig, so daß wir sagen dürfen, daß in beiden Fällen Zerfall der Verbindung und im besonderen Falle auch der der assoziierten Komplexe — vor allem des *m*-Kresols — als Ursache dieser Kurvenverschiebung anzusprechen sind. Bemerkt soll noch werden, daß der abnorm große Temperaturkoeffizient der inneren Reibung des *m*-Kresols zum allergrößten Teil auf Zerfall der assoziierten Komplexe des Stoffes zurückzuführen ist.

---