

Über die Molekülverbindungen der Phenole

V. Zur Kenntnis der Dampfdruckkurven

Von

G. Weißenberger und F. Schuster

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1924)

Die Dampfdruckkurven binärer Systeme mit Phenolen und verwandten Verbindungen¹ zeigen mitunter einen komplizierten Verlauf. Eine große Anzahl von ihnen weist zwei Wendepunkte auf. Sie eignen sich daher gut, um an ihnen die Brauchbarkeit von Funktionen zu prüfen, welche den Verlauf der Dampfdruckkurven wiedergeben sollen.

Bei Ableitung einer solchen Funktion knüpfen wir an einen Gedanken Konovalow's² an. Demgemäß seien die Dampfdrucke, welche sich aus der Raoult-van 'tHoff'schen Formel

$$p' = P \frac{c}{c+1} \quad (1)$$

ergeben, als Normaldampfdrucke angesehen und alle Abweichungen, welche die gemessene Kurve gegenüber der Normalkurve zeigt, auf eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Stoffe untereinander zurückgeführt.

Um nun zu einer einfachen Funktion zu gelangen, seien zunächst nur solche Fälle ins Auge gefaßt, bei denen die Beeinflussung bloß in einer gegenseitigen Anziehung oder Abstoßung der Moleküle gelegen ist und andere Erscheinungen nicht auftreten. Da dann für den Gesamteffekt ein bestimmtes Molverhältnis am günstigsten ist, wird die Abweichung der experimentell gefundenen Kurve von der hypothetischen in der Nähe dieses Molverhältnisses einen Extremwert zeigen.

Es ist kaum zu erwarten, daß es Systeme gibt, welche dieser Forderung restlos genügen. In den meisten Fällen werden mehr als zwei Molekülarten aufeinander einwirken (z. B. wenn eine der beiden Flüssigkeiten teilweise assoziiert ist) oder die Einwirkung der beiden Molekülarten aufeinander ist mehrdeutig (z. B. bei den Systemen mit Chloroform) u.s.w. Immerhin gibt es jedoch eine Anzahl von binären Gemischen, die dieser Forderung sehr weitgehend genügen und zu ihnen gehören die Systeme mit Phenolen und verwandten Verbindungen. Die Differenzkurven dieser Systeme zeigen

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924); 282 (1924).

² Journ. de Chim. phys. 5, 1 (1907); 5, 279 (1907).

tatsächlich scharf ausgeprägte Extremwerte in der Nähe bestimmter, einfacher Molverhältnisse, so daß man versuchen kann, die bei den Messungen erhaltenen Werte zur Grundlage der Rechnung zu benutzen.

Wir wollen allgemein annehmen, daß sich der größte Effekt (Anziehung' oder Abstoßung) beim Molverhältnis $m:n$ zeigt. Bezeichnen nun x und $1-x$ die Molbrüche der beiden Komponenten, so soll die Abweichung Δ des Partialdruckes p_1 der einen Substanz (m) von dem hypothetischen Normalpartialdruck $P_1 x$ versuchsweise proportional gesetzt werden der entsprechenden Potenz der wirksamen Massen:

$$\Delta = k P_1 x^m (1-x)^n. \quad (2)$$

Für die eine Komponente des binären Systems ergibt sich also:

$$p_1 = P_1 x \pm k P_1 x^m (1-x)^n, \quad (3)$$

für die andere folgt ein ähnlicher Ausdruck.¹

Unter Umständen sind diese Funktionen erweiterungsfähig. Hat man nämlich mit ihrer Hilfe den Einfluß zweier Molekulararten aufeinander berücksichtigt, so werden, wenn die Voraussetzungen zutreffen, die berechnete und die gefundene Kurve im allgemeinen übereinstimmen oder geringe, innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegende Abweichungen nach beiden Seiten hin regellos aufweisen. Es kommt aber auch vor, daß die Abweichung der berechneten von der gefundenen Kurve einen vollkommen regelmäßigen Verlauf nimmt und die so erhaltene zweite Differenzkurve neuerdings einen scharf gekennzeichneten Extremwert besitzt. Man darf dann wohl in besonderen Fällen schließen, daß diese Abweichung von dem Einfluß einer neuen Molekularart (z. B. bei assoziierten Flüssigkeiten) oder von einer neuen Erscheinung herrührt und kann diesem Umstand dadurch Rechnung tragen, daß man aus der neuen Differenzkurve (Differenz zweiter Ordnung) abermals das kritische Molverhältnis bestimmt und nach den angegebenen Gesichtspunkten auswertet.

Wenn eine Dampfdruckisotherme, nach (3) berechnet, mit der gefundenen Kurve eine Differenz zweiter Ordnung ergibt, auf welche die oben angegebenen Kennzeichen zutreffen, so gilt offenbar:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2.$$

Δ_1 hat entsprechend (2) die Form:

$$\Delta_1 = k_1 P x^{m_1} (1-x)^{n_1},$$

Δ_2 soll nun proportional der Differenz erster Ordnung und den entsprechenden Potenzen der wirksamen Massen gesetzt werden:

¹ Vgl. auch Wroczyński, Journ. de Chim. phys. 6, 500 (1908)

$$\begin{aligned}\Delta_2 &= x \Delta_1 x^{m'} (1-x)^{n'} = \\ &= x k_1 P x^{m_1+m'} (1-x)^{n_1+n'} = k_2 P x^{m_2} (1-x)^{n_2}.\end{aligned}$$

Für den Partialdruck der einen Komponente folgt daher:

$$p_1 = p' \pm \Delta = P_1 x \pm k_1 P_1 x^{m_1} (1-x)^{n_1} \pm k_2 P_1 x^{m_2} (1-x)^{n_2} \quad (4)$$

und ähnlich der Ausdruck für p_2 .

Die Berechnung der Koeffizienten gestaltet sich folgendermaßen: durch Einsetzen der gefundenen Dampfdruckwerte in (4) erhält man eine Anzahl von Gleichungen, von denen jede zwei Unbekannte, k_1 und k_2 , enthält. Aus je zwei dieser Gleichungen rechnet man nun zunächst k_2 . Wenn die Voraussetzungen zutreffen, sind die so ermittelten Werte von k_2 recht befriedigend konstant. Man nimmt aus den gewonnenen Zahlen das Mittel und bestimmt nun aus jeder Gleichung k_1 . Das Mittel aus den Werten hierfür gibt die Konstante für die Formel, nach welcher die betreffende Dampfdruckkurve zu rechnen ist.

Der eben besprochene Fall der erweiterten Gleichung (4) läßt sich an einigen Beispielen binärer Systeme mit Phenolen oder verwandten Verbindungen realisieren. Differenzen höherer Ordnung (z. B. bei den Systemen mit Chloroform) sind nicht mehr klar durchsichtig und wahrscheinlich von noch ungeklärten Umständen beeinflußt. Eine Auswertung von Differenzen dritter Ordnung ist bisher noch nicht gelungen.

Die vorstehende Formel (3) kann nur ein beschränktes Anwendungsgebiet auf Fälle haben, die oben gekennzeichnet worden sind, doch entspricht sie bei den Systemen mit Phenolen und deren Derivaten recht gut. Die Zahlenwerte der Konstanten, die sich aus ihrer Anwendung ergeben, stehen in engem Zusammenhang mit bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften der binären Systeme.

Führen wir, im Anschluß an die Art, in welcher wir die Resultate unserer Messungen festgehalten haben, statt der Molbrüche die molaren Konzentrationen ein, so erhalten wir für Δ nach (2):

$$\Delta = kP \left(\frac{c}{c+1} \right)^m \left(\frac{1}{c+1} \right)^n = kP \frac{c^m}{(c+1)^{m+n}},$$

beziehungsweise nach (4):

$$\Delta = k_1 P \frac{c^{m_1}}{(c+1)^{m_1+n_1}} + k_2 P \frac{c^{m_2}}{(c+1)^{m_2+n_2}}.$$

Im nachstehenden soll nun die Funktion (3), beziehungsweise (4) auf die von uns gemessenen Fälle angewendet werden. k wird aus (2) für jede Messung berechnet und aus den gesamten Werten

wird das Mittel gezogen. Mit diesem Mittelwert erscheint p_k ermittelt. Im Falle der Gleichung (4) wird k_2 aus je zwei Meßwerten bestimmt und mit Hilfe des Mittels k_1 abgeleitet.

Das System Zyklohexanol—Benzol:¹ Δ positiv; Δ_{\max} bei 1:1; Meßtemperatur $t = 20^\circ$; P_{20} für Benzol = $74 \cdot 66 \text{ mm Hg}$; ² P_{20} für Zyklohexanol ist zu vernachlässigen; $k = 1 \cdot 03$; für die Berechnung

dieses Systems gilt daher die Formel: $\bar{p}_k = 74 \cdot 66 \frac{c}{c+1} + 77 \cdot 0 \frac{c}{(c+1)^2}$.

Die nachstehende Tabelle enthält die errechneten Werte.

Tabelle 1.

c	p	p_k	$p - p_k$
0·13	18	16	+ 2
0·25	28	27	+ 1
0·50	41	42	— 1
0·75	49	51	— 2
1·00	56	57	— 1
1·50	63	63	± 0
2·00	67	67	± 0
3·00	71	70	+ 1
4·00	72	72	± 0

In der Tabelle bedeuten:

c = molare Konzentration.

p = gemessener Dampfdruck in mm/Hg .

p_k = berechneter » » »

$p - p_k$ = Abweichung.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Abweichungen überschreiten nirgends die Beobachtungsfehlergrenzen, wiewohl alle Werte unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die dritte Ziffer nicht mehr sicher ist, auf zwei Stellen abgerundet erscheinen. Durch die Abrundung werden die Differenzen $p - p_k$ vergrößert.

Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen und dem errechneten Wert ist in allen nachangeführten Fällen sehr zufriedenstellend. Die Reihenfolge der Konstanten für die verschiedenen Systeme entspricht selbstverständlich genau der Lage der gemessenen Differenzkurven. Der absolute Wert steht vielleicht im Zusammenhang mit der Kraft, welche für die gegenseitige Beeinflussung der beiden Molekülarten maßgebend ist.

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).

² J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).

Tabelle 2.

o-Kresol—Benzol.¹ Δ positiv; Δ_{\max} bei 1:1; $t = 18^\circ$; $P_{18} = 68 \cdot 01 \text{ mm Hg}$; ² $k = 0 \cdot 807$;

$$p_k = 68 \cdot 01 \frac{c}{c+1} + 54 \cdot 88 \frac{c}{(c+1)^2}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·10	12	11	+1
0·24	22	22	±0
0·40	30	31	−1
0·59	37	38	−1
0·85	44	45	−1
1·00	47	48	−1
1·17	49	50	−1
2·00	57	58	−1
3·05	61	61	±0
5·33	65	65	±0

Tabelle 3.

m-Kresol—Benzol.¹ Δ positiv; Δ_{\max} bei 1:1; $t = 18^\circ$; $P_{18} = 68 \cdot 01 \text{ mm Hg}$; ² $k = 1 \cdot 44$;

$$p_k = 68 \cdot 01 \frac{c}{c+1} + 97 \cdot 72 \frac{c}{(c+1)^2}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·10	14	14	±0
0·24	27	29	−2
0·37	38	38	±0
0·72	50	52	−2
0·86	55	56	−1
1·00	58	59	−1
1·50	65	65	±0
2·50	70	68	+2
3·58	73	70	+3

Tabelle 4.

p-Kresol—Benzol.¹ Δ positiv; Δ_{\max} bei 1:1; $t = 18^\circ$; $P_{18} = 68 \cdot 01 \text{ mm Hg}$; ² $k = 1 \cdot 20$

$$p_k = 68 \cdot 01 \frac{c}{c+1} + 81 \cdot 56 \frac{c}{(c+1)^2}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·10	15	13	+2
0·24	27	26	+1
0·40	35	36	−1
0·59	43	44	−1
0·86	50	51	−1
1·00	53	55	−2
1·69	60	62	−2
2·38	65	65	±0
4·00	68	68	±0

Tabelle 5.

o-Methylzyklohexanol—Benzol.³ Δ positiv; Δ_{\max} bei 1:1; $t = 20^\circ$; $P_{20} = 74 \cdot 66 \text{ mm Hg}$; ² $k = 1 \cdot 10$;

$$p_k = 74 \cdot 66 \frac{c}{c+1} + 82 \cdot 21 \frac{c}{(c+1)^2}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·25	30	28	+2
0·50	44	43	+1
0·75	52	52	±0
1·00	58	58	±0
1·50	64	65	−1
2·00	68	68	±0
2·50	70	70	±0
3·00	71	71	±0
4·00	72	73	−1

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 282 (1924).² J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).³ Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).

Tabelle 6.

m-Methylzyklohexanol—Benzol.¹△ positiv; △_{max} bei 1 : 1; *t* = 20°; $P_{20} = 74 \cdot 66 \text{ mm Hg}$; ² *k* = 1·26;

$$p_k + 74 \cdot 66 \frac{c}{c+1} + 94 \cdot 32 \frac{c}{(c+1)^2}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·25	31	30	+1
0·50	46	46	±0
0·75	55	55	±0
1·00	60	61	−1
1·50	67	67	±0
2·00	71	71	±0
3·00	74	74	±0
4·00	75	75	±0

Tabelle 7.

p-Methylzyklohexanol—Benzol.¹△ positiv; △_{max} bei 1 : 1; *t* = 20°; $P_{20} = 74 \cdot 66 \text{ mm Hg}$; ² *k* = 1·38;

$$p_k = 74 \cdot 66 \frac{c}{c+1} + 103 \cdot 2 \frac{c}{(c+1)^2}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·25	32	31	+1
0·50	48	48	±0
0·75	57	57	±0
1·00	63	63	±0
1·50	69	70	−1
2·00	72	73	−1
3·00	75	75	±0
4·00	77	76	+1

Tabelle 8.

Zyklohexanol—Essigsäureäthylester.¹△ positiv; △_{max} bei 1 : 2; *t* = 20°; $P_{20} = 72 \cdot 8 \text{ mm Hg}$; ⁴ *k* = 1·43;

$$p_k = 72 \cdot 8 \frac{c}{c+1} + 106 \cdot 9 \frac{c}{(c+1)^3}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·25	27	28	−1
0·50	38	40	−2
0·75	45	46	−1
1·00	49	50	−1
1·50	54	54	±0
2·00	57	56	+1
3·00	60	60	±0
4·00	62	62	±0

Tabelle 9.

o-Kresol—Äthylalkohol.³△ negativ; △_{max} bei 1 : 2; *t* = 18° $P_{18} = 39 \cdot 05 \text{ mm Hg}$; ⁵ *k* = 0·801;

$$p_k = 39 \cdot 05 \frac{c}{c+1} - 31 \cdot 27 \frac{c}{(c+1)^3}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>p_k</i>	<i>p</i> − <i>p_k</i>
0·12	2·8	2·2	+0·6
0·36	5·3	5·9	−0·6
0·50	7·3	8·2	−0·9
0·61	10	10	±0
1·01	15	16	−1
1·30	19	19	±0
1·68	23	22	+1

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).² J. Chem. Soc. 55, 486 (1889).³ Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).⁴ J. Chem. Soc. 63, 1191 (1893).⁵ Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

Tabelle 10.

m-Kresol—Äthylalkohol.¹

Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$; $P_{18} = 39.05 \text{ mm Hg}$; ² $k = 0.496$;

$$p_k = 39.05 \frac{c}{c+1} - 19.36 \frac{c}{(c+1)^3}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>pk</i>	<i>p-pk</i>
0.25	6.0	5.4	+0.6
0.50	9.2	9.9	-0.7
0.62	11	12	-1
0.93	16	16	± 0
1.33	20	20	± 0
1.75	24	23	+1

Tabelle 11.

p-Kresol—Äthylalkohol.¹

Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$; $P_{18} = 39.05 \text{ mm Hg}$; ² $k = 0.673$;

$$p_k = 39.05 \frac{c}{c+1} - 26.28 \frac{c}{(c+1)^3}$$

<i>c</i>	<i>p</i>	<i>pk</i>	<i>p-pk</i>
0.17	4.0	2.8	+1.2
0.28	5.5	5.2	+0.3
0.50	8.0	8.9	-0.9
0.74	12	17	+1
1.00	15	16	-1
1.32	19	19	± 0
1.75	24	23	+1

In allen bisherigen Fällen wurde mit einer Konstante das Auslangen gefunden. Dies würde nach den Voraussetzungen besagen, daß im wesentlichen nur zwei Molekülarten einander gegenseitig beeinflussen, wobei über die Molekülarten selbst gar keine

Tabelle 12.

o-Kresol—Aceton.¹

Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$;

$$P_{18} = 163.65 \text{ mm Hg}; \text{ } ^2 k_1 = 1.14; k_2 = 1.25;$$

$$p_k = 163.65 \frac{c}{c+1} - 186.5 \frac{c}{(c+1)^3} - 205.1 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

<i>c</i>	<i>p</i> ³	<i>pk</i>	<i>p-pk</i>
0.05	1.5	1.9	-0.4
0.12	1.8	2.1	-0.3
0.28	5.1	6.3	-0.8
0.40	11	13	-2
0.50	17	18	-1
0.68	31	33	-2
1.00	51	52	-1
1.43	72	73	-1
1.79	86	86	± 0
2.00	92	92	± 0
2.81	110	109	+1
3.00	114	113	+1

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).

² Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

³ In der Tabelle des Originals ist ein kleiner Rechenfehler unterlaufen, der hier richtiggestellt erscheint.

Tabelle 13.

m-Kresol—Aceton.¹ Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$;

$$P_{18} = 163 \cdot 65 \text{ mm Hg};^2 \quad k_1 = 1 \cdot 01; \quad k_2 = 1 \cdot 19;$$

$$p_k = 163 \cdot 65 \frac{c}{c+1} - 164 \cdot 2 \frac{c}{(c+1)^3} - 194 \cdot 9 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

c	p^3	p_k	$p-p_k$
0·13	2·9	2·2	+0·7
0·29	10	9·4	+0·6
0·50	21	22	—1
0·59	29	30	—1
0·63	32	33	—1
1·02	55	55	± 0
1·20	64	65	—1
1·43	75	75	± 0
1·75	87	87	± 0
2·00	95	94	+1
2·75	111	110	+1

Tabelle 14.

p-Kresol—Aceton.¹ Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$;

$$P_{18} = 163 \cdot 65 \text{ mm Hg};^2 \quad k_1 = 1 \cdot 00; \quad k_2 = 1 \cdot 87;$$

$$p_k = 163 \cdot 65 \frac{c}{c+1} - 163 \cdot 5 \frac{c}{(c+1)^3} - 306 \cdot 8 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

c	p^3	p_k	$p-p_k$
0·05	1·8	2·7	—0·9
0·12	1·9	2·2	—0·3
0·28	5·9	6·5	—0·6
0·40	12	13	—1
0·50	17	18	—1
0·71	33	34	—1
1·02	52	52	± 0
1·43	72	73	—1
1·79	86	85	+1
2·00	92	92	± 0
2·50	104	104	± 0
3·00	122	120	+2

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).² Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).³ L. c. p. 7.

Annahme gemacht wird. Es können sowohl Einzelmoleküle als auch assoziierte Aggregate sein. In den binären Systemen mit Aceton genügt die erste Konstante nicht mehr. Berechnet man sie nach (3), so zeigt sie ein Maximum beim Molverhältnis 1 : 1. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erhält man jedoch mit Gleichung (4) voranstehende Ergebnisse.

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach (4) berechneten Werten muß, besonders wegen der komplizierten Form der Kurve, als recht befriedigend bezeichnet werden. Die Reaktion, die sich in der Differenzkurve zweiter Ordnung ausdrückt, könnte im Sinne P. Pfeiffers¹ dahin gedeutet werden, daß bei Bildung der Molekülverbindung zwischen den drei isomeren Kresolen und Aceton zwei verschiedene Additionsstellen besetzt werden. Für die eine Additionsstelle gilt das stöchiometrische Verhältnis 2 Kresol : 1 Aceton, für die andere das Molverhältnis 1 : 1.

Für die Berechnung der binären Systeme Kresol—Äthyläther kommt ebenfalls Gleichung (4) in Anwendung, da die nach (3) ermittelte Konstante beim Molverhältnis 1 : 1 ein Maximum durchläuft. Man erhält dann:

Tabelle 15.

o-Kresol—Äthyläther.² Δ negativ; Δ_{\max} bei 1 : 2; $t = 18^\circ$;

$$P_{18} = 399 \cdot 5 \text{ mm Hg.}^3 \quad k_1 = 1 \cdot 15; \quad k_2 = 0 \cdot 78;$$

$$p_k = 399 \cdot 5 \frac{c}{c+1} - 459 \cdot 5 \frac{c}{(c+1)^3} - 313 \cdot 0 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

c	p^1	p_k	$p - p_k$
0·05	1·2	0·7	+0·5
0·12	4·4	4·1	+0·3
0·20	8·5	9·4	-0·9
0·34	27	28	-1
0·50	53	54	-1
0·57	66	66	± 0
0·74	93	94	-1
0·86	112	113	-1
0·95	124	125	-1
1·00	130	132	-2
1·50	186	185	+1
2·00	231	229	+2

¹ Zeitschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137, 275 (1924).² Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).³ Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).⁴ L. c. p. 7.

Tabelle 16.

m-Kresol—Äthyläther.¹ Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$;

$$P_{18} = 399.5 \text{ mm Hg};^2 \quad k_1 = 1.04; \quad k_2 = 0.63;$$

$$p_k = 399.5 \frac{c}{c+1} - 416.1 \frac{c}{(c+1)^3} - 251.8 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

<i>c</i>	p^3	p_k	$p-p_k$
0.05	3.3	2.7	+0.6
0.12	8.7	8.3	+0.4
0.20	15	15	± 0
0.26	22	23	-1
0.34	34	36	-2
0.50	61	63	-2
0.57	73	75	-2
0.74	101	103	-2
0.86	119	121	-2
0.95	132	133	-1
1.00	137	139	-2
1.50	191	191	± 0
2.00	235	233	+2
2.50	263	263	± 0

Tabelle 17.

p-Kresol—Äthyläther.¹ Δ negativ; Δ_{\max} bei 1:2; $t = 18^\circ$;

$$P_{18} = 399.5 \text{ mm Hg};^2 \quad k_1 = 1.22; \quad k_2 = 0.67;$$

$$p_k = 399.5 \frac{c}{c+1} - 446.7 \frac{c}{(c+1)^3} - 266.2 \frac{c^2}{(c+1)^5}$$

<i>c</i>	p^3	p_k	$p-p_k$
0.05	2.1	0.4	+1.7
0.12	6.2	5.6	+0.6
0.20	11	12	-1
0.25	19	20	-1
0.34	30	31	-1
0.50	57	58	-1
0.57	69	70	-1
0.74	97	98	-1
0.86	115	116	-1
0.95	128	129	-1
1.00	134	135	-1
2.00	232	230	+2

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2] 133, 187 (1924).² Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung aus den Messungen Regnaults berechnet: Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).³ L. c. p. 7.

Die beiden folgenden Systeme mit Zyklohexanol sind dadurch ausgezeichnet, daß bei Anwendung von (3) die Werte der Konstanten mit steigendem c regelmäßig fallen, beziehungsweise regelmäßig steigen. Man könnte also schließen, daß in diesen Systemen die Ursache der Abweichung in der Assoziation des Zyklohexanols, beziehungsweise des Methylalkohols liegt.

Tabelle 18.

Zyklohexanol—Aceton.¹

Δ positiv; Δ_{\max} bei 1 : 1; $t = 20^\circ$;

$$P_{20} = 179 \cdot 63 \text{ mm Hg};^2 \quad k_1 = 0 \cdot 81; \quad k_2 = 0 \cdot 36;$$

$$p_k = 179 \cdot 63 \frac{c}{c+1} + 145 \cdot 4 \frac{c}{(c+1)^2} + 66 \frac{c}{(c+1)^3}$$

c	p	p_k	$p-p_k$
0·25	69	68	+ 1
0·50	101	102	- 1
0·75	122	122	± 0
1·00	136	134	+ 2
1·50	151	149	+ 2
3·00	165	165	± 0
5·18	168	172	- 4

Tabelle 19.

Zyklohexanol—Methylalkohol.¹

Δ positiv; Δ_{\max} bei 1 : 1; $t = 20^\circ$;

$$P_{20} = 96 \cdot 0 \text{ mm Hg};^3 \quad k_1 = 0 \cdot 38; \quad k_2 = 0 \cdot 16;$$

$$p_k = 96 \frac{c}{c+1} + 36 \cdot 27 \frac{c}{(c+1)^2} + 15 \frac{c^2}{(c+1)^3}$$

c	p	p_k	$p-p_k$
0·50	41	41	± 0
0·75	51	52	- 1
1·00	59	59	± 0
1·50	68	69	- 1
2·00	74	74	± 0
3·00	81	81	± 0
4·00	85	85	± 0

¹ Sitzungsber. W. Akad. [2], 133, 281 (1924).

² Mém. de l'Acad. 26, 339 (1862).

³ Phil. Trans. 173A, 313 (1887).

Wie bereits früher erwähnt, läßt sich von allen gemessenen Systemen nur das System Zylohexanol—Chloroform nicht nach den angegebenen Formeln rechnen. Dieses Ergebnis stimmt vollkommen mit dem überein, was man aus den Versuchsergebnissen schließen muß. Das System Zylohexanol—Chloroform zeigt zwei ausgezeichnete Punkte, und zwar in der Nähe der Molverhältnisse 1:1 und 1:3. Es scheint sich also bei diesem System um derzeit noch nicht zu übersehende Überlagerungen verschiedener Einflüsse zu handeln, während für die Anwendung vorstehender Formeln einfache Verhältnisse vorausgesetzt wurden.
