

# Über die Fortexistenz von Molekülverbindungen und Krystallwasserhydraten im flüssigen Zustande

von

**R. Kremann und R. Ehrlich.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 12 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Des öfteren hat der eine von uns darauf hingewiesen,<sup>1</sup> daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den eigentlichen chemischen Verbindungen einerseits, den sogenannten Molekülverbindungen, wie Doppelsalzen und Krystallwasserhydraten andererseits nicht zu machen ist. Die des öfteren selbst in modernen Lehrbüchern ausgesprochene Ansicht,<sup>2</sup> daß die Existenz gewisser solcher Molekülverbindungen nur an den festen Aggregatzustand geknüpft ist, wird sich in der Folge nicht halten können.

Alle diese Verbindungen, die im Schmelzflusse der partiellen Dissoziation unterliegen, dürften in flüssiger Form oberhalb ihres Schmelzpunktes zu Recht bestehen, und zwar in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes. Ist die Dissoziation eine ziemlich weitgehende, dann ist des öfteren der Überschub der einen Einzelkomponente nötig, damit sich, in einem bestimmten Temperaturintervall wenigstens, die betreffende Verbindung in fester Form abscheide. Die höchste Temperatur, bei der eben noch die Abscheidung dieser Verbindung eintritt,

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 110 (1906).

<sup>2</sup> Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 4. Aufl., 1903, p. 530.

und nicht etwa die einer Zerfallskomponente der Verbindung, ist eben der Punkt, den wir als Umwandlungspunkt zu bezeichnen gewohnt sind. Oberhalb desselben wird infolge der Temperaturerhöhung eben die Dissoziation der betreffenden Verbindung so groß geworden sein, daß sie sich in fester Form nicht mehr abscheidet. Denn fast alle diese unter Dissoziation schmelzenden Verbindungen, sei es, daß dies unter Abscheidung einer Einzelkomponente, wie etwa bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , erfolgt, sei es, daß die betreffende Verbindung eine homogene Schmelze liefert, wie etwa  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Phenol—Anilin u. a., bilden sich unter positiver Wärmetönung. Es wird sich also das in flüssiger Phase zu Recht bestehende Dissoziationsgleichgewicht mit höherer Temperatur in der Weise verschieben, daß die Konzentration des undissoziierten Anteils abnimmt, d. h. die betreffende Verbindung wird mit steigender Temperatur immer mehr und mehr zerfallen. Über den Grad dieses Zerfalles und die Beständigkeitsgrenzen solcher Verbindungen im flüssigen Zustand ist nur wenig bekannt.

Gelegentlich der Untersuchungen von F. W. Küster und des einen von uns über die Hydrate der Salpetersäure<sup>1</sup> hat sich herausgestellt, daß die bei  $-18.5$ , beziehungsweise  $-38.2^\circ$  schmelzenden Hydrate  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zweifelsohne bis zu Temperaturen von  $30^\circ$  im flüssigen Zustand existieren.

Wir wählten als Beispiele zunächst solche Verbindungen, von denen aus dem Verlauf der Schmelzkurven, wechselnder Mengen ihrer Einzelkomponenten es bestimmt war, daß sie nur durch Zusammentreten der Einzelkomponenten in einem einzigen stöchiometrischen Verhältnis existieren, und zwar die Verbindungen: Phenol—Anilin,<sup>2</sup> *m*-Kresol—Anilin<sup>3</sup> und ferner Schwefelsäure—Wasser:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>4</sup>

In vielen Fällen ist der Zerfall, beziehungsweise die Bildung derartiger Verbindungen mit Volumänderungen verbunden. Ermittelt man die Ausdehnungskoeffizienten von binären

<sup>1</sup> Zeitschr. für anorgan. Chemie, 41, 1 (1904).

<sup>2</sup> Kremann, Monatshefte für Chemie, 25, 1215 (1904).

<sup>3</sup> Kremann, Monatshefte für Chemie, 27, 98 (1906).

<sup>4</sup> Pfaundler und Schnegg, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien.

Mischungen zweier Stoffe verschiedenster Zusammensetzung, die eine Verbindung in äquimolekularem Verhältnisse liefern, in unserem Falle von Phenol und Anilin oder Schwefelsäure und Wasser, so wird die der äquimolekularen Zusammensetzung entsprechende Mischung ein Maximum des Ausdehnungskoeffizienten zeigen, vorausgesetzt, daß, wie in der Regel es der Fall ist, die Bildung der Verbindung mit Volumkontraktion, deren Zerfall also mit Dilatation verbunden ist. Denn in der äquimolekularen Mischung ist die Konzentration der zerfallenden Verbindung ein Maximum. Bei Untersuchung in Temperaturintervallen, in denen die Dissoziation gegen den Grenzwert vollständigen Zerfalles stark konvergiert, wird sich der Ausdehnungskoeffizient der einzelnen Mischungen dem additiven Verhalten nähern müssen, ähnlich wie das der Fall ist bei binären Mischungen solcher Stoffe, die keinerlei Verbindung liefern, abgesehen natürlich von der Volumänderung, die dem Lösungsvorgang als solchem eigen ist. Wir haben dieses letztere Verhalten vergleichsweise an Mischungen von Nitrobenzol und Anilin, welche beiden Stoffe zu keinerlei Verbindung zusammentreten, studiert und besonders bei tieferen Temperaturen das additive Verhalten bestätigt gefunden.

Bei Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten von Schwefelsäure—Wasser-Gemischen zeigte sich ein stark ausgeprägtes Maximum bei der Mischung, die der äquimolekularen Zusammensetzung entsprach. Die Volumausdehnung wurde einmal in den Intervallen:

	0·0° bis 16·4°,
	15·5 » 32·5,
	32·5 » 40·7,
	40·7 » 50·6,
	50·6 » 62·2
und	
	62·2 » 75·7,

das andere Mal mit anderen Dilatometern in Intervallen von

	0·0° bis 33·4°,
	33·4 » 56·5
und	
	63·8 » 87·9

untersucht und gute Übereinstimmung beider Versuchsreihen erhalten. Es zeigte sich, daß auch noch in den höchsten der untersuchten Temperaturintervallen Zerfall der Verbindung  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unter Dilatation stattfindet, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß bei tieferen Temperaturen die Dilatation eine relativ größere ist, also jedenfalls bei  $87 \cdot 9^\circ$  das Hydrat zwar noch teilweise besteht, aber zum größeren Teile schon in die Einzelkomponenten gespalten sein dürfte.

Die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten bei Mischungen von Phenol—Anilin zeigte ein ganz eigenes Verhalten. Die Ausdehnungskoeffizienten wichen nur wenig vom additiven Verhalten ab. Diese Erscheinung konnte verschiedenen Grund haben. Entweder ist die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin mit nur geringer Volumänderung verbunden oder ändert sich das Dissoziationsgleichgewicht, das über dem Erstarrungspunkt zu Recht besteht, im untersuchten Temperaturintervall nur unmerklich. Letztere Annahme scheint im Hinblick auf die starke Änderung des Dissoziationsgleichgewichtes mit der Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes, welche der eine von uns gemeinsam mit R. v. Hofmann<sup>1</sup> nachgewiesen hat, unwahrscheinlicher als die erstere Annahme, daß die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin ohne merkliche Volumänderung stattfindet, zumal dieselbe in der Tatsache, daß der Zerfall, beziehungsweise die Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ohne Volumänderung von statten geht, ihr Analogon hat.<sup>2</sup>

Zur definitiven Entscheidung der Frage untersuchten wir im Dilatometer, ob und von welcher Größe eine Volumänderung bei isothermer Vermischung äquimolekularer Mengen von Phenol und Anilin eintritt. Es ergab sich das überraschende Resultat, daß bei Temperaturen von  $34 \cdot 8$ ,  $61 \cdot 5$  und  $88 \cdot 1^\circ$  der Reihe nach Volumkontraktionen von  $0 \cdot 48$ ,  $0 \cdot 49$  und  $0 \cdot 47\%$  beobachtet wurden. Es tritt also eine ganz deutliche Volumkontraktion ein, die jedoch innerhalb der Fehlergrenze im untersuchten Temperaturintervall konstant bleibt.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 109 (1906).

<sup>2</sup> Wiedemann, Wied. Ann., 17, 575.

Da jedoch aus weiter unten zu besprechenden Versuchen unzweideutig hervorgeht, daß bei einer Temperatur von  $88 \cdot 1^\circ$  die Verbindung Phenol—Anilin fast vollständig in ihre Einzelkomponenten zerfallen ist, werden wir zum Schlusse geführt, daß die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin gleichwohl ohne merkliche Volumänderung stattfindet. Die beobachtete, im Intervall  $34 \cdot 8$  bis  $88 \cdot 1^\circ$ , in dem, wie weiter unten zu sehen ist, deutlicher Zerfall der Verbindung Phenol—Anilin stattfindet, konstant bleibende Volumkontraktion müssen wir auf ein anderes Phänomen zurückführen als die Bildung der Verbindung Phenol—Anilin, auf den Lösungsvorgang als solchen.

Neuerer Zeit hat sich immer mehr und mehr die alte, von Guldberg und Waage<sup>1</sup> schon ausgesprochene Ansicht Bahn gebrochen,<sup>2</sup> daß wir im Lösevorgang in der Bildung homogener Lösung das Spiel chemischer Affinität sehen müssen, das sich äußerlich durch Änderung der Gesamtenergie, wie Volumänderungen, Wärmetönungen u. s. f. kennzeichnet.

Es wäre heute wohl verfrüht, Spekulationen darüber anzustellen, welcher Art diese Affinitätswirkung sei. Wir glauben uns jedoch auf Grund unserer Versuchsergebnisse berechtigt, anzunehmen, daß die den Lösevorgang bedingenden chemischen Affinitäten wohl prinzipiell und nicht nur graduell zu unterscheiden sind von denjenigen Affinitätswirkungen, die zur Bildung von Verbindungen führen, die in fester Form sich abzuscheiden vermögen. Natürlich wird es auch zu dem Grade nach schwächeren Affinitätswirkungen kommen können, die der Art nach den letztgenannten analog sind, so daß eine Verbindung zweier Komponenten auch in flüssiger Phase in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes bestehen kann, ohne daß es zur Ausscheidung der Verbindung in fester Phase zu kommen braucht: Jedenfalls müssen wir dann auch zweierlei Art von Affinitäten annehmen, solche, die die Bildung der Verbindung bewirken und solche, die in ihrer Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe Grund des Lösungsvorganges als solchem sind.

---

<sup>1</sup> Guldberg und Waage, *Österr. Klassiker*, 104, 17.

<sup>2</sup> Abegg, *Zeitschr. für anorg. Chemie*, 39, 332 (1904).

Die Beobachtung der bei isothermer Mischung von reiner 100prozentiger Schwefelsäure und Wasser in äquimolekularem Verhältnis eintretenden Volumkontraktion schließt sich obigen Schlüssen gut an. Die Volumkontraktion beträgt

$$\begin{aligned} \text{bei } 0^\circ & \dots\dots\dots 8 \cdot 41, \\ & \gg 88 \cdot 1^\circ \dots\dots\dots 7 \cdot 24. \end{aligned}$$

Es nimmt, wie aus zwischenliegenden Werten zu sehen ist, die Volumkontraktion im untersuchten Temperaturintervall zwar stetig ab. Im Einklange mit den Messungen der Ausdehnungskoeffizienten binärer Wasser—Schwefelsäure-Mischungen erfolgt die Bildung des Hydrats  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Volumkontraktion und ist das Hydrat bei  $88 \cdot 1^\circ$  ganz merklich stärker zerfallen. Wie aus weiter unten zu besprechenden Versuchen zu schließen ist, dürfte jedoch bei zirka  $130^\circ$  das Hydrat zum größten Teil zerfallen sein.

Extrapolieren wir nun aus den Werten der direkten Volumkontraktion bis zu dieser Temperatur, so sehen wir, daß bei Temperaturen, bei denen das Hydrat gewiß zum größten Teil bereits zerfallen ist, noch eine starke Volumkontraktion, schätzungsweise von  $6 \cdot 70\%$ , vorhanden ist. Neben der Volumkontraktion, die auf Rechnung der Hydratbildung zu setzen ist und mit steigender Temperatur infolge Zerfalles des Hydrats immer kleiner wird, erfolgt noch eine Volumkontraktion, die auf Rechnung des Lösevorganges als solchen zu setzen ist. In Analogie mit den Verhältnissen beim System Phenol—Anilin wollen wir annehmen, daß sich diese Volumkontraktion mit der Temperatur bedeutend weniger ändert als die erstere, die auf Kosten der Hydratbildung zu setzen ist.

Wir haben noch, um ein Beispiel eines Falles, bei dem zwei nicht zu einer Verbindung zusammentretende Stoffe gemischt werden, anführen zu können, die isotherme Mischung von äquimolekularen Mengen von Nitrobenzol—Anilin bei verschiedenen Temperaturen studiert. Der Lösungsvorgang unterscheidet sich von den früheren dadurch, daß er mit einer Volumdilataion erfolgt. Eine Analogie liegt nur insofern vor, als sich der Betrag der Volumdilataion mit der Temperatur im Intervall von 0 bis  $80 \cdot 1^\circ$  nicht merklich ändert.

Es wurde früher erwähnt, daß auf Grund anderer Methoden auf Zerfall der größten Menge Phenol—Anilin bei Temperaturen von 70 bis 80° geschlossen wurde.

Die einzige Methode, um über das Molekulargewicht von Flüssigkeiten Aufschluß zu erhalten, ist die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie. Für einmolekulare Körper ist dessen Wert pro 10° 2·1. Niedrigere Werte deuten auf Assoziation, auf Bildung von Polymolekülen hin.

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie erweist sich nach unseren Versuchen als annähernd additiv, so daß binäre äquimolekulare Gemische, wie z. B. Nitrobenzol—Anilin, welche nicht zu einer Verbindung zusammentreten,<sup>1</sup> gleichfalls innerhalb der Fehlergrenze des Experiments den normalen Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigen, wenn man bei dessen Berechnung als Molekularvolumen, dem additiven Verhalten gemäß, das arithmetische Mittel der Molekularvolumina der beiden zur äquimolekularen Mischung zusammentretenden Stoffe als Molekularvolumen annimmt.

Solche binäre äquimolekulare Mischungen, deren Einzelkomponenten zu einer Verbindung zusammentreten, die also assoziierte Molekeln bilden, müßten, falls in Lösung die Verbindung existiert, kleinere Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie — wir wollen ihn mit  $\Delta$  bezeichnen — ergeben. In der Tat ergab sich:

Im Intervall	33 bis 46°	...	$\Delta = 1\cdot5$	im Mittel.
»	»	46 » 60	...	$\Delta = 1\cdot8$ » »
»	»	60 » 73	...	$\Delta = 2\cdot3$ » »

Wir müssen also annehmen, daß im ersten Temperaturintervall, also knapp über dem Schmelzpunkt, die Verbindung Phenol—Anilin im Durchschnitt zur Hälfte noch existiert und dann mit steigender Temperatur rasch zerfällt und über 60° praktisch vollständig zerfallen ist.

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei der Verbindung *m*-Kresol—Anilin. Auch hier ist der Temperaturkoeffizient der

<sup>1</sup> R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 25, 1300 (1904).

molekularen Oberflächenenergie im Intervall 15 bis  $30^\circ \Delta = 1.5$ , um mit steigender Temperatur sich dem Normalwert zu nähern. Also auch die Verbindung *m*-Kresol—Anilin besteht über ihrem Erstarrungspunkt in Form eines Dissoziationsgleichgewichtes zu Recht und ist über  $60^\circ$  nahezu vollständig in ihre Komponenten zerfallen.

Zur Untersuchung des Dissoziationsgleichgewichtes der Verbindung  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eignet sich diese Methode nicht, da Wasser als solches polymolekular ist, man also aus eventuell abnormen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie keinen Rückschluß ziehen kann auf die Fortexistenz der Verbindung  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Wir haben ferner zur Erkennung der Fortexistenz dieser Verbindungen uns der Bestimmung der inneren Reibung wechselnder binärer Mischungen der zur betreffenden Verbindung zusammentretenden Stoffe bedient. Aus der Gestalt dieser Reibungskurven, die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Zusammensetzung des binären Flüssigkeitsgemisches darstellten, konnten deutlich Rückschlüsse auf den mit der Temperatur fortschreitenden Zerfall der betreffenden Verbindung gezogen werden.

Nach neueren Forschungen von Dunstan<sup>1</sup> unterscheiden wir drei Typen von Reibungskurven:

1. Solche, welche nahe additives Verhalten zeigen. Die innere Reibung der Mischungen läßt sich nach der Mischungsregel aus der inneren Reibung der Einzelkomponenten berechnen. In solchen Fällen ist mit dem Lösevorgang keine merkliche Änderung der molekularen Beschaffenheit der beiden Stoffe verbunden.

2. Solche Kurven, die ein Maximum aufweisen oder merkliche Abweichungen von der Mischungsregel in dem Sinne aufweisen, daß die Reibung der einzelnen Mischungen größer ist, als nach der Mischungsregel zu erwarten ist. In solchen Fällen ist nach Dunstan der Lösevorgang mit Assoziationserscheinungen verbunden.

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie, 56, 370 bis 380, 1906.

3. Solche Kurven, die ein Minimum zeigen, oder bei denen die Reibung der Einzelmischungen kleinere Werte zeigt, als der Mischungsregel entspricht. In diesen Fällen handelt es sich um Zerfall assoziierter Molekel beim Lösungsvorgang.

Es war nun zu erwarten, daß die binären Mischungen von Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Schwefelsäure—Wasser, die alle zu Verbindungen in äquimolekularem Verhältnisse zusammentreten, in solchen Temperaturintervallen, in denen die betreffenden Verbindungen zum größten Teil zu Recht bestehen, Reibungskurven aufweisen würden, die dem Typus II angehören. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß dies in der Tat der Fall war. Bemerkt sei, daß ein auftretendes Maximum in der Reibungskurve zwar bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung liegen kann, wie dies beim System Schwefelsäure—Wasser beobachtet wurde, dies aber nicht unbedingt der Fall sein muß.

Durch gegenseitige Überkompensation der Werte der Reibung der Einzelkomponenten und der Verbindung kann das Maximum der Reibung bei einer anderen Zusammensetzung liegen, wengleich wir natürlich als Ursache des Maximums die Bildung der Verbindung im äquimolekularen Verhältnisse, wie sie ja auch im festen Zustand existiert, annehmen müssen. Solche Fälle ergaben die Reibungskurven der Systeme Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin.

Mit steigender Temperatur, mit der der Zerfall aller dieser Verbindungen Hand in Hand geht, werden sich diese Kurven immer mehr und mehr den Kurven vom Typus I, also additivem Verhalten nähern müssen. In der Tat flachen sich auch mit steigender Temperatur die Reibungskurven immer mehr ab. In schöner Übereinstimmung mit den aus der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie erhaltenen Resultaten, die auf Zerfall der Verbindungen Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin über 60 bis 70° hindeuten, wurde gefunden, daß oberhalb dieser Temperatur das Reibungsmaximum verschwunden ist und die Reibungskurven sich Kurven vom Typus I nähern.

Beim System Schwefelsäure—Wasser tritt dieses Verhalten erst bei Temperaturen von zirka 130° ein, so daß in Analogie

geschlossen werden darf, daß, wie bereits oben erwähnt, bei dieser Temperatur die größere Menge des Hydrats zerfallen sein dürfte.

Wir haben schließlich die innere Reibung der verschiedenen binären Mischungen von Nitrobenzol—Anilin untersucht.

Die Reibungskurve stellt bei 0° eine Kurve vom Typus III dar, die bei höherer Temperatur in Kurven vom Typus I übergeht. Nach Dunstan würde es sich hier also um Zerfall assoziierter Molekel handeln, was möglicherweise auch mit der beobachteten Dilatation beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Nitrobenzol und Anilin in Zusammenhang zu bringen ist.

---

## Experimenteller Teil.

### I. Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Temperaturintervallen.

#### 1. Versuche mit dem System $H_2SO_4 + H_2O$ .

Die zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Flüssigkeitsmischungen dienende Versuchsanordnung sei hier kurz ein- für allemal skizziert. Es wurden Dilatometer verwendet, die aus einem kleinen, zylinderartigen Glasgefäße bestanden, je nach Bedarf vom Inhalte zirka  $10\text{ cm}^3$  oder  $5\text{ cm}^3$ , an dessen einem Ende eine zirka  $60\text{ cm}$  lange Kapillare angeblasen war. Die Kapillare trug eine auf Blech montierte Skala aus Millimeterpapier. Über die Kapillare samt Skala war, wasserdicht befestigt, ein Glasmantel zum Schutze der Skala geschoben. Das andere Ende des zylindrischen Glasgefäßes war in eine enge, dünnwandige Kapillare ausgezogen, durch welche mittels Aufsaugen bis zu gewünschtem Skalenteilstrich die zu untersuchende Flüssigkeit in das zylindrische Gefäß eingefüllt werden konnte. Nach dem Einfüllen wurde die untere dünne Kapillare, durch welche die Füllung erfolgt war, rasch mit einer Stichflamme möglichst weit von dem zylindrischen Gefäß abgeschmolzen und so das Dilatometer an seinem unteren

Ende geschlossen. Die nun so mit den verschiedenen Flüssigkeitsgemischen gefüllten Dilatometer waren nun zum Gebrauch fertig, nachdem das Volum der Dilatometer bis zu einem bestimmten Teilstrich der Skala sowie das einem Teilstrich entsprechende Volumen durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt worden war.

Die nun mit den verschiedenen Flüssigkeitsgemischen, im besonderen Falle zehn solchen Mischungen von Schwefelsäure und Wasser verschiedener Zusammensetzung, gefüllten Dilatometer vom ungefähren Inhalte zirka  $10\text{ cm}^3$  wurden zuerst im schmelzenden Eis gehalten und dann in ein Wasserreservoir gebracht, das die Zimmertemperatur besaß und innerhalb  $0.02^\circ$  während der Messung konstant blieb und die Volumdilatation an der Skala abgelesen.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 1.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 0 bis  $16.40^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $0^\circ$	Volumen bei $16.40^\circ$	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro $100\text{ cm}^3$	
XII	96.3	82.5	9.7033	9.7922	0.0889	0.916
II	92.9	70.5	10.3351	10.4264	0.0913	0.884
III	91.6	65.5	10.3252	10.4183	0.0931	0.902
IV	89.3	60.5	10.6000	10.6980	0.0980	0.925
V	86.5	54.0	10.8247	10.9295	0.1048	0.968
VI	83.7	48.5	10.5151	10.6199	0.1048	0.996
VII	81.4	44.5	10.5240	10.6265	0.1025	0.974
VIII	78.1	39.5	10.1437	10.2399	0.0962	0.948
IX	74.1	34.5	11.5230	11.6297	0.1067	0.926
X	67.2	27.5	10.4200	10.5133	0.0933	0.895

In der ersten Spalte der Tabelle — und es gilt die gleiche Beschreibung für sämtliche im folgenden mitgeteilten Tabellen — ist die Nummer des Dilatometers verzeichnet. Die zweite und dritte Spalte dient der Kennzeichnung der Zusammensetzung der Mischung in Gewichts-, beziehungsweise Molekülprozenten.

In der vierten Spalte ist das Volumen bei der einen Temperatur, in unserem Falle bei  $0^\circ$ , in der fünften Spalte das Volumen bei der Temperatur, auf welche ausgedehnt wurde, im besonderen Falle bei  $16 \cdot 40^\circ$ , in Kubikzentimeter eingetragen. Die folgende sechste Spalte enthält die im untersuchten Intervall tatsächlich beobachtete Volumzunahme, die siebente Spalte dieselbe, um vergleichbare Werte zu erhalten, auf  $100 \text{ cm}^3$  bezogen.

Von der Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten pro  $1^\circ$  wurde abgesehen, da für vergleichende Betrachtungen für den Fall von Volumänderungen durch thermische Dissoziation der Ausdehnungskoeffizient im untersuchten Temperaturintervall sich besser eignet.

Zur Erreichung von höheren Temperaturen bedienten wir uns des Siedens von verschiedenen Flüssigkeiten in einem Gefäße beistehender Form (Fig. 1). Zwischen den beiden ineinandergesetzten zylindrischen Gefäßen *A* und *B* von den Längen  $1 \cdot 80 \text{ m}$ , beziehungsweise  $1 \cdot 50 \text{ m}$  befand sich die fragliche Flüssigkeit, die im Sieden erhalten wurde. Die im Überschuß gebildeten Dämpfe wurden durch den Kühler *k* kondensiert und gelangten in flüssiger Form wieder in die Kessel zurück. Der Raum *C* war mit Wasser gefüllt, das durch einen Rührer *R* stets durchmischt wurde.

Als geeignete Flüssigkeiten erwiesen sich Äther (zirka  $33 \cdot 0^\circ$ ), Schwefelkohlenstoff (zirka  $40^\circ$ ), Aceton (zirka  $53^\circ$ ), Methylalkohol (zirka  $63^\circ$ ), Äthylalkohol (zirka  $75^\circ$ ) und Wasser (zirka  $90^\circ$ ). Die in diesem Thermostaten erhaltenen Temperaturen änderten sich von Fall zu Fall, je nach der öfteren Verwendung einer und derselben Partie der siedenden Flüssigkeit, der Stärke des Siedens u. s. w. Allein während eines Versuches blieb die Temperatur bis auf  $0 \cdot 02^\circ$  konstant, was für unsere Versuchsanordnung vollständig genügte, da ja alle

10 Dilatometer mit den Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung stets auf einmal in den Thermostaten, in den Raum C eingeführt wurden und zu gleicher Zeit die Ablesung erfolgte.

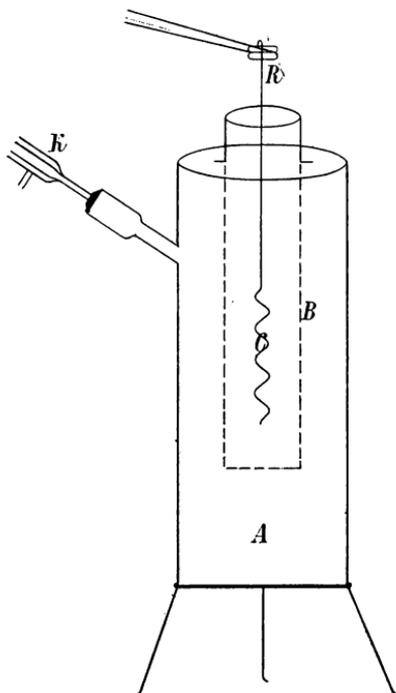


Fig. 1.

Mittels dieser Versuchsanordnung wurde nun die Volumenausdehnung verschiedener Schwefelsäure—Wasser-Mischungen in Intervallen

von  $15 \cdot 50^\circ$  bis  $32 \cdot 50^\circ$ ,

»  $32 \cdot 45$  »  $40 \cdot 68$ ,

»  $40 \cdot 68$  »  $50 \cdot 60$ ,

»  $50 \cdot 60$  »  $62 \cdot 22$

und

»  $62 \cdot 22$  »  $75 \cdot 70$

ermittelt.

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 2.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 15·50 bis 32·50°.

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei 15·50°	Volumen bei 32·50°	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
XII	96·3	82·5	9·7085	9·7946	0·0861	0·887
II	92·9	70·5	10·3447	10·4379	0·0932	0·901
III	91·6	65·5	10·3270	10·5323	0·0944	0·914
IV	89·3	60·5	10·6081	10·7078	0·0997	0·940
V	86·5	54·0	10·8274	10·9338	0·1064	0·983
VI	83·7	48·5	10·5100	10·6162	0·1062	1·011
VII	81·4	44·5	10·5291	10·6328	0·1037	0·985
VIII	78·1	39·5	10·1367	10·2339	0·0972	0·959
IX	74·1	34·5	11·5200	11·6278	0·1078	0·936
X	67·2	27·5	10·4457	10·5397	0·0940	0·900

Tabelle 3.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 32·45 bis 40·68°.

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei 32·45°	Volumen bei 40·68°	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
XII	96·3	82·5	9·7422	9·7847	0·0425	0·436
II	92·9	70·5	10·3375	10·3831	0·0456	0·441
III	91·6	65·5	10·4520	10·4994	0·0474	0·454
IV	89·3	60·5	10·6431	10·6936	0·0505	0·475
V	86·5	54·0	10·8544	10·7459	0·0523	0·482
VI	83·7	48·5	10·5042	10·5554	0·0512	0·487
VII	81·4	44·5	10·4000	10·4494	0·0494	0·475
VIII	78·1	39·5	10·1623	10·2090	0·0467	0·460
IX	74·1	34·5	11·5330	11·5847	0·0517	0·448
X	67·2	27·5	10·4122	10·4580	0·0458	0·440

Tabelle 4.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $40\cdot68$  bis  $50\cdot60^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $40\cdot68^\circ$	Volumen bei $50\cdot60^\circ$	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
XII	96·3	82·5	9·7247	9·7743	0·0496	0·510
II	92·9	70·5	10·3417	10·3957	0·0540	0·522
III	91·6	65·5	10·3342	10·3905	0·0563	0·545
IV	89·3	60·5	10·6210	10·6794	0·0584	0·550
V	86·5	54·0	10·8461	10·9075	0·0614	0·566
VI	83·7	48·5	10·5230	10·5829	0·0599	0·569
VII	81·4	44·5	10·5200	10·5788	0·0588	0·559
VIII	78·1	39·5	10·1623	10·2176	0·0553	0·544
IX	74·1	34·5	11·5279	11·5896	0·0617	0·535
X	67·2	27·5	10·4338	10·4888	0·0550	0·527

Tabelle 5.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $50\cdot60$  bis  $62\cdot22^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $50\cdot60^\circ$	Volumen bei $62\cdot22^\circ$	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
XII	96·3	82·5	9·7017	9·7610	0·0593	0·611
II	92·9	70·5	10·3122	10·3760	0·0638	0·619
III	91·6	65·5	10·3214	10·3864	0·0650	0·630
IV	89·3	60·5	10·6100	10·6779	0·0679	0·640
V	86·5	54·0	10·8379	10·9099	0·0720	0·665
VI	83·7	48·5	10·5311	10·6018	0·0707	0·671
VII	81·4	44·5	10·5321	10·6029	0·0708	0·672
VIII	78·1	39·5	10·1600	10·2254	0·0654	0·644
IX	74·1	34·5	11·5168	11·5894	0·0726	0·630
X	67·2	27·5	10·4340	10·4983	0·0643	0·616

Tabelle 6.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $62\cdot22$  bis  $75\cdot70^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $62\cdot22^\circ$	Volumen bei $75\cdot70^\circ$	Volumzunahme pro $100 \text{ cm}^3$	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$					
XII	96·3	82·5	9·7202	9·7891	0·0689	0·709
II	92·9	70·5	10·3165	10·3898	0·0733	0·711
III	91·6	65·5	10·4208	10·4958	0·0750	0·720
IV	89·3	60·5	10·6130	10·6921	0·0791	0·745
V	86·5	54·0	10·8344	10·9163	0·0819	0·756
VI	83·7	48·5	10·4878	10·5576	0·0798	0·761
VII	81·4	44·5	10·4000	10·4782	0·0782	0·752
VIII	78·1	39·5	10·1439	10·2178	0·0739	0·728
IX	74·1	34·5	11·5125	11·5947	0·0822	0·714
X	67·2	27·5	10·4005	10·4733	0·0728	0·700

Zur Veranschaulichung sind die Versuchsergebnisse im beistehenden Diagramm (Fig. 2) eingetragen.

Man sieht an allen Kurven, daß die Ausdehnung im untersuchten Temperaturintervall bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung ein Maximum zeigt, das durch Zerfall des Hydrats  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der mit Volumdilatation verbunden ist, bedingt ist. Man sieht, daß dieser Zerfall auch noch im Intervall von  $62\cdot2$  bis  $75\cdot7^\circ$  von statten geht, daß also auch noch bei diesen Temperaturen teilweise wenigstens das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  existieren muß.

Man sieht aber aus der Größe der Volumdilatation, daß im Intervall von  $0\cdot0$  bis  $16\cdot4^\circ$  und im Intervall von  $15\cdot5$  bis  $32\cdot5^\circ$  die Dilatation merklich größer ist als z. B. im obgenannten Intervall. Hieraus können wir rückschließen, daß zwischen  $0$  bis  $32^\circ$  die Hauptmenge des Hydrats zerfällt und bei höheren Temperaturen nur kleinere Mengen des Hydrats dem Zerfalle mehr unterliegen können.

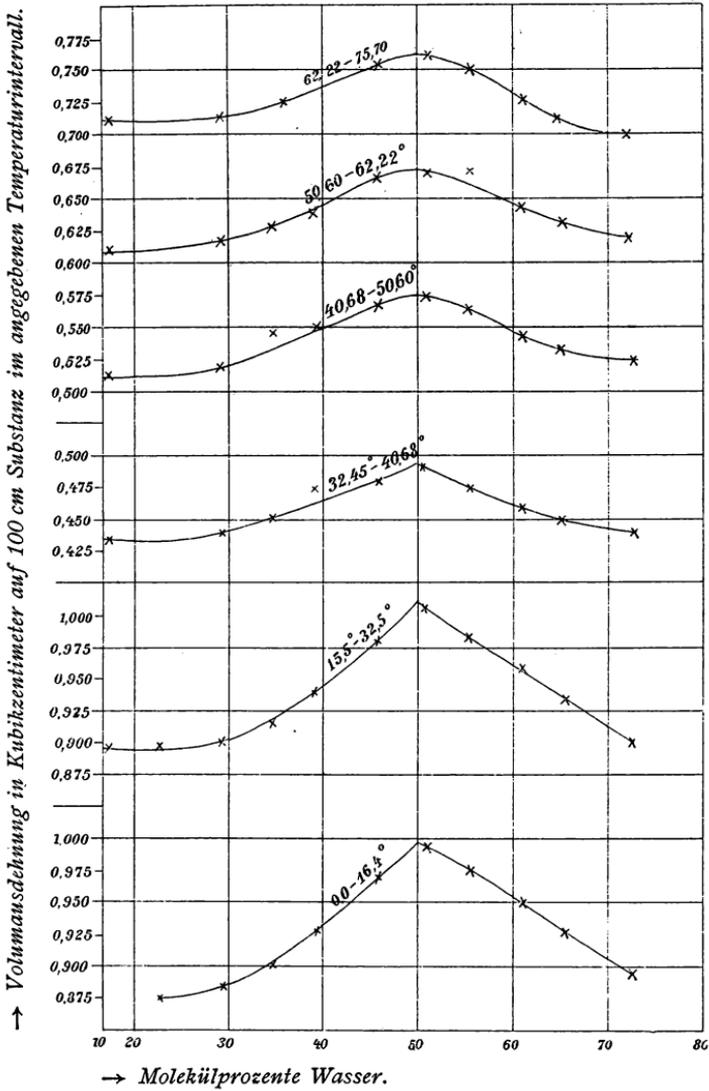


Fig. 2.

Zur Kontrolle unserer Versuche haben wir noch Versuche im Intervalle von 0 bis  $33\cdot4^\circ$ ,  $33\cdot35$  bis  $56\cdot50^\circ$  und  $63\cdot80$  bis  $87\cdot90^\circ$  ausgeführt, und zwar in Dilatometern vom ungefähren Volumen  $5\text{ cm}^3$ .

Die folgenden Tabellen geben die Versuchsdaten wieder\*

Tabelle 7.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; 0 bis  $33\cdot4^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $0^\circ$	Volumen bei $33\cdot40^\circ$	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
IX	96·3	82·5	6·0119	6·1183	0·1064	1·761
II	93·5	72·5	5·4101	5·5064	0·0963	1·779
XIII	90·0	62·0	5·4445	5·5459	0·1014	1·862
III	87·7	54·0	5·1560	5·2576	0·1016	1·970
XII	84·1	49·0	4·9450	5·0439	0·0989	2·000
XI	81·1	44·0	4·9029	4·9984	0·0955	1·948
X	76·8	38·0	5·3116	5·4126	0·1010	1·901
VII	66·6	27·0	5·7967	5·9016	0·1049	1·810

Tabelle 8.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $33\cdot35$  bis  $56\cdot50^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $33\cdot35^\circ$	Volumen bei $56\cdot50^\circ$	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
IX	96·3	82·5	6·0373	6·1090	0·0717	1·188
II	93·5	72·5	5·4303	5·4968	0·0665	1·225
XIII	90·0	62·0	5·5021	5·5731	0·0710	1·291
III	87·7	54·0	5·1640	5·2327	0·0687	1·330
XII	84·1	49·0	4·9480	5·0141	0·0661	1·336
XI	81·1	44·0	4·9331	4·9982	0·0651	1·320
X	76·8	38·0	5·3369	5·4053	0·0684	1·281
VII	66·6	27·5	5·8038	5·8746	0·0708	1·220

Tabelle 9.

Volumänderung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $63 \cdot 80$  bis  $87 \cdot 90^\circ$ .

Nr.	Gew. %	Mol. %	Volumen bei $63 \cdot 80^\circ$	Volumen bei $87 \cdot 90^\circ$	Volumzunahme	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$				pro 100 $\text{cm}^3$	
IX	96·3	82·5	6·0286	6·0952	0·0766	1·270
II	93·5	72·5	5·4100	5·4805	0·0705	1·303
XIII	90·0	62·0	5·5233	5·5984	0·0751	1·360
III	87·7	54·0	5·1564	5·2282	0·0718	1·392
XII	84·1	49·0	4·9500	5·0193	0·0693	1·400
XI	81·1	44·0	4·9128	4·9821	0·0693	1·410
X	76·8	38·0	5·3141	5·3859	0·0718	1·351
VII	66·6	27·5	5·7963	5·8704	0·0741	1·279

Wie aus nachstehendem Diagramme — Fig. 3 — zu sehen ist, ist das allgemeine Bild der Kurven gleich Fig. 2.

Die absoluten Werte der Ausdehnungskoeffizienten stimmen mit denen der Tabellen 1 bis 6 gut überein. In Fig. 3 sind die Werte der Tabellen 7, 8 und 9 mit Kreuzchen  $\times$  eingetragen, die aus den Versuchsergebnissen der Tabellen 1 bis 6 für gleiche Temperaturintervalle berechneten Werte mit Ringelchen  $\circ$ . Wie man sieht, ist bis auf einzelne Fälle die Übereinstimmung eine sehr gute.

## 2. Versuche mit dem System Anilin—Phenol.

Die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Mischungen Phenol—Anilin erfolgte in genau derselben Weise wie bei den Wasser—Schwefelsäure-Mischungen, so daß wir uns damit begnügen zu können glauben, die Versuchsergebnisse tabellarisch mitzuteilen.

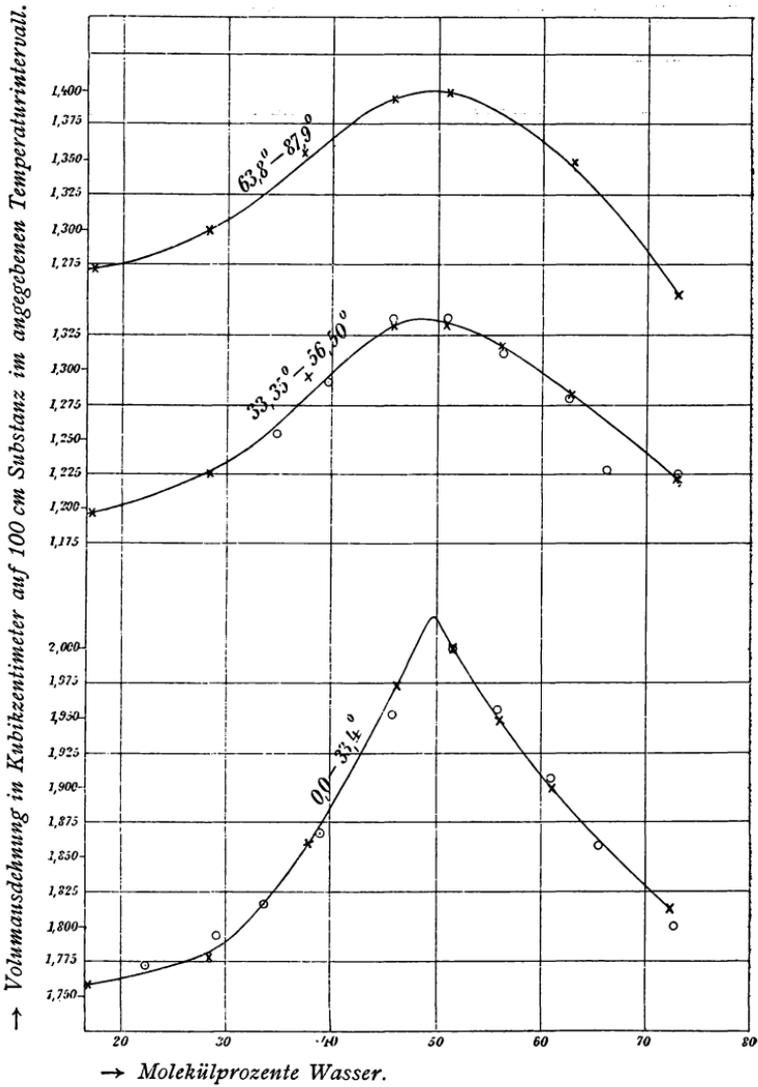


Fig. 3.

Die Versuche wurden natürlich erst oberhalb der Temperatur  $31^\circ$  der Schmelztemperatur der Verbindung Phenol—Anilin, vorgenommen, und zwar in zwei unabhängigen Versuchsreihen im Intervall von  $33\cdot30$  bis  $39\cdot15^\circ$ , beziehungsweise  $32\cdot4$  bis  $41\cdot08^\circ$ , ferner im Intervall von  $41\cdot1$  bis  $49\cdot9^\circ$ , beziehungsweise  $39\cdot1$  bis  $51\cdot0^\circ$ , sowie in einer Versuchsreihe im Intervall von  $50\cdot65$  bis  $61\cdot85^\circ$ .

Tabelle 10.

Ausdehnung von Anilin+Phenol;  $33\cdot30$  bis  $39\cdot15^\circ$ .

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5OH$	Volumen bei $33\cdot30^\circ$	Volumen bei $39\cdot15^\circ$	Volumzunahme			
						pro $100\text{ cm}^3$	ber. nach Kopp	
I	100	0	11·5002	11·5543	0·0541	0·470	0·464	
II	90	10	10·3151	10·3641	0·0490	0·475		
III	75	25	10·3026	10·3512	0·0486	0·472		
V	68	32	10·8070	10·8595	0·0525	0·486		
VI	60	40	10·7160	10·7680	0·0520	0·485		
VII	54	46	10·4978	10·5489	0·0511	0·487		
VIII	50	50	10·1272	10·1764	0·0492	0·486		
X	40	60	10·4014	10·4517	0·0503	0·484		
XI	32	68	10·5160	10·5667	0·0507	0·482		
XII	25	75	9·6514	9·6980	0·0466	0·483		
XIII	18	82	10·8319	10·8841	0·0522	0·482		
XIV	10	90	10·5000	10·5504	0·0504	0·480		
	0	100						0·472

Tabelle 11.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 41·10 bis 49·90°.

Nr.	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Volumen bei 41·10°	Volumen bei 49·90°	Volumzunahme			
						pro 100 cm <sup>3</sup>	ber. nach Kopp	
I	100	0	11·5062	11·5870	0·0808	0·702	0·700	
IV	90	10	10·4371	10·5118	0·0747	0·716		
II	75	25	10·3108	10·3865	0·0757	0·734		
III	68	32	10·2980	10·3743	0·0763	0·741		
V	60	40	10·8133	10·8933	0·0800	0·740		
VII	54	46	10·5014	10·5795	0·0781	0·744		
VIII	50	50	10·1250	10·2005	0·0755	0·746		
XII	32	68	9·6438	9·7153	0·0715	0·741		
XIII	25	75	10·8362	10·9163	0·0801	0·739		
XIV	10	90	10·4970	10·5737	0·0767	0·731		
XV	0	100	10·3468	10·4207	0·0739	0·714		0·710

Tabelle 12.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 32·40 bis 41·08°.

Nr.	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Volumen bei 32·4°	Volumen bei 41·08°	Volumzunahme			
						pro 100 cm <sup>3</sup>	ber. nach Kopp	
I	100	0	11·4979	11·5774	0·0795	0·691	0·686	
IV	90	10	10·4370	10·5096	0·0726	0·696		
II	75	25	10·2972	10·3701	0·0729	0·708		
III	68	32	10·2861	10·3593	0·0732	0·712		
V	60	40	10·8200	10·8978	0·0778	0·719		
VII	54	46	10·5001	10·5757	0·0756	0·720		
VIII	50	50	10·1263	10·1993	0·0730	0·721		
X	40	60	10·4052	10·4802	0·0750	0·721		
XII	32	68	9·6164	9·6853	0·0689	0·717		
XIII	25	75	10·8169	10·8931	0·0762	0·705		
XIV	10	90	10·4700	10·5438	0·0738	0·705		
	0	100						0·694

Tabelle 13.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 39·10 bis 51·00°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5OH$	Volumen bei 39·10°	Volumen bei 51·00°	Volumzunahme			
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp	
I	100	0	11·4982	11·6087	0·1105	0·961	0·955	
II	90	10	10·3690	10·4697	0·1007	0·971		
III	75	25	10·2630	10·3646	0·1016	0·990		
V	68	32	10·8112	10·9193	0·1081	1·000		
VI	60	40	10·7143	10·8214	0·1071	1·000		
VII	54	46	10·5019	10·6068	0·1049	0·999		
VIII	50	50	10·1240	10·2253	0·1013	1·001		
X	40	60	10·4003	10·5043	0·1040	1·000		
XI	32	68	10·5141	10·6192	0·1051	1·000		
XIV	10	90	10·4950	10·5980	0·1030	0·981		
	0	100						0·960

Tabelle 14.

Ausdehnung von Anilin+Phenol; 50·05 bis 61·85°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5OH$	Volumen bei 50·05°	Volumen bei 61·85°	Volumzunahme		
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp
II	75	25	10·2801	10·3811	0·1010	0·983	0·945
III	68	32	10·2834	10·3862	0·1028	1·000	
V	60	40	10·8139	10·9231	0·1092	1·010	
VII	54	46	10·5202	10·6276	0·1074	1·021	
VIII	50	50	10·1200	10·2228	0·1028	1·016	
X	40	60	10·4002	10·5006	0·1004	0·966	
XII	32	68	9·6322	10·6122	0·9800	1·017	
XIII	25	75	10·8250	10·9350	0·1100	1·016	

Die Versuchsergebnisse gibt anschaulich das folgende Diagramm Fig. 4 wieder.

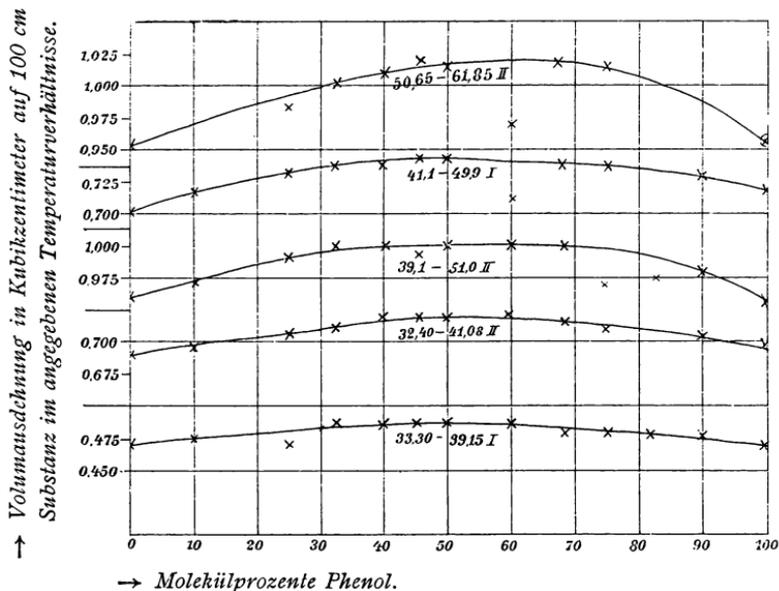


Fig. 4.

Die Kurven weichen von den bei Schwefelsäure—Wasser erhaltenen wesentlich ab. Wenngleich die Ausdehnungskoeffizienten meist etwas größer sind, als der Mischungsregel entspricht, so ist ein ausgesprochenes Maximum bei der äquimolekularen Mischung kaum zu erkennen.

Die Verhältnisse liegen hier nicht anders, als dies bei binären Mischungen solcher Stoffe, die miteinander zu keinerlei Verbindung zusammentreten, der Fall ist.

Wir haben als Beispiel eines solchen Falles die Ausdehnungskoeffizienten binärer Mischungen von Anilin und Nitrobenzol untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgenden Tabellen 15, 16, 17, 18 und 19 wiedergegeben.

Tabelle 15.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 0 bis 10·35°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 0°	Volumen bei 10·35°	Volumzunahme		
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8181	11·9157	0·0976	0·826	0·828
III	82	18	10·3453	10·4307	0·0854	0·855	
IV	75	25	10·6351	10·7221	0·0870	0·820	
V	68	32	10·8885	10·9779	0·0894	0·821	
VI	60	40	10·4430	10·5292	0·0862	0·826	
VII	54	46	10·6860	10·7745	0·0885	0·828	
VIII	50	50	10·0675	10·1512	0·0837	0·831	
IX	46	54	10·5232	10·6187	0·0955	0·829	
X	40	60	10·4703	10·5569	0·0866	0·827	
XI	32	68	10·5860	10·6741	0·0881	0·832	
XII	25	75	10·2801	10·3657	0·0856	0·833	
XIII	18	82	10·8828	10·9730	0·0902	0·829	
XV	0	100	10·4598	10·5463	0·0865	0·827	

Tabelle 16.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 10·60 bis 21·50°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 10·60°	Volumen bei 21·50°	Volumzunahme		
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8229	11·9255	0·1026	0·868	0·872
III	82	18	10·3220	10·4124	0·0904	0·876	
IV	75	25	10·5902	10·6829	0·0927	0·875	
V	68	32	10·8564	10·9515	0·0951	0·876	
VI	60	40	10·4446	10·5376	0·0930	0·890	
VII	54	46	10·6610	10·7551	0·0941	0·883	
VIII	50	50	10·0314	10·1204	0·0890	0·887	
IX	46	54	11·4839	10·5856	0·1017	0·886	
X	40	60	10·4201	10·5125	0·0924	0·887	
XI	32	68	10·5234	10·6179	0·0945	0·898	
XII	25	75	10·2300	10·3208	0·0908	0·887	
XIII	18	82	10·8300	10·9258	0·0958	0·885	
XV	0	100	10·4342	10·5260	0·0918	0·880	

Tabelle 17.

Ausdehnung von Anilin+Nitrobenzol; 21·40 bis 33·38°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 21·40°	Volumen bei 33·38°	Volumzunahme		
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8157	11·9295	0·1138	0·963	0·960
III	82	18	10·2909	10·3912	0·1003	0·975	
IV	75	25	10·5800	10·6832	0·1032	0·975	
V	68	32	10·8371	10·9431	0·1060	0·978	
VI	60	40	10·4184	10·5206	0·1022	0·981	
VII	54	46	10·6500	10·7543	0·1043	0·980	
VIII	50	50	10·0116	10·1100	0·0984	0·983	
IX	46	54	11·4948	11·6077	0·1129	0·982	
X	40	60	10·4041	10·5064	0·1023	0·983	
XI	32	68	10·5325	10·6369	0·1044	0·991	
XIII	18	82	10·7300	10·8348	0·1048	0·977	
XV	0	100	10·4279	10·5285	0·1006	0·965	

Tabelle 18.

Ausdehnung von Anilin+Nitrobenzol; 37·60 bis 49·08°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 37·60°	Volumen bei 49·08°	Volumzunahme		
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8073	11·9167	0·1094	0·927	0·920
III	82	18	10·2901	10·3873	0·0972	0·945	
IV	75	25	10·5802	10·6803	0·1001	0·945	
V	68	32	10·8584	10·9614	0·1030	0·949	
VI	60	40	10·4039	10·5030	0·0991	0·952	
VII	54	46	10·6570	10·7585	0·1015	0·953	
VIII	50	50	10·0358	10·1316	0·0958	0·955	
IX	46	54	11·4936	11·6050	0·1114	0·970	
X	40	60	10·4210	10·5199	0·0989	0·950	
XI	32	68	10·5132	10·6133	0·1001	0·952	
XIII	18	82	10·8248	10·9270	0·1022	0·944	
XV	0	100	10·4340	10·5306	0·0966	0·926	

Tabelle 19.

Ausdehnung von Anilin + Nitrobenzol; 49·28 bis 59·78°.

Nr.	Mol. % $C_6H_5NH_2$	Mol. % $C_6H_5NO_2$	Volumen bei 49·28°	Volumen bei 59·78°	Volumzunahme		
						pro 100 $cm^3$	ber. nach Kopp
I	100	0	11·8073	11·9071	0·0998	0·845	0·840
III	82	18	10·3154	10·4003	0·0849	0·823	
IV	75	25	10·6600	10·7526	0·0926	0·869	
V	68	32	10·8549	10·9492	0·0943	0·869	
VI	60	40	10·4161	10·5072	0·0911	0·875	
VII	54	46	10·6470	10·7405	0·0935	0·878	
VIII	50	50	10·0346	10·1231	0·0885	0·882	
IX	46	54	11·4930	11·5948	0·1018	0·886	
X	40	60	10·4308	10·5222	0·0914	0·876	
XI	32	68	10·5427	10·6374	0·0947	0·898	
XII	25	75	10·0170	10·1051	0·0881	0·880	
XIII	18	82	10·8302	10·9250	0·0948	0·875	
XV	0	100	10·4320	10 5201	0·0881	0·845	0·845

Die Versuchsergebnisse stellt nachstehendes Diagramm Fig. 5 dar.

Man sieht, daß besonders in höheren Temperaturintervallen die Ausdehnungskoeffizienten merklich größer sind, als nach der Mischungsregel zu erwarten wäre.

Die Verhältnisse liegen hier, wo eine Verbindung zwischen Anilin und Nitrobenzol nicht eintritt, ebenso wie bei den binären Mischungen von Phenol—Anilin, zwischen welchen beiden Stoffen eine Verbindung im äquimolekularen Verhältnis existiert.

Wir glaubten uns daher nicht zum Schlusse berechtigt, daß die Verbindung Phenol—Anilin unter merklicher Volumänderung zerfällt.

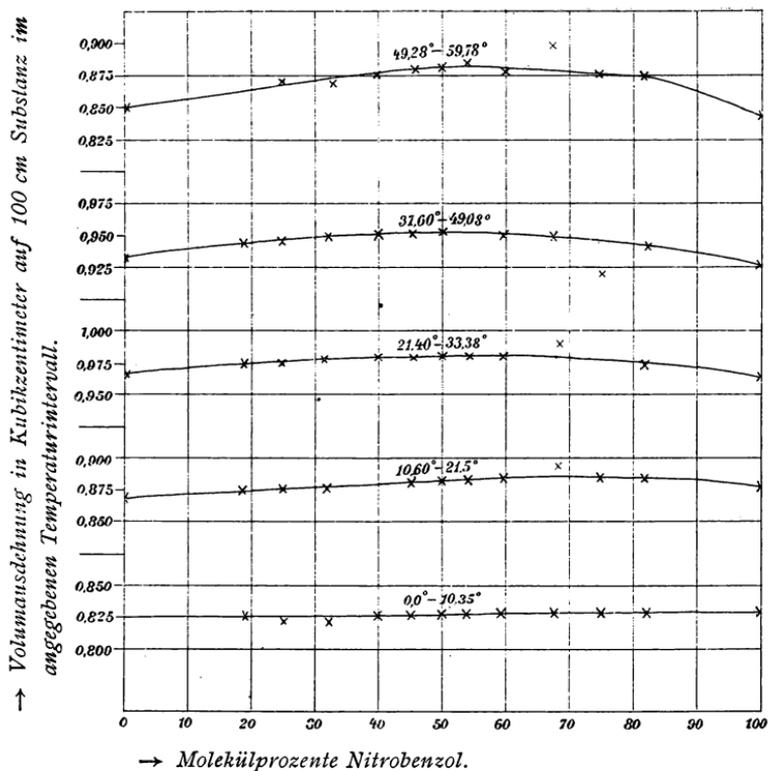


Fig. 5.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei Bildung von der Verbindung Phenol—Anilin wirklich ohne Volumänderung von statten geht, wurde durch direkte Versuche untersucht, ob bei isothermer Mischung von Phenol—Anilin Volumänderung eintritt.

## II. Ermittlung der Volumänderungen bei direkter Mischung der Einzelkomponenten der Systeme Phenol—Anilin, $\text{H}_2\text{SO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ und Nitrobenzol—Anilin.

Zu den Versuchen wurden größere Dilatometer verwendet vom Fassungsraum von zirka 50 bis 40  $\text{cm}^3$ , die an einem Ende eine mit Skala versehene Kapillare trugen.

Für die Versuche mit den Systemen Phenol—Anilin und Nitrobenzol—Anilin war die Kapillare bedeutend enger gewählt, als für die Versuche mit Schwefelsäure—Wasser, wo im Hinblick auf die um eine Größenordnung größere Kontraktion eine weitere Kapillare nötig war. Das andere Ende des Dilatometers trug eine ziemlich lange, enge, dünnwandige Kapillare, durch welche die Füllung des Dilatometers erfolgte. Es wurde nun durch Auswägen mit Quecksilber der Fassungsraum des Dilatometers bis zu einem bestimmten Teilstrich ermittelt. Nun wurde aus diesem Volum berechnet, wie viel von jedem der Stoffe eingefüllt werden mußte, damit nach der Mischung der beiden Stoffe, also im besonderen Falle einmal Phenol und Anilin, ferner  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , sowie Anilin und Nitrobenzol, die Zusammensetzung der gemischten Flüssigkeit dem äquimolekularen Verhältnis entsprach.

Es wurde dann also aus Büretten, die an einem Ende geschlossen waren, das berechnete Volumen der spezifisch leichteren Flüssigkeit, also Anilin und Wasser in den besonderen Fällen, durch die am unteren Ende befindliche dünne Kapillare aufgesogen und dann wieder das berechnete Volumen der spezifisch schwereren Flüssigkeit, also Phenol, Nitrobenzol und Schwefelsäure, durch neuerliches Aufsaugen unterschichtet.

War so das Dilatometer bis zur Marke gefüllt, so wurde die Kapillare, durch die aufgesogen worden war, rasch mit einer Stichflamme zugeschmolzen. Das so montierte Dilatometer, in welchem sich die beiden Flüssigkeiten bei einiger Sorgfalt lange Zeit unvermischt hielten, wurde nun in dem p. 12 beschriebenen Kupferkessel, der, mit einer Flüssigkeit bestimmten Siedepunktes beschickt, als Thermostat diente, so lange ruhig stehen gelassen, bis der Meniskus der Flüssigkeit in der mit Skala versehenen Kapillare konstant blieb. Dann

wurden durch vorsichtiges Schwenken die beiden Flüssigkeiten vermischt, neuerdings bis zur Konstanz des Flüssigkeitsmeniskus im Thermostaten gelassen und die eingetretene Volumänderung, die bei den Systemen Phenol—Anilin und Schwefelsäure—Wasser in einer Kontraktion, bei Nitrobenzol—Anilin in einer Dilatation bestand, an der Skala abgelesen.

Die folgenden Tabellen 20, 21 und 22 geben die Versuchsergebnisse wieder. In der ersten Spalte sind die Versuchstemperaturen der isothermen Mischung, in der zweiten die Summe der Volumina der beiden ungemischten Flüssigkeiten, in der dritten Spalte die abgelesene Volumänderung in Kubikzentimeter eingetragen. In der vierten Spalte ist die Volumänderung pro 100  $cm^3$  verzeichnet.

Tabelle 20.

Direkte Messung Anilin+Phenol 50+50 Mol.%.<sub>0</sub>

Temperatur	Volumen vor der Mischung	Volumkontraktion	
		in Kubikzentimeter	pro 100 $cm^3$
34·8°	52·511	0·2507	0·477
61·5	52·526	0·2618	0·498
88·1	52·526	0·2449	0·466

Tabelle 21.

Direkte Messung  $H_2SO_4 + 1 H_2O$ .

Temperatur	Volumen vor der Mischung	Volumkontraktion	
		in Kubikzentimeter	pro 100 $cm^3$
0°	40·350	3·394	8·411
32·8	40·961	3·263	7·966
64·4	41·701	3·173	7·609
75·1	41·570	3·075	7·397
88·1	41·900	3·035	7·243

Tabelle 22.  
Direkte Messung Anilin + Nitrobenzol.

Temperatur	Volumen vor der Mischung	Volumdilatation	
		in Kubikzentimeter	pro 100 $cm^3$
0°	52·526	0·14	0·26
52·7	52·526	0·14	0·26
80·1	52·526	0·14	0·26

Bezüglich der Versuche der Tabelle 20, der Messung der Volumänderung beim System Phenol—Anilin, sei noch bemerkt, daß es wünschenswert war, die Messung einmal bei einer Temperatur durchzuführen, die möglichst nahe der Schmelztemperatur der Verbindung Phenol—Anilin lag. Diese war bei der durch siedenden Äther damals erreichten Temperatur von  $34\cdot8^\circ$ .<sup>1</sup> Da der Schmelzpunkt der einen Komponente der Mischung, d. i. Phenol, bei  $41^\circ$  liegt, so war es, um sich vor allem von der Volumänderung, die beim Schmelzen von Phenol von statten geht, nötig, überkaltetes Phenol zu verwenden, was bei genügender Sorgfalt bei Ausschluß von Keimen von festem Phenol und gutem Fächeln mit einer mäßig warmen Flamme beim Einfüllen des überkalteten Phenols ganz gut gelingt.

Betrachtet man die Versuchsergebnisse, so sieht man, daß die Volumkontraktion im Intervalle von  $34\cdot8$  bis  $88\cdot1^\circ$  bei Phenol—Anilin innerhalb der Fehlergrenze des Experiments konstant bleibt. Es ist also in Übereinstimmung mit der Messung der Ausdehnungskoeffizienten der Zerfall der Verbindung Phenol—Anilin, der nach weiter unten mitzuteilenden Versuchsdaten im genannten Intervall zweifelsohne von statten geht, nicht mit merklichen Volumänderungen verbunden.

Wir werden deshalb zum Schlusse geführt, daß diese bei der Vermischung von Phenol und Anilin stattfindende Volumkontraktion nicht mit Bildung der Verbindung Phenol—Anilin in Zusammenhang zu bringen ist, sondern dem Lösungsvorgang als solchem zukommt.

<sup>1</sup> Vergl. p. 12 unten.

Bei Betrachtung der Volumkontraktionen von reiner 100prozentiger Schwefelsäure, die durch Lösen von der entsprechenden Menge  $\text{SO}_3$  in der gewöhnlichen 96prozentigen Säure hergestellt wurde, mit Wasser im äquimolekularen Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen, ist deutlich, vor allem aus beistehendem Diagramme Fig. 6 zu ersehen, daß die Volumkontraktion immer geringer wird, je höher die Temperatur der Mischung ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem bei der Messung der Ausdehnungs-

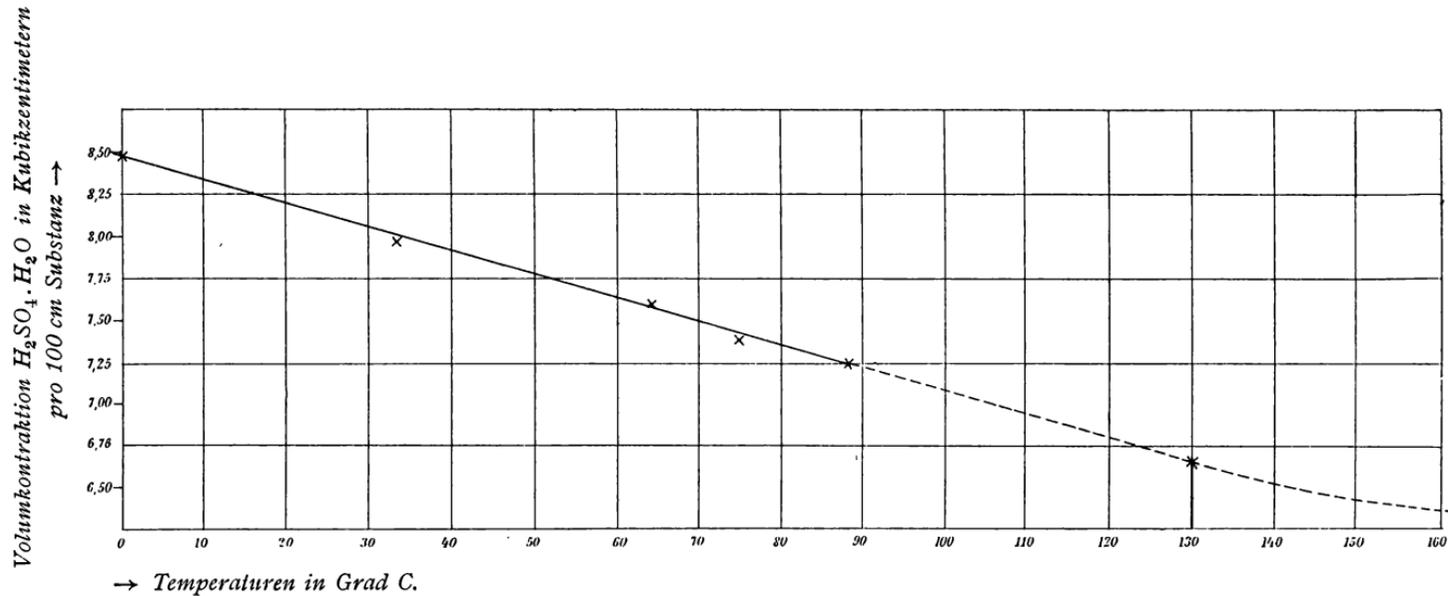


Fig. 6.

koeffizienten erhaltenen Resultate, daß der Zerfall des Hydrats  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit Volumdilataion erfolgt.

Aus dem Umstande, daß einmal, wie die Größe der Maxima der Volumausdehnungskurven zeigt, der Zerfall der Hauptmenge des Hydrats im Intervall zwischen  $0^\circ$  und  $88^\circ$  stattfindet, zum zweiten, wie aus den später mitgeteilten Kurven der inneren Reibung zu sehen ist, die größte Menge des Hydrats bei  $130^\circ$  schon zerfallen sein dürfte, müssen wir schließen, daß nicht die gesamte beobachtete Volumkontraktion bei der Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit der Bildung des Hydrats in Zusammenhang zu bringen ist. Denn selbst bei geradliniger Extrapolation der Werte der Tabelle 21 nach Temperaturen vollständigen Zerfalls, d. i. z. B. bei  $130^\circ$ , restieren noch Werte der Volumkontraktion über  $6\%$ , die wir nicht der Bildung des Hydrats, sondern dem Lösevorgang als solchem zuschreiben müssen.

Was die Volumänderung bei der Mischung äquimolekularer Mengen von Anilin und Nitrobenzol anlangt; zweier Stoffe, die zu keinerlei Verbindung zusammentreten, so wurde hier eine Volumdilataion beobachtet, die sich mit der Temperatur nicht wesentlich ändert.

### III. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Systeme Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Nitrobenzol—Anilin, sowie deren Einzelkomponenten.

Bekanntlich hat man in der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie  $v^{2/3} \cdot \gamma$ , wo  $v$  das Molekularvolumen und  $\gamma$  die Oberflächenspannung bedeutet, ein Mittel in der Hand, Aufschluß über das Molekulargewicht einer Flüssigkeit zu erhalten.<sup>1</sup>

Die molekulare Oberflächenenergie nimmt proportional der Temperatur ab und es ist deren Temperaturkoeffizient für alle einmolekularen Flüssigkeiten  $2 \cdot 1$ .

Es war nun möglich, daß der Temperaturkoeffizient  $\Delta$  der molekularen Oberflächenenergie in erster Annäherung additives

<sup>1</sup> Eötvös, Wied. Ann., 27, 452, 1886.

Verhältnis zeigen würde, wenn man der Berechnung der molekularen Oberflächenenergie einer äquimolekularen Mischung zweier zu keinerlei Verbindung zusammentretender Flüssigkeiten, wie z. B. Nitrobenzol—Anilin, das arithmetische Mittel der Molekulargewichte und als Dichte die Dichte dieser äquimolekularen Mischung bei den entsprechenden Temperaturen zu Grunde legt.

Wir haben dieses vermutete additive Verhalten an einer äquimolekularen Mischung von Anilin—Nitrobenzol in erster Annäherung festlegen können.

Die Methode der Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie war im wesentlichsten die von Röntgen und Schneider<sup>1</sup> angegebene.

Eine mit Milchglasskala versehene zylindrische Kapillare tauchte in ein sehr weites Proberohr ein. Letzteres enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit und tauchte in ein sehr großes Becherglas mit Wasser, das auf der gewünschten Temperatur erhalten wurde. Der Radius der Kapillare wurde durch Auswägen mit Quecksilber zu 0·0188 *cm* ermittelt.

Die folgenden Tabellen geben die an reinem Anilin, reinem Nitrobenzol und der äquimolekularen Mischung Anilin—Nitrobenzol erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 23.

## Oberflächenspannung Nitrobenzol.

Temperatur .....	16·5	41·0
Steighöhe .....	4·157	3·944
Spezifisches Gewicht .....	1·208	1·185
Radius .....	0·018888	
$\gamma$ .....	46·53	43·30
$\gamma (M/s)^{2/3}$ .....	1015·1	956·9
$\Delta$ .....	$\frac{58·2}{24·5} = 2·3$	

<sup>1</sup> Wied. Ann., 29, 202, 1886.

Tabelle 24.  
Oberflächenspannung Anilin.

Temperatur .....	33·5	49·0	64·5
Steighöhe .....	4·68	4·544	4·376
Spezifisches Gewicht .....	1·011	0·998	0·986
Radius .....		0·018888	
$\gamma$ .....	43·84	42·02	39·98
$\gamma (M/s)^{2/3}$ .....	894·9	864·3	829·0
$\frac{d[\gamma (M/s)^{2/3}]}{dt} = \Delta$ .....	$\frac{30·6}{15·5} = 2·0$	$\frac{35·3}{15·5} = 2·2$	

Tabelle 25.

Oberflächenspannung Anilin + Nitrobenzol 50 + 50 Mol. %.

Temperatur .....	16·5	40·0
Steighöhe .....	4·309	4·123
Spezifisches Gewicht .....	1·116	1·095
Radius .....		0·018888
$\gamma$ .....	44·56	41·73
$\gamma (M/s)^{2/3}$ .....	939·2	890·9
$\Delta$ gef. ....	$\frac{48·3}{23·5} = 2·0$	
$\Delta$ ber. aus Tab. 23 und 24. .		2·2

Die erste Zeile der Tabellen 23, 24 und 25 enthält die Versuchstemperatur, die zweite die Steighöhe in Zentimeter, die vierte den Radius der Kapillare, die fünfte Zeile die nach der Formel  $\frac{hrs}{2}$  berechnete Oberflächenenergie  $\gamma$ , wobei  $h$  die Steighöhe,  $r$  den Radius und  $s$  das spezifische Gewicht bei entsprechenden Temperaturen bedeutet. Die folgende Zeile enthält die molekulare Oberflächenenergie  $\gamma \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$ , wo  $M$  das Molekulargewicht bedeutet, die letzte Zeile deren Temperaturkoeffizient pro 10°  $\frac{d[\gamma (M/s)^{2/3}]}{dt} = \Delta$ .

In der dritten Zeile sind die spezifischen Gewichte bei den untersuchten Temperaturen eingetragen. Sie sind Tabellen der

spezifischen Gewichte von reinem Anilin, reinem Nitrobenzol, sowie verschiedener Mischungen, darunter auch der äquimolekularen dieser beiden Stoffe entnommen, die in erster Linie zur Bestimmung der inneren Reibung dieser Flüssigkeitsgemische, worüber im folgenden Abschnitte berichtet werden soll, aufgenommen wurden. Da jedoch hier und im folgenden die Werte der spezifischen Gewichte von Anilin, Phenol, Nitrobenzol und *m*-Kresol, sowie der entsprechenden äquimolekularen Mischungen bei verschiedenen Temperaturen benötigt werden, so seien an dieser Stelle die Bestimmungen der spezifischen Gewichte von verschiedenen Mischungen von Phenol—Anilin, Anilin—Nitrobenzol, sowie Anilin und *m*-Kresol bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

Tabelle 26.

## Spezifische Gewichte Anilin—Nitrobenzol.

Mol. $\frac{0}{0}$ Anilin	Mol. $\frac{0}{0}$ Nitrobenzol	Spezifisches Gewicht	
		bei 0°	bei 62·0°
100	0	1·038	0·987
75	25	1·084	1·032
50	50	1·130	1·076
25	75	1·176	1·119
0	100	1·222	1·163

Tabelle 27.

## Spezifische Gewichte Anilin—Phenol.

Mol. $\frac{0}{0}$ Anilin	Mol. $\frac{0}{0}$ Phenol	Spezifisches Gewicht	
		bei 40·00°	bei 62·50°
0	100	1·058	1·046
25	75	1·0495	1·034
50	50	1·038	1·020
75	25	1·022	1·004
100	0	1·006	0·986

Tabelle 28.  
Spezifische Gewichte Anilin + *m*-Kresol.

Mol. % Anilin	Mol. % <i>m</i> -Kresol	Spezifisches Gewicht	
		bei 0°	bei 61·50°
0	100	1·049	1·003
25	75	1·0495	1·002
45	55	1·049	1·0005
50	50	1·048	1·000
55	45	1·0475	0·999
75	25	1·044	0·995
100	0	1·0385	0·987

Die gebrauchten spezifischen Gewichte sind aus den in diesen Tabellen erhaltenen Werten extrapolatorisch, eventuell unter Benützung der ermittelten Werte der Ausdehnungskoeffizienten ermittelt worden und in der dritten Zeile der Tabellen über die Bestimmung der molekularen Oberflächenenergie eingetragen.

Der Mittelwert des Temperaturkoeffizienten einer äquimolekularen Mischung von Nitrobenzol—Anilin beträgt, wie aus Tabelle 25 zu sehen ist, 2·0. Er ist also vom normalen Wert 2·1 nur wenig verschieden, so daß wir für den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie additives Verhalten anzunehmen berechtigt sind.

Betrachten wir nun eine äquimolekulare Mischung zweier zu einer Verbindung zusammentretender Stoffe, z. B. Phenol—Anilin. Wäre diese vollständig undissoziiert, so müßte sich diese Flüssigkeitsmischung wie eine bimolekulare Flüssigkeit verhalten, ihr Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie müßte dem Werte bimolekularer Flüssigkeiten, d. i. 1·32 nahekommen. Im Fall jedoch die Verbindung teilweise in die Einzelkomponenten gespalten ist, was bei der Verbindung Phenol—Anilin nach Berechnungen des einen von uns<sup>1</sup>

<sup>1</sup> R. Kremann, Zeitschr. für Elektrochemie, 12, 259 (1906).

im Schmelzfluß, d. i. bei 31°, zu 25% der Fall ist, so wird der Wert von  $\Delta$  je nach dem mittleren Dissoziationsgrad im untersuchten Temperaturintervall zwischen 1·32 und 2·1 liegen müssen, jedenfalls aber bei oder über 1·52, d. i. dem einen Dissoziationsgrad von 25% entsprechenden Wert.

Nachfolgende Tabellen geben in zwei unabhängigen Versuchsergebnisse der Bestimmung von  $\Delta$ , des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie bei einer äquimolekularen Mischung von Phenol—Anilin wieder.

Tabelle 29.

## Oberflächenspannung von Phenol.

Temperatur .....	42·5	57·0	71·0
Steighöhe .....	4·144	4·00	3·830
Spezifisches Gewicht	1·057	1·050	1·042
Radius .....	0·018888		
$\gamma$ .....	40·54	38·87	37·57
$\gamma (M/s)^{2/3}$ .....	801·5	777·9	749·5
$\Delta$ .....	$\frac{23·6}{14·5} = 1·7$	$\frac{28·4}{14} = 2·0$	

Tabelle 30.

## Oberflächenspannung von Anilin+Phenol (50+50 Mol.°/₀).

Temperatur .....	33·5	45·5	57·0	69·0
Steighöhe .....	4·456	4·370	4·276	4·150
Spezifisches Gewicht ..	1·043	1·034	1·025	1·015
Radius .....	0·018888			
$\gamma$ .....	43·06	41·86	40·61	39·03
$\gamma (M/s)^{2/3}$ .....	862·5	843·4	822·9	796·0
$\Delta$ .....	$\frac{19}{12} = 1·6$	$\frac{20·5}{11·5} = 1·8$	$\frac{27}{12} = 2·3$	

Tabelle 31.

Oberflächenspannung von Anilin+Phenol (50+50 Mol.‰).

Temperatur .....	32·5	47·5	62·5	79·5
Steighöhe.....	4·400	4·304	4·176	4·008
Spezifisches Gewicht ..	1·044	1·032	1·018	1·009
Radius .....	0·018888			
$\gamma$ .....	42·26	41·15	39·38	37·47
$\gamma(M/s)^{2/3}$ .....	852·0	830·2	801·8	776·3
$\Delta$ .....	$\frac{21·8}{15} = 1·4$	$\frac{28·4}{15·0} = 1·86$	$\frac{34·5}{17} = 2·2$	

Betrachtet man die Werte von  $\Delta$  in dem gerade über dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturintervall, d. i. zirka zwischen 33 bis 47°, so sieht man, daß er im Mittel 1·5 beträgt. Schon im folgenden Temperaturintervall bis rund 60° ist  $\Delta = 1·8$ . In über dieser Temperatur liegenden Intervallen ist bereits der normale Wert des Temperaturkoeffizienten erreicht, die Mischung verhält sich wie eine einmolekulare Flüssigkeit, d. h. die Dissoziation der Verbindung muß hier als praktisch vollständig angesehen werden. Der Mittelwert der Dissoziation im Intervall 33 bis 47° muß um 50‰ liegen, welcher Dissoziationsgrad der Mitteltemperatur von 40° entspricht. Beim raschen Zerfall der Verbindung in flüssiger Phase wird im Schmelzpunkt die Dissoziation bedeutend kleiner sein müssen, so daß der von dem einen von uns im Schmelzfluß berechnete Dissoziationsgrad von 25‰ sich obigen Versuchsdaten gut anschließt.

Ganz ähnliche Versuchsergebnisse beobachteten wir an dem äquimolekularen System *m*-Kresol—Anilin, welche beiden Stoffe nach Versuchen des einen von uns in äquimolekularem Verhältnis zu einer Verbindung vom Schmelzpunkte —14·6° zusammentreten.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 27, 98 (1906).

Die Oberflächenspannungen von *m*-Kresol und der äquimolekularen Mischung *m*-Kresol—Anilin geben die beiden Tabellen 32 und 33 wieder.

Tabelle 32.

Oberflächenspannung von *m*-Kresol.

Temperatur .....	16·5	32·5	61·5
Steighöhe.....	4·120	4·00	3·760
Spezifisches Gewicht ..	1·037	1·026	1·006
Radius .....	0·018888		
$\gamma$ .....	39·54	37·98	34·90
$\gamma(M/s)^{2/3}$ .....	875·3	846·8	788·2
$\Delta$ .....	$\frac{28·5}{16} = 1·8$	$\frac{58·6}{29·0} = 2·0$	

Tabelle 33.

Oberflächenspannung von Anilin + *m*-Kresol (50 + 50 Mol. %).

Temperatur .....	15·5	30·5	46·5	62·5
Steighöhe.....	4·336	4·240	4·120	3·992
Spezifisches Gewicht ..	1·036	1·026	1·011	1·000
Radius .....	0·018888			
$\gamma$ .....	41·57	40·18	38·55	37·81
$\gamma(M/s)^{2/3}$ .....	877·7	855·0	827·5	797·3
$\Delta$ .....	$\frac{22·7}{15·0} = 1·5$	$\frac{27·5}{16} = 1·7$	$\frac{30·7}{16·0} = 1·9$	

Man sieht auch hier aus dem Gange der Temperaturkoeffizienten, daß noch über dem Schmelzpunkt die Verbindung *m*-Kresol—Anilin bis zu 50% existenzfähig ist und dann mit steigender Temperatur einem raschen Zerfall unterliegt.

Bei dem Systeme Wasser—Schwefelsäure konnte diese Methode nicht verwendet werden, um einen Rückschluß auf

die Fortexistenz des Hydrats  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Temperaturen ziehen zu können, da die eine Komponente des Systems sich durch einen stark abnormen Wert von  $\Delta = 0.87$  auszeichnet, also selbst stark polymolekular ist, was bei den untersuchten Phenolen nur zu geringem Betrag der Fall ist.

---

Bevor wir zur Besprechung des nächsten Abschnittes übergehen, der den Versuchen der inneren Reibung der verschiedenen binären Mischungen der untersuchten Systeme gewidmet ist, sei es gestattet, kurz die Kurven der spezifischen Gewichte der Systeme Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Nitrobenzol—Anilin zu diskutieren. Folgendes Diagramm Fig. 7 stellt die Abhängigkeit der spezifischen Gewichte von der Zusammensetzung der binären Mischung dar.

Während die Kurve Anilin—Nitrobenzol streng additives Verhalten zeigt, sowohl bei  $0^\circ$  als bei  $62.0^\circ$  — die geringe beobachtete Volumdilataion bei der Mischung äquimolekularer Mengen von Anilin und Nitrobenzol beeinflußt eben im obigen Maßstab das additive Verhalten nicht — weist die Kurve für *m*-Kresol und Anilin, sowie für Phenol und Anilin, sowohl bei  $0$ , beziehungsweise  $40^\circ$ , als auch noch bei  $61.5$  beziehungsweise  $62.5^\circ$  deutliche Knicke auf.

Dieselben sind derart, daß eben das spezifische Gewicht der äquimolekularen Mischungen größer ist als der Mischungsregel entspricht. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der beim Vermischen von Anilin und Phenol beobachteten Volumkontraktion. Dieselbe bleibt der Größe nach auch bei höherer Temperatur unverändert, womit Hand in Hand geht, daß die »Knicke« in den Dichtekurven auch bei höheren Temperaturen fortexistieren. Da dies auch bei Temperaturen der Fall ist, bei denen die betreffenden Verbindungen größtenteils schon zerfallen sind, ist abzuleiten, daß weder die Knicke in den Dichtekurven, noch die mit denselben in kausalem Zusammenhange stehende Volumkontraktion mit der Bildung genannter Verbindungen in Zusammenhang zu bringen ist.

Diese Fälle sind typische Beispiele dafür, daß man aus »Knicken« der Dichtekurven nicht schließen darf auf die

Existenz von Verbindungen genannter Art, sondern daß dieselben lediglich durch die beim Lösevorgang als solchem eintretenden Energieänderungen bedingt sind.

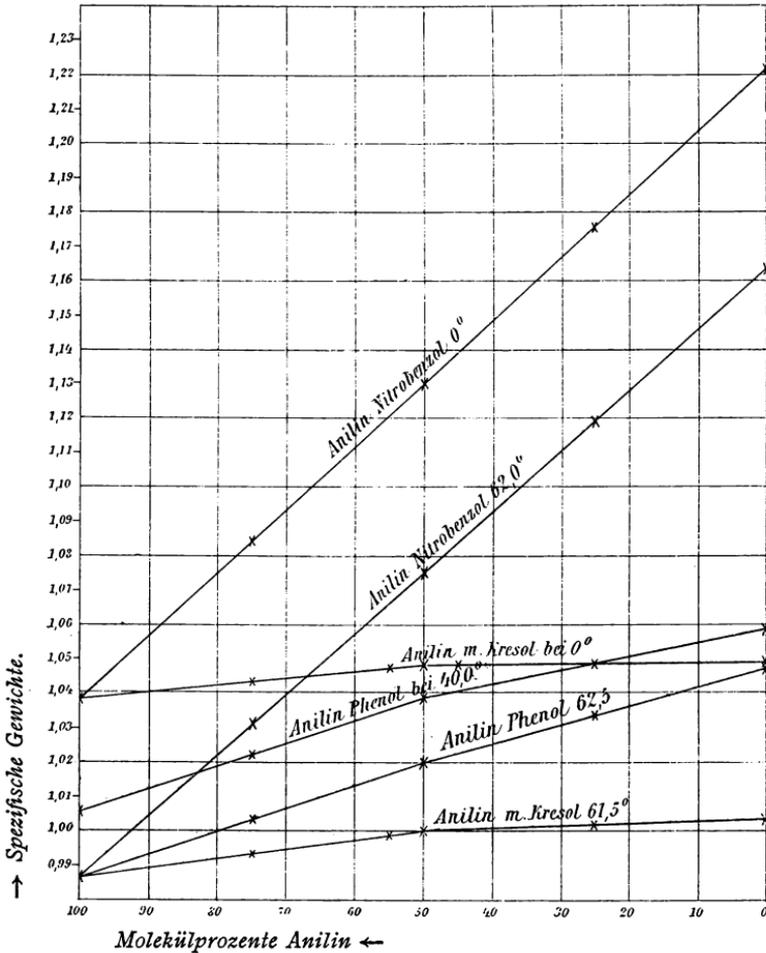


Fig. 7.

#### IV. Bestimmung der inneren Reibung von den verschiedenen Mischungen der binären Systeme Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin, Nitrobenzol—Anilin und $\text{H}_2\text{SO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt wurde, deutet größere innere Reibung binärer Flüssigkeitsgemische als

der Mischungsregel entspricht, auf Assoziation beider Komponenten.<sup>1</sup> Nimmt man daher die Bestimmung der Reibungskurven binärer Mischungen solcher Stoffe auf, die Verbindungen eingehen, wie Phenol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin und Schwefelsäure—Wasser, und zwar bei Temperaturen, bei denen diese Verbindungen noch zu größerem Betrage existieren, so wird man solche Reibungskurven erhalten, die obiges Verhalten zeigen. Bei höheren Temperaturen, bei denen obgenannte Verbindungen immer mehr und mehr zerfallen, wird sich die Reibungskurve immer mehr dem additiven Verhalten nähern.

Die Versuchsergebnisse schlossen sich in guter Übereinstimmung den aus den Versuchsdaten in den ersten drei Abschnitten gezogenen Schlüssen über den Dissoziationsgrad der genannten Verbindungen an.

Die Methode der Bestimmung der inneren Reibung der verschiedenen Flüssigkeitsgemische war die im wesentlichsten von Ostwald<sup>2</sup> modifizierte Pouiseuill'sche Methode. Der verwendete Apparat ist in Fig. 8 bei *A* angegeben. Ein zirka 40 *cm*<sup>3</sup> fassendes zylindrisches Gefäß *bc* trägt an einem Ende ein nicht kapillares Rohr, an das zum Aufsaugen der Flüssigkeit eine Wasserstrahlpumpe angesetzt wurde. Am anderen Ende ist eine Kapillare *cd* angeblasen, die am Ende in ein nicht kapillares Stück *de* ausgeht. Die Kapillare ist, um ihre Länge zu ver-

---

<sup>1</sup> Nachtrag bei der Korrektur: Von Beck und Ebbinghaus (Zeitschr. f. phys. Chemie, 58, 436, 1907) wurden ähnliche Überlegungen zum Nachweis der Existenz einiger organischer Molekülverbindungen, darunter Phenol—*p*-Toluidin im Schmelzfluß angewendet. Die Autoren bestimmten die innere Reibung der Einzelkomponenten, sowie der Mischung, die der äquimolekularen Zusammensetzung beider Stoffe entsprach, bei verschiedenen Temperaturen. Sie fanden, daß die innere Reibung der äquimolekularen Mischung knapp über dem Erstarrungspunkt stark abweicht vom additiven Verhalten. Mit steigender Temperatur wird diese Abweichung immer kleiner, was die Verfasser mit Zerfall der Verbindung in Einklang bringen. Bei der äquimolekularen Mischung von der Verbindung Phenol—*p*-Toluidin ist bei 135° C. die innere Reibung nahe gleich dem Wert, wie er sich aus dem Wert der Einzelkomponenten berechnet. Bei dieser Temperatur ist der Zerfall der Verbindung *p*-Toluidin—Phenol ein praktisch vollständiger. Dies steht mit den von uns erhaltenen Resultaten bei der analogen Verbindung Phenol—Anilin in gutem Einklang.

<sup>2</sup> Ostwald, Zeitschrift für physik. Chemie, 1, 285 (1887).

größern und damit der Apparat auch für höhere Temperaturen, bei denen die Ausflußzeiten schon sehr klein werden, verwendet werden kann, stetig spiralig gewunden. Als Thermostat zur Erreichung bestimmter Temperaturen diente ein zylindrisches

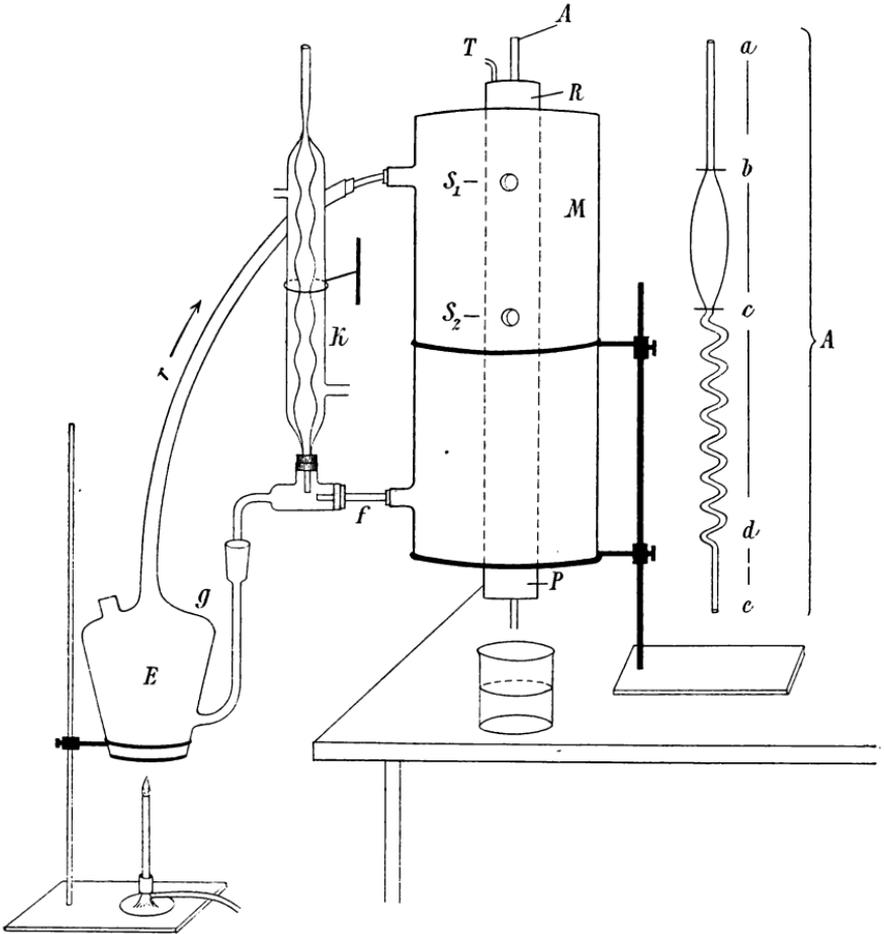


Fig. 8.

Gefäß *M*, in das ein beiderseits offenes Rohr *R* aus Zinkblech eingelötet war. Im Rohre *R* wurde mit einem passenden Kautschukstöpsel bei *P* der Apparat *A* eingepaßt. Das Rohr *R* war behufs guten Temperatenausgleiches mit Wasser, bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  mit Glycerin gefüllt. Zwecks Ablesung des beim Ausfließenlassen durch die Marken *b* und *c* des Apparats

gehenden Flüssigkeitsmeniskus gingen zwischen dem äußeren  $M$  und inneren Gefäßmantel  $R$  beiderseits bei  $s_1$  und  $s_2$  horizontal zwei kleinere Röhren, die mit Glasfensterchen gut verschlossen waren und für die Ablesung einen guten Durchblick gestatteten. Aus dem Erhitzungsgefäß  $E$  strichen Dämpfe bestimmter Flüssigkeiten von gewünschtem Siedepunkte, wie Äther ( $33^\circ$ ), Aceton ( $54^\circ$ ), Methylalkohol (zirka  $65^\circ$ ), Äthylalkohol (zirka  $75^\circ$ ), Wasser (zirka  $98^\circ$ ) und Xylol (zirka  $128^\circ$ ),<sup>1</sup> durch das Rohr  $r$  in den zwischen dem äußeren und inneren Rohre befindlichen Raum, traten durch  $f$  aus demselben aus, um dann, kondensiert durch den Kühler  $K$ , durch  $g$  wieder in das Erhitzungsgefäß zurückzukehren. Durch diese Einrichtung wurde das Wasser, beziehungsweise Glycerin im Rohre  $R$  innerhalb  $0\cdot05^\circ$  auf konstanter Temperatur erhalten, die am eingesenkten Thermometer  $T$  abgelesen wurde.

Die innere Reibung wurde in der Weise bestimmt, daß die Ausflußzeiten  $t$  bestimmt wurden, in denen der Flüssigkeitsmeniskus von der Marke  $b$  bis zur Marke  $c$  sank.

Die Berechnung der inneren Reibung  $\eta$  erfolgte nach der Formel:

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0}, \quad (a)$$

wo  $\eta_0$  als Reibung des Wassers im beschriebenen Apparate  $A$  bei  $0^\circ$  als 1 gesetzt wurde;  $t_0$  ist die Ausflußzeit,  $s_0$  das spezifische Gewicht von Wasser bei  $0^\circ$ .

Die Ausflußzeit von Wasser betrug bei  $0^\circ$   $237\cdot8$  Sekunden.  $\sigma$  ist das spezifische Gewicht,  $t$  die Ausflußzeit der betreffenden untersuchten Flüssigkeitsmischung bei der bestimmten Versuchstemperatur. Die Zeitablesung erfolgte mit einer in Fünftelsekunden geteilten »Rennuhr«.

Die nötigen spezifischen Gewichte sind aus dem Diagramm Fig. 7 extrapoliert, beim System Schwefelsäure—Wasser den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

In folgenden Tabellen 34, 35 und 36 sind die Ergebnisse der Messung der inneren Reibung der verschiedenen Mischungen

<sup>1</sup> Diese Temperaturen sind die bei den Versuchen im Gefäß  $R$  erhaltenen Temperaturen, nicht die Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeiten.

von Phenol—Anilin bei Temperaturen von 33·0, 54·5 und 74·0° wiedergegeben.

Die ersten zwei Spalten dieser wie der im folgenden mitgeteilten Tabellen enthalten die Zusammensetzung der Mischung in Molekülprozenten jeder der beiden Einzelkomponenten, die dritte Spalte die Ausflußzeiten, die vierte Spalte die spezifischen Gewichte bei der Versuchstemperatur. In der fünften Spalte ist der Wert der inneren Reibung  $\eta$ , wie er sich aus diesen Versuchsdaten nach obiger Formel (*a*) berechnet.

Tabelle 34.

Innere Reibung Anilin+Phenol 33·0°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	$\eta$
100	0	482·1	1·011	2·050
90	10	533·4	1·018	2·283
75	25	636·8	1·028	2·753
68	32	722·8	1·033	3·140
60	40	802·3	1·038	3·502
54	46	868·0	1·041	3·800
50	50	925·0	1·044	4·061
46	54	961·3	1·047	4·232
40	60	987·4	1·050	4·360
32	68	998·0	1·053	4·419
25	75	972·3	1·056	4·318
10	90	850·3	1·060	3·790

Tabelle 35.  
 Innere Reibung Anilin+Phenol 54·5°  
 (H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	$\eta$
100	0	266·8	0·992	1·113
90	10	292·8	0·999	1·230
75	25	341·4	1·010	1·450
68	32	361·6	1·014	1·542
54	46	408·3	1·024	1·759
50	50	424·4	1·027	1·833
46	54	427·8	1·030	1·853
40	60	442·0	1·033	1·920
32	68	445·1	1·037	1·941
25	75	445·1	1·041	1·952
10	90	430·3	1·045	1·891
0	100	412·7	1·050	1·822

Tabelle 36.  
 Innere Reibung Anilin+Phenol 74°  
 (H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	$\eta$
100	0	215·0	0·978	0·882
75	25	253·0	0·995	1·059
68	32	263·7	1·001	1·110
54	46	280·5	1·009	1·190
50	50	287·3	1·011	1·221
46	54	286·6	1·014	1·222
40	60	290·6	1·018	1·244
32	68	290·8	1·022	1·248
25	75	289·7	1·026	1·250
0	100	279·7	1·040	1·223

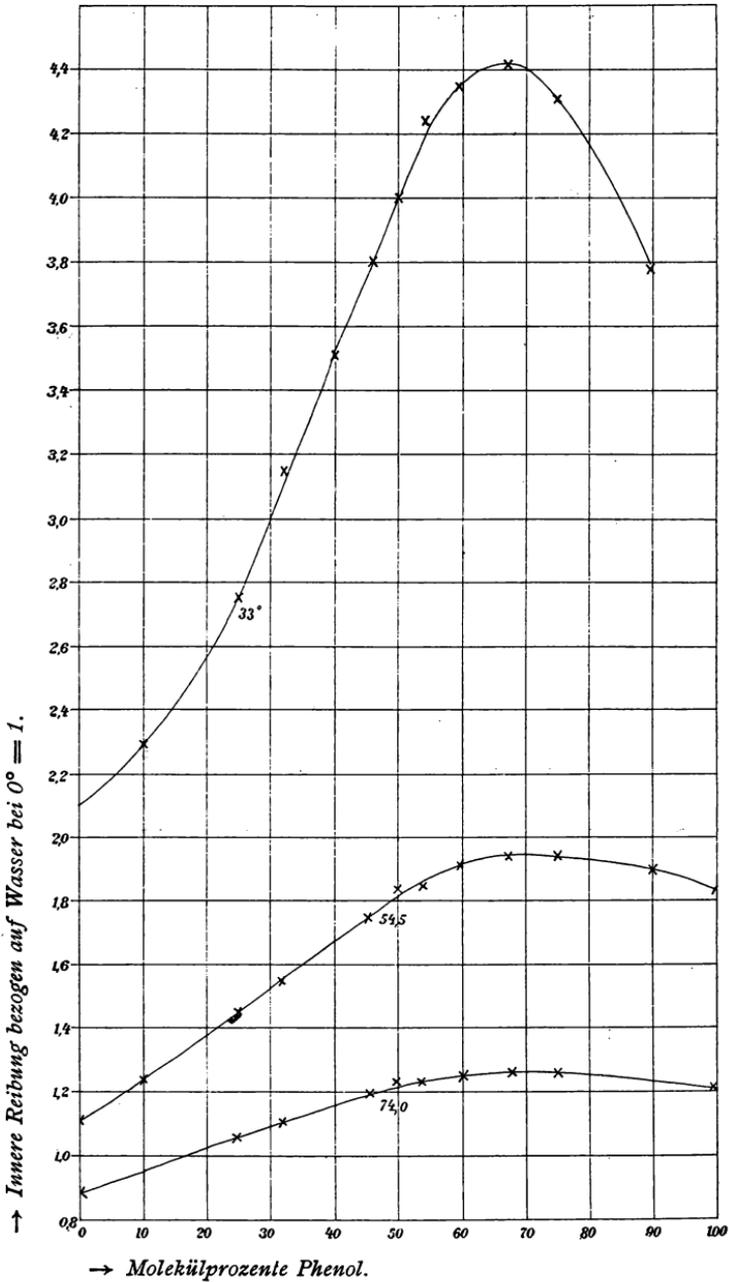


Fig. 9.

Betrachten wir nun die graphische Darstellung (Fig. 9), die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Zusammensetzung der Mischung darstellt.

Wie man sieht, zeigt die Kurve der inneren Reibung bei einer Temperatur von  $33^{\circ}$  ein ganz deutliches Maximum. Dasselbe liegt zwar nicht bei einer Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung, hat seinen Grund aber zweifelsohne in der Existenz der äquimolekularen Verbindung zwischen Phenol und Anilin. Durch Überkompensation der Einzelwerte der inneren Reibung der Verbindung und ihrer Einzelkomponenten kann es ganz gut zu einer derartigen Verschiebung kommen.

Bei einer Temperatur von  $54.5^{\circ}$  ist das Maximum noch vorhanden, ist aber bedeutend abgeflacht, um bei einer Temperatur von  $74^{\circ}$  gänzlich zu verschwinden.

Hier nähert sich die Kurve dem additiven Verhalten, was nach Dunstan dem Nichtvorhandensein assoziierter Molekel zuzuschreiben ist. Diese Verhältnisse, die auf raschen Zerfall der Verbindung Phenol—Anilin im Intervall  $33$  bis  $74^{\circ}$  hindeuten, stehen in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Werten der Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie.

Dieselben ergeben, daß die Verbindung Phenol—Anilin bei  $40^{\circ}$  etwa zur Hälfte noch undissoziiert vorhanden ist und über  $60$  bis  $70^{\circ}$  praktisch vollständig zerfallen ist. Dasselbe Resultat, zu dem die Reibungskurven nach den Dunstan'schen Überlegungen führen.

Ganz analoge Resultate erhielten wir beim System *m*-Kresol—Anilin.

Die folgenden Tabellen 37, 38, 39, 40 und 41 geben die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 37.  
 Innere Reibung Anilin + Kresol 0°  
 (H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH CH <sub>3</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	10620·0	1·049	46·85
10	90	11537·8	1·0495	50·92
25	75	11242·0	1·0495	49·61
35	65	10339·2	1·0495	45·63
45	55	8494·5	1·049	37·38
50	50	7637·3	1·048	33·66
55	45	6485·5	1·0475	28·57
65	35	4419·6	1·046	19·44
75	25	3001·0	1·044	13·17
90	10	1774·6	1·041	7·77
100	0	1304·5	1·0385	5·697

Tabelle 38.  
 Innere Reibung Anilin + *m*-Kresol 34·10°  
 (H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH CH <sub>3</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	1049·0	1·024	4·517
10	90	1066·6	1·024	4·593
25	75	1054·8	1·024	4·542
35	65	1012·6	1·023	4·356
45	55	927·7	1·022	3·987
50	50	878·2	1·021	3·771
55	45	814·8	1·020	3·495
65	35	693·2	1·019	2·970
75	25	588·7	1·016	2·515
90	10	444·2	1·013	1·892
100	0	381·2	1·010	1·619

Tabelle 39.

Innere Reibung Anilin + *m*-Kresol 64·0° (50+50 Mol.%)(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OHCH <sub>3</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	369·0	1·001	1·553
10	90	382·8	1·001	1·611
25	75	373·2	1·000	1·569
35	65	365·0	0·999	1·533
45	55	350·5	0·998	1·473
55	45	327·6	0·997	1·373
65	35	305·7	0·995	1·279
75	25	286·0	0·993	1·194
90	10	254·4	0·988	1·057
100	0	233·2	0·985	0·966

Tabelle 40.

Innere Reibung Anilin + *m*-Kresol 76·3°(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OHCH <sub>3</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	291·7	0·991	1·216
10	90	295·2	0·991	1·230
25	75	294·3	0·990	1·225
45	55	282·5	0·988	1·173
55	45	271·8	0·987	1·128
75	25	245·6	0·983	1·015
100	0	210·4	0·975	0·863

Tabelle 41.

Innere Reibung Anilin+*m*-Kresol 95·9° (50+50 Mol.%)  
(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH·C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
0	100	229·8	0·978	0·945
10	90	230·0	0·978	0·946
25	75	228·9	0·976	0·939
45	55	223·2	0·973	0·915
55	45	214·8	0·972	0·878
75	25	198·3	0·968	0·807
100	0	179·1	0·960	0·723

Wie aus der graphischen Darstellung Fig. 10 zu ersehen ist, zeigt die Reibungskurve bei 0° ein stark ausgeprägtes Maximum, das bei 94·1° stark abgeflacht, bei 64·0° nur wenig mehr ausgeprägt ist. Über 70°, bei welcher Temperatur aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten praktisch vollständiger Zerfall der Verbindung *m*-Kresol—Anilin abzuleiten ist, nähert sich die Reibungskurve additivem Verhalten, was aus der Kurve bei einer Temperatur von 76·3° und in noch stärkerem Maße bei 95·9° zu konstatieren ist.

Man sieht also, daß man aus den bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Reibungskurven einen Rückschluß ziehen kann auf den Zerfall von Verbindungen, deren Existenz sich durch Maxima in den Reibungskurven kundtut.

Als Beispiel zweier zu keinerlei Verbindung zusammen tretender Stoffe wurden Mischungen von Anilin und Nitrobenzol verwendet und deren innere Reibung bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Nachfolgende Tabellen 42, 43, 44 und 45 geben die Versuchsergebnisse wieder.

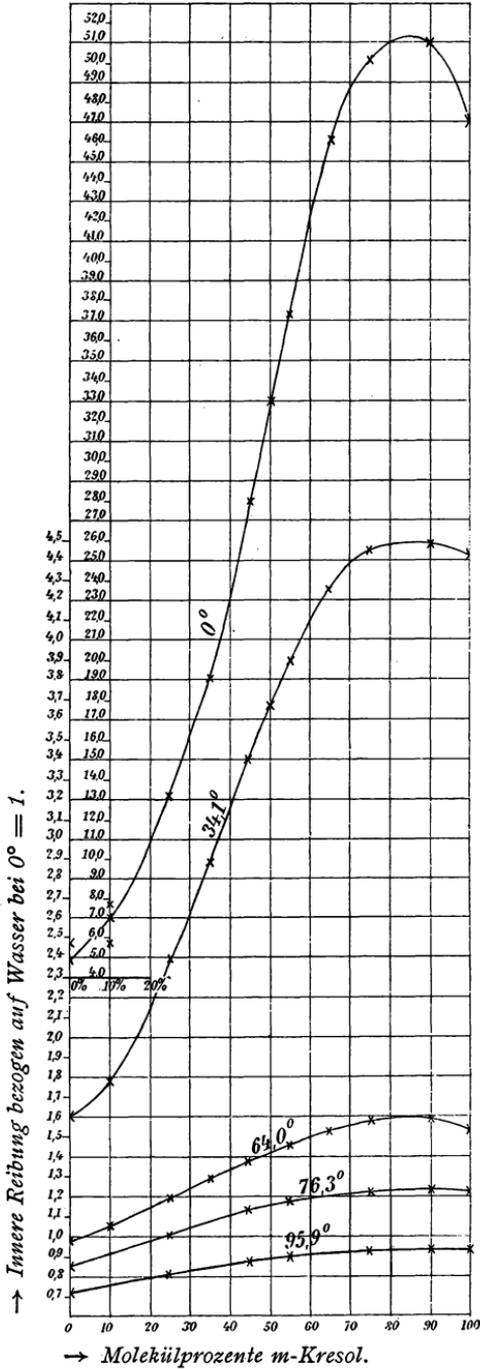


Fig. 10.

Tabelle 42.

Innere Reibung Anilin+Nitrobenzol 0°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	1304·0	1·038	5·692
90	10	928·0	1·056	4·121
75	25	651·8	1·084	2·971
65	35	557·0	1·102	2·582
55	45	475·2	1·121	2·240
50	50	454·8	1·130	2·161
45	55	446·8	1·139	2·140
35	65	402·9	1·158	1·960
25	75	382·4	1·176	1·892
10	90	355·5	1·204	1·801
0	100	348·7	1·222	1·792

Tabelle 43.

Innere Reibung Anilin+Nitrobenzol 34·2°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	329·8	1·010	1·401
75	25	296·0	1·054	1·312
55	45	261·5	1·090	1·199
45	55	251·6	1·108	1·173
25	75	235·1	1·144	1·131
10	90	229·5	1·172	1·131
0	100	227·3	1·191	1·139

Tabelle 44.  
 Innere Reibung Anilin + Nitrobenzol 65°  
 (H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	239·8	0·984	0·992
75	25	207·7	1·035	0·902
55	45	193·9	1·068	0·870
45	55	188·9	1·085	0·860
25	75	185·0	1·118	0·869
10	90	177·1	1·143	0·871
0	100	178·0	1·160	0·868

Tabelle 45.  
 Innere Reibung Anilin + Nitrobenzol 95·8°  
 (H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	Mol. % C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
100	0	179·1	0·959	0·772
75	25	163·7	1·017	0·700
55	45	158·0	1·048	0·696
45	55	155·8	1·063	0·696
25	75	152·5	1·094	0·701
10	90	151·8	1·117	0·715
0	100	151·3	1·132	0·720

Wie aus den im beistehenden Diagramm Fig. 11 eingezeichneten Kurven zu sehen ist, ist das Bild der Kurven ein wesentlich anderes als bei den Mischungen Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin.

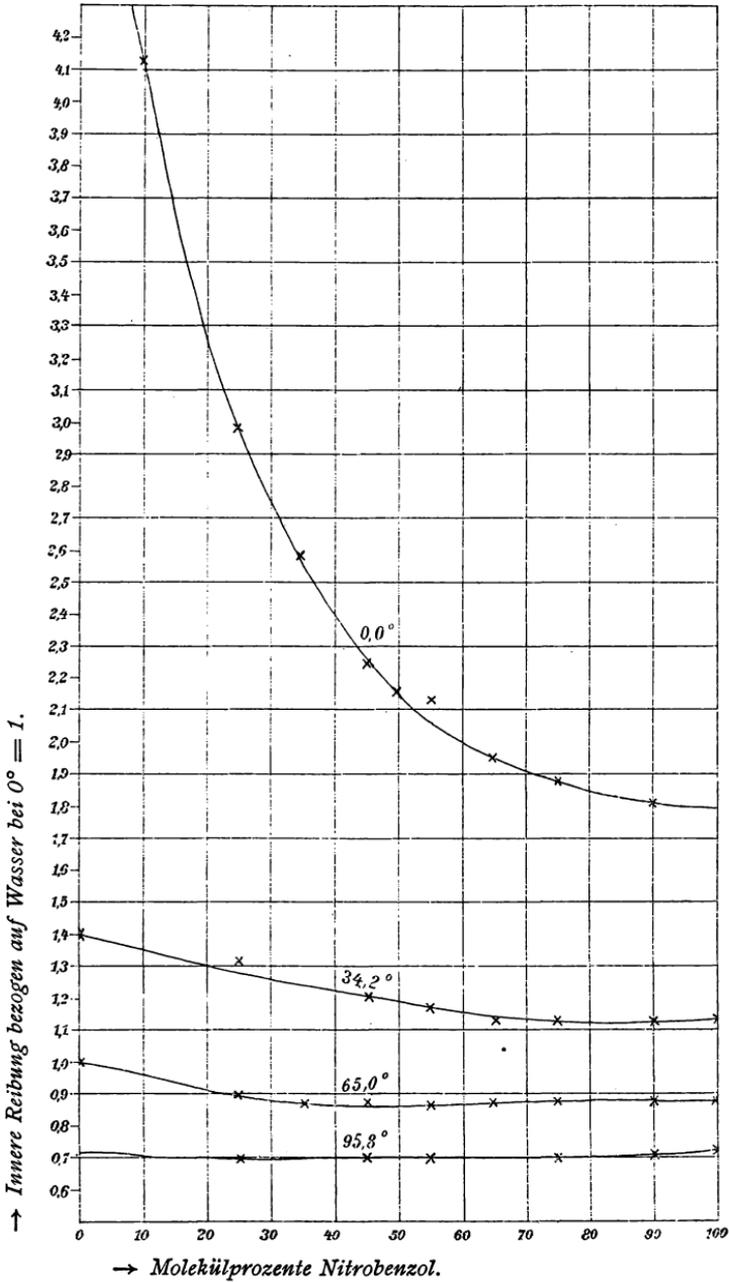


Fig. 11.

Bei Temperaturen von  $34\cdot2$ ,  $65\cdot0$  und  $95\cdot8^\circ$  nähern sich die Kurven stark dem additiven Verhalten, also den Reibungskurven solcher Flüssigkeiten, die keine Assoziation zeigen. Die besonders bei tieferen Temperaturen doch vorhandenen Abweichungen sind ganz anderen Sinnes als die Abweichungen bei den Systemen Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin. Die Werte der inneren Reibung der einzelnen Mischungen sind hier nämlich kleiner als nach der Mischungsregel sich berechnen läßt.

Stark ausgeprägt ist dieses Verhalten bei der Reibungskurve bei  $0^\circ$ , wengleich es zu keinem ausgeprägten Minimum kommt. Ein solches Verhalten würde nach Dunstan auf Zerfall assoziierter Molekel bei der Mischung der Einzelkomponenten deuten, was möglicherweise mit der hierbei beobachteten Volumdilatation in Einklang zu bringen wäre.

Bemerkt sei hier nur noch, daß für Messungen bei  $0^\circ$  der Raum zwischen den beiden Röhren *M* und *R* in oben beschriebener Versuchsanordnung mit schmelzendem Schnee gefüllt wurde.

Zum Schlusse haben wir noch die innere Reibung von Wasser—Schwefelsäure-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen studiert.

Die folgenden Tabellen 46, 47, 48, 49 und 50 geben die Versuchsdaten wieder, die das darauffolgende Diagramm Fig. 12 veranschaulicht.

Die Kurven, die Temperaturen von  $98\cdot5$  und  $128^\circ$  entsprechen, sind in Fig. 12 rechts oben in vergrößertem Maßstab eingetragen.

Wie man sieht, nimmt bei  $0^\circ$  die innere Reibung konzentrierter Schwefelsäure durch Wasserzusatz erst ab, dann bei weiterem Wasserzusatz wieder zu, erreicht bei der Zusammensetzung der äquimolekularen Mischung ein Maximum, um dann bei weiterem Zusatze stetig zu fallen.

Tabelle 46.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 0°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
13·7	3·0	268·6	1·104	1·247
36·1	9·5	395·2	1·284	2·134
54·6	20·0	726·1	1·457	4·449
66·7	27·0	1289·7	1·593	8·640
71·9	31·0	1916·2	1·634	13·167
76·8	38·0	2682·5	1·710	19·290
81·1	44·0	3833·7	1·760	28·374
84·1	49·0	4831·3	1·792	36·412
87·7	54·0	4554·8	1·820	34·860
89·9	62·0	3960·3	1·835	30·560
93·5	72·5	3261·3	1·847	25·330
96·3	82·5	3765·2	1·853	29·340

Tabelle 47.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 33°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	η
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
13·7	3·0	180·0	1·084	0·820
36·1	9·5	239·0	1·260	1·266
54·6	20·0	344·5	1·431	2·073
66·7	27·0	530·0	1·564	3·486
71·9	31·0	703·0	1·606	4·748
76·8	38·0	903·0	1·680	6·379
81·1	44·0	1151·5	1·729	8·370
84·1	49·0	1223·5	1·759	9·050
87·7	54·0	1214·5	1·782	9·101
89·9	62·0	1164·0	1·802	8·823
93·5	72·5	1102·7	1·821	8·444
96·3	82·5	1162·5	1·827	8·932

Tabelle 48.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 63·5°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	$\eta$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
13·7	3·0	141·0	1·066	0·647
36·1	9·5	176·5	1·239	0·920
54·6	20·0	238·5	1·411	1·415
66·7	27·0	313·3	1·536	2·024
71·9	31·0	379·4	1·578	2·518
76·8	38·0	444·3	1·652	3·087
81·1	44·0	510·0	1·701	3·648
84·1	49·0	542·6	1·729	3·945
87·7	54·0	544·5	1·761	4·033
89·9	62·0	539·8	1·780	4·076
93·5	72·5	532·6	1·796	4·023
96·3	82·5	545·3	1·802	4·132

Tabelle 49.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 98·5°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	$\eta$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
13·7	3·0	117·4	1·045	0·516
36·1	9·5	144·0	1·217	0·737
54·6	20·0	183·0	1·387	1·064
66·7	27·0	227·0	1·505	1·437
71·9	31·0	254·0	1·548	1·654
76·8	38·0	275·1	1·621	1·875
81·1	44·0	295·1	1·670	2·072
84·1	49·0	307·0	1·694	2·187
87·7	54·0	311·3	1·722	2·254
89·9	62·0	307·6	1·748	2·261
93·5	72·5	312·1	1·768	2·320
96·3	82·5	312·6	1·773	2·331

Tabelle 50.

Innere Reibung Schwefelsäure+Wasser bei 128·0°

(H<sub>2</sub>O bei 0° = 1).

Gew. %	Mol. %	Ausflußzeit in Sekunden	Spezifische Gewichte	$\eta$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
66·7	27·0	200·0	1·465	1·232
76·8	38·0	211·3	1·581	1·405
84·1	49·0	220·4	1·649	1·525
87·7	54·0	226·7	1·677	1·598
89·9	62·0	230·4	1·706	1·653
93·5	72·5	236·6	1·731	1·722
96·3	82·5	245·5	1·738	1·794

Bei 0° existiert also nach oben gemachten Erfahrungen das Hydrat zu merklichem Betrage.

Bei 33·0° ist das Bild der Kurve ein ganz analoges. Nur ist das Maximum bedeutend abgeflacht. Der Zerfall des Hydrats ist im Einklange mit den Volumausdehnungskurven, wie sie im ersten Abschnitte des experimentellen Teiles mitgeteilt wurden, stark fortgeschritten.

Auch bei 63·5° ist das Maximum noch zu erkennen, während bei 98·5° dasselbe nur bei der Darstellung im vergrößerten Maßstabe, und zwar nach der Seite der schwefelsäurereicherer Mischung verschoben, ersichtlich wird.

Bei 128° endlich nähert sich die Kurve der inneren Reibung dermaßen dem additiven Verhalten, daß wir, gestützt auf unsere Erfahrung bei Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin, wo aus

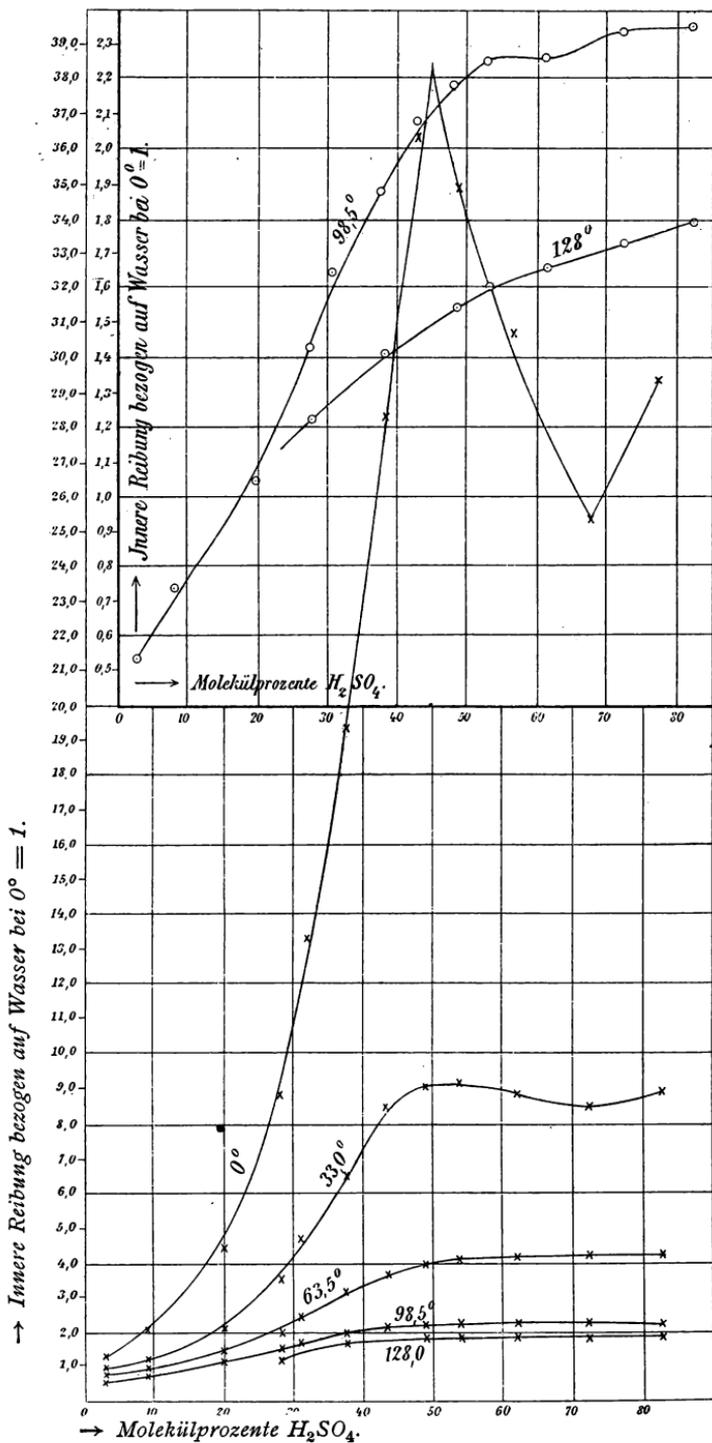


Fig. 12.

diesem Verhalten im Einklange mit der Messung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie auf vollständigen Zerfall der betreffenden Verbindungen geschlossen werden konnte, uns zur Annahme berechtigt glauben, daß bei dieser Temperatur das Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zum allergrößten Teil in seine Einzelkomponenten gespalten ist.

---