©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen

Max Margules.

(Mit 7 Textfiguren.)

Die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Dampfes flüssiger Gemische sind nicht sehr zahlreich.[1] Konowalow hat bewiesen, dass der Dampf relativ reicher ist an dem Stoff, mit dessen Zunahme in der Flüssigkeit der Druck bei constanter Temperatur steigt. Planck hat für sehr verdünnte Lösungen eine Formel angegeben, aus dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und der Mischung den Antheil der Substanzen im Dampfe zu berechnen. Sie setzt voraus, dass man auf den Dampf die Gesetze idealer Gase anwenden darf und dass van t'Hoff's Regel der Druckerniedrigung in der einfachsten Form gilt. Nernst hat Fälle untersucht, in denen die gelöste Substanz als Flüssigkeit und als Gas dissociirt; auch diese Arbeit bezieht sich nur auf verdünnte Mischungen. Die Formeln wurden durch Versuche von Winkelmann, Nernst und Gerber geprüft.

---

[1] Konowalow, Wiedemann's Ann., 14, 1881. Planck, Ostwald's Zeitschr., 2, 1888. Winkelmann, Wied. Ann., 39, 1890. Van der Waals Archives Néerlandaises 24, 1889. Nernst, Göttinger Nachrichten, 1891. Gerber, Wied. Beiblätter, 1894.

Eine in den »Travaux et Mém. des Facultés de Lille« veröffentlichte Arbeit von Duhem kenne ich nur aus der kurzen Anzeige in Wied. Beibl. 1894.

In Betreff der in den letzten Abschnitten dieser Mittheilung behandelten Gegenstände vergleiche man die bezüglichen Stellen in Gibbs' Abhandlung über das Gleichgewicht heterogener Stoffe und mehrere Arbeiten von Blümcke in Ostwald's Zeitschr., 6—11.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Van der Waals hat in der »Théorie moleculaire d'une substance composée de deux matières différentes« den Gegenstand aus einem sehr umfassenden Gesichtspunkte betrachtet. Seine Untersuchung gibt ein schönes Bild der Vorgänge in den Mischungen, besonders in der Nähe der kritischen Zustände. Sie gab Anlass zu Kuenen's interessanten Arbeiten über Mischungen von Kohlensäure und Methylchlorid, von Äthan und Stickoxydul, und zur Entdeckung der retrograden Condensation.

Die Voraussetzungen, dass der flüssige und gasförmige Zustand einer reinen Substanz durch eine Gleichung mit wenigen Constanten darstellbar ist, dass eine ähnliche Gleichung für die Mischung gilt, dass zwischen den Constanten des Gemisches und denjenigen der Componenten einfache Beziehungen bestehen, sind für van der Waals' Theorie wesentlich nothwendig.

Bei Wasser und Alkohol in gewöhnlicher Temperatur treffen jene Annahmen sicher nicht zu. Selbst wenn man ganz ausreichende Zustandsgleichungen fände, wäre es noch sehr schwierig, die Zusammensetzung der Dämpfe eines Gemisches auf diesem Wege zu berechnen.

Es gibt eine grosse Classe von Mischungen, deren Dampf sich in gewöhnlichen Temperaturen bis zur Sättigung nahezu wie ein Gemisch idealer Gase verhält. Für solche Fälle habe ich eine brauchbare Theorie der Destillation zu entwickeln versucht.

Zunächst sind die Überlegungen, mittels deren Kirchhoff die Mischungen einer verdampfenden und einer dampflosen Substanz behandelt hat, auf die Mischung zweier flüchtiger Körper auszudehnen. Man kommt zu einer Formel, welche gestattet, die Zusammensetzung des Dampfes zu berechnen, wenn man die Mischungswärme, den Dampfdruck der reinen Substanzen und des Gemisches, überdies noch das Temperaturgefälle der Druckwerthe kennt. Das letztere lässt sich aus den vorhandenen Messungen an Gemischen nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen. Desshalb ist die erwähnte Formel vorläufig nicht verwendbar. Ähnlich verhält es sich bekanntlich mit der Kirchhoff'schen für Salzlösungen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein anderer Weg geht aus von den Ausdrücken für die freie Energie des Gemisches, welche Nernst angegeben hat. Schon aus den verschiedenen Formen derselben Grösse lässt sich eine Beziehung zwischen den Partialdruckwerthen ableiten. Zu derselben Differentialgleichung kommt man durch Ausführung des Postulates, dass die freie Energie des Systems Flüssigkeit und gesättigter Dampf kleiner sei, als diejenige einer anderen Massenvertheilung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase in demselben Raume. Die Gleichung schliesst auch den Satz von Konowalow ein. Mittels derselben sind die Zusammensetzungen der Dämpfe von Äthylalkohol—Wasser und Methylalkohol—Wasser für alle Mischungsverhältnisse der Flüssigkeiten aus Konowalow's Dampfdruckcurven berechnet worden.

Daran schliessen sich noch Ausführungen über die Gestalt der Partialdruckcurven für Flüssigkeitspaare von beschränkter Mischbarkeit, über gesättigte und übersättigte Mischungen.

---

1. Bezeichnungen und Voraussetzung.

Die Massen der in einem Gefäss vom Volumen v enthaltenen Stoffe 1, 2 seien M_1+m_1, M_2+m_2 Gramm. M bezieht sich auf den flüssigen, m auf den gasförmigen Antheil jedes Stoffes. v_d das Volumen des Dampfraumes, v_f jenes der Flüssigkeit. Die Temperatur hat in allen Theilen der Masse den gleichen Werth. T absolute Temperatur, t Temperatur vom gebräuchlichen Nullpunkt in der Centigrad-Scale gezählt.

Q ist die bei Mischung von M_1 und M_2 in constanter Temperatur zuzuführende Wärmemenge.

P_1, P_2 Dampfdruckwerthe der reinen Substanzen bei T.

Π Dampfdruck des Gemisches; p_1, p_2 Partialdruck der Bestandtheile.

Es wird angenommen, die Dämpfe verhalten sich bis zur Sättigung wie ideale Gase, befolgen die nach Mariotte, Gay-Lussac, Dalton, Joule, Avogadro benannten Gasgesetze.

R_1, R_2 sind Constante in den Zustandsgleichungen der Dämpfe

$$m_1R_1T = p_1v_d, \qquad m_2R_2T = p_2v_d.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

μ_1, μ_2 sind Zahlen, welche angeben, wie viel Gramm des Dampfes der Substanz 1, beziehungsweise 2 den gleichen Raum einnehmen, wie 2 g Wasserstoff bei demselben Druck und derselben Temperatur. Die Massen

$$N_1 = \frac{M_1}{\mu_1} \qquad N_2 = \frac{M_2}{\mu_2}, \qquad n_1 = \frac{m_1}{\mu_1}, \qquad n_2 = \frac{m_2}{\mu_2}$$

werden als Gramm-Moleküle der Flüssigkeiten, beziehungsweise der Dämpfe bezeichnet.

Man hat ferner

$$\mu_1 R_1 = \mu_2 R_2 = K.$$

Mit diesen Zeichen sind die Zustandsgleichungen der Dämpfe

$$n_1 KT = p_1 v_d, \qquad n_2 KT = p_2 v_d.$$

Π, p_1, p_2 sind Functionen der Temperatur und der Zusammensetzung des flüssigen Gemisches. Die letztere wird bestimmt durch die Variable

$$z = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad \text{oder} \quad = \frac{N_1}{N_1 + N_2}.$$

Die hier angeführten Zeichen beziehen sich auf die im folgenden oft und an verschiedenen Stellen gebrauchten Grössen. Andere, nur gelegentlich verwendete Bezeichnungen sind an den betreffenden Orten angeführt.

2. Verdampfungsgleichung.

Die erste Beziehnung zwischen p_1 und p_2 liefert das Dalton'sche Gesetz

$$p_1 + p_2 = \Pi, \tag{I}$$

die andere der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, durch die Gleichung

$$\frac{\partial U}{\partial v} = T\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \Pi \tag{II}$$

worin U die innere Energie des Systems Flüssigkeit—Dampf bezeichnet. Hier sind v, T als unabhängige Veränderliche anzusehen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Sind ferner

$$E_1, E_2$$

die innere Energie der Masseneinheit der reinen Flüssigkeiten 1, 2,

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2$$

die innere Energie der Masseneinheit der Dämpfe 1, 2, so hat man

$$U = m_1\varepsilon_1 + m_2\varepsilon_2 + M_1E_1 + M_2E_2 + Q$$

und da die Summe der flüssigen und gasförmigen Masse jeder Substanz constant angenommen ist,

$$\frac{\partial U}{\partial v} = \left(\varepsilon_1 - E_1 - \frac{\partial Q}{\partial M_1}\right)\frac{\partial m_1}{\partial v} + \left(\varepsilon_2 - E_2 - \frac{\partial Q}{\partial M_2}\right)\frac{\partial m_2}{\partial v}.$$

Die Menge der Flüssigkeit wählt man so gross, dass sich ihre Zusammensetzung z mit v sehr wenig ändert. Je grösser die Flüssigkeitsmasse, desto geringer die Änderung des z bei gleicher Zunahme des Volumens. Mit ungeändertem z und T hat der neu aufsteigende Dampf die gleiche Zusammensetzung wie der schon vorhandene. Aus der Zustandsgleichung folgt

$$\frac{\partial m_1}{\partial v} = \frac{p_1}{R_1T}\frac{\partial v_d}{\partial v} + \frac{v_d}{R_1T}\frac{\partial p_1}{\partial v} = \frac{p_1}{R_1T}\left(1 - \frac{\partial v_f}{\partial v}\right) + \frac{v_d}{R_1T}\frac{\partial p_1}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial v}$$

Das specifische Volumen der Flüssigkeit ist klein gegenüber demjenigen des Dampfes; man vernachlässigt $\partial v_f/\partial v$ gegen 1 und setzt der oben angeführten Annahme gemäss $\partial z/\partial v$ gleich Null, hat dann

$$\frac{\partial m_1}{\partial v} = \frac{p_1}{R_1T} = \frac{m_1}{v_d} \qquad \frac{\partial m_2}{\partial v} = \frac{p_2}{R_2T} = \frac{m_2}{v_d}.$$

II soll nun als Function von z und T (nicht, wie in Gleichung II als Function von v, T) betrachtet werden. Bei Anwendung der bekannten Clausius'schen Bezeichnung ist

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_z + \left(\frac{\partial \Pi}{\partial z}\right)_T\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v$$

und es gilt wieder, dass, je grösser die flüssige Masse, desto kleiner $(\partial z/\partial T)_v$, demnach für die vorausgesetzte sehr grosse Masse

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_z$$

Für die Folge sollen

$$z \text{ und } T$$

als die unabhängigen Veränderlichen gelten; wir können dann die Indices bei den Differentialquotienten weglassen und erhalten statt der Gleichung II)

$$\left(\varepsilon_1 - E_1 - \frac{\partial Q}{\partial M_1}\right)\frac{p_1}{R_1 T} + \left(\varepsilon_2 - E_2 - \frac{\partial Q}{\partial M_2}\right)\frac{p_2}{R_2 T} = T\frac{\partial \Pi}{\partial T} - \Pi.$$

Alle hier vorkommenden Grössen, auch die Differentialquotienten von Q (analog den Verdünnungswärmen) sind nur Functionen von z und T, von der Masse der Flüssigkeit unabhängig. Verbindet man die letzte Gleichung mit I), so folgt IIa)

$$\left(\varepsilon_1 - E_1 + R_1 T - \frac{\partial Q}{\partial M_1}\right)\frac{p_1}{R_1 T} + \left(\varepsilon_2 - E_2 + R_2 T - \frac{\partial Q}{\partial M_2}\right)\frac{p_2}{R_2 T} = T\frac{\partial \Pi}{\partial T}.$$

3. Verdampfungswärme der Flüssigkeiten aus der Mischung.

$\varepsilon_1 - E_1$ ist die innere Verdampfungswärme der Masseneinheit der reinen Substanz 1. Da $P_1 V_1 = R_1 T$, wenn V_1 das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bedeutet, die Ausdehnungsarbeit bei der Verdampfung darstellt, so ist die ganze Verdampfungswärme

$$L_1 = \varepsilon_1 - E_1 + R_1 T = R_1 T \frac{T}{P_1}\frac{dP_1}{dT}.$$

Man kann sich vorstellen, dass die Flüssigkeit 1 aus der Mischung allein verdampft. Bringt man in den Dampfraum einen Körper, welcher den Dampf 1 absorbirt, auf 2 aber nicht einwirkt, so mag die Menge dm_1 des ersten langsam entzogen und durch die Verflüchtigung einer gleichen Masse dM_1 aus der Flüssigkeit ersetzt werden. Die Wärmemenge, welche für den letzten Theil des Processes bei constanter Temperatur zuzuführen ist, beträgt $A_1 dM_1$, wenn wir setzen

$$A_1 = L_1 - \frac{\partial Q}{\partial M_1}$$

die Verdampfungswärme für 1 g der Flüssigkeit 1 aus der Mischung.

Führt man durch die Gleichungen

$$B_1 = \mu_1 A_1 = \frac{K}{R_1}\left(\varepsilon_1 - E_1 + R_1 T - \frac{\partial Q}{\partial M_1}\right)$$

$$B_2 = \mu_2 A_2 = \frac{K}{R_2}\left(\varepsilon_2 - E_2 + R_2 T - \frac{\partial Q}{\partial M_2}\right)$$

die Verdampfungswärmen für je ein Gramm-Molekül der Flüssigkeiten 1 und 2 aus der Mischung ein und setzt

$$B = KT\frac{T}{\Pi}\frac{\partial \Pi}{\partial T},$$

so hat man statt der Gleichung IIa)

$$B_1 p_1 + B_2 p_2 = B\Pi. \qquad \text{II}b)$$

B ist die Verdampfungswärme jener Masse aus der Mischung, deren Dampf das gleiche Volumen hat, wie das Gramm-Molekül eines Gases beim Druck Π und bei der Temperatur T, gleich wie

$$\mu_1 L_1 = KT\frac{T}{P_1}\frac{dP_1}{dT}$$

die Verdampfungswärme für ein Gramm-Molekül der reinen Flüssigkeit 1 ist.

Man kann die Gleichung IIb) auch so schreiben:

$$n_1 B_1 + n_2 B_2 = (n_1 + n_2) B;$$

sie drückt den selbstverständlichen Satz aus, dass die Wärmemenge, welche man der Mischung zuführen muss, um $n_1 + n_2$ Gramm-Moleküle zu verdampfen, gleich ist der Summe der Wärmemengen, welche nothwendig wären, um (bei merklich ungeänderter Zusammensetzung) n_1 Gramm-Moleküle der Substanz 1 und n_2 der Substanz 2 einzeln aus der Mischung verdampfen zu lassen.

4. Partialdruck und Massenverhältniss im Dampfgemisch.

Aus den Gleichungen I) und IIb) erhält man

$$\frac{p_1}{\Pi} = \frac{B - B_2}{B_1 - B_2}, \qquad \frac{p_2}{\Pi} = \frac{B_1 - B}{B_1 - B_2}. \qquad \text{III)}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Verhältniss der Mengen beider Stoffe im gesättigten Dampf des Gemisches ist

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}\frac{p_1}{p_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}\frac{B-B_2}{B_1-B}. \qquad \text{III}\,a)$$

Der leichteren Übersicht wegen stellen wir die Werthe der auf der rechten Seite der Gleichungen vorkommenden Symbole zusammen und schreiben die Formeln so, dass alle Glieder reine Zahlen sind.

$$\frac{B}{KT} = \frac{\partial \log \Pi}{\partial \log T}, \qquad \frac{B_1}{KT} = \frac{d \log P_1}{d \log T} - \frac{1}{R_1 T}\frac{\partial Q}{\partial M_1},$$

$$\frac{B_2}{KT} = \frac{d \log P_2}{d \log T} - \frac{1}{R_2 T}\frac{\partial Q}{\partial M_2}.$$

Um die Zusammensetzung des Dampfes zu bestimmen, müsste man kennen: Den Druck des gesättigten Dampfgemisches und sein Temperaturgefälle, den Dampfdruck der reinen Substanzen und das bezügliche Temperaturgefälle, endlich die Mischungswärme und ihr Gefälle nach z.

[Es empfiehlt sich, die Formeln III) mit denjenigen zu vergleichen, welche man findet, wenn man den kürzesten Weg einschlägt, um die Zusammensetzung des Dampfes unabhängig von chemischer Analyse zu berechnen. Misst man Temperatur, Druck, Volumen und Masse des Dampfgemisches und bestimmt daraus eine Grösse μ so, dass

$$(m_1+m_2)KT = \mu \Pi v_d,$$

dann hat μ für das Dampfgemisch eine ähnliche Bedeutung, wie $\mu_1\,\mu_2$ für die reinen Substanzen. Man kommt zu den Gleichungen

$$\frac{p_1}{\Pi} = \frac{\mu-\mu_2}{\mu_1-\mu_2}, \qquad \frac{p_2}{\Pi} = \frac{\mu_1-\mu}{\mu_1-\mu_2}\Big].$$

Wenn ein Bestandtheil des Gemisches keinen Dampf aussendet, $p_2 = 0$, geben die Gleichungen III) den Kirchhoff'schen Ausdruck der Verdünnungswärme mittels der Beziehung

$$B = B_1.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wenn $Q = 0$ für jedes Mischungsverhältniss, so sind die Gleichungen III) durch die Annahmen $p_1 = P_1$ und $p_2 = P_2$ identisch erfüllt. Diese entsprechen erfahrungsgemäss dem Fall, dass die Flüssigkeiten nicht mischbar, aber beide mit dem Dampfraum in Berührung sind.

Mischen sich die Flüssigkeiten nur in begrenzten Mengenverhältnissen, so entstehen für die dazwischenliegenden z zwei Schichten von constanter Zusammensetzung. Der Dampf beider Schichten muss gleichen Druck und gleiche Partialdrucke haben; anderenfalls würde, wenn die Schichten miteinander und mit dem Dampfraum in Berührung sind, das Gleichgewicht durch Destillation gestört. Demnach ist auch B für beide Schichten gleich, ebenso B_1 und B_2. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit aus einer Schicht ist ebenso gross wie für die andere Schicht.

5. Änderung der Zusammensetzung des Dampfes mit der Temperatur.

Die Grösse B_1 hat dieselbe Beziehung zum Partialdruck p_1, wie die Verdampfungswärme eines Gramm-Moleküls der reinen Substanz $\mu_1 L_1$ zum Druck P_1. Demnach

$$\frac{B_1}{KT} = \frac{\partial \log p_1}{\partial \log T}, \qquad \frac{B_2}{KT} = \frac{\partial \log p_2}{\partial \log T}$$

Diese Ausdrücke wären zur Berechnung des Mischungsverhältnisses im Dampfe nicht geeignet, weil mit ihnen II*b*) identisch aus I) hervorgeht. Man kann sie benützen, um die folgenden Gleichungen aufzustellen:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{p_1}{p_2}\,\frac{B_1 - B_2}{KT^2}, \qquad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{m_1}{m_2}\right) = \frac{m_1}{m_2}\,\frac{B_1 - B_2}{KT^2}. \qquad \text{IV)}$$

Das Verhältniss m_1/m_2 wächst oder nimmt ab mit steigender Temperatur, je nachdem B_1 grösser oder kleiner ist als B_2.

Im folgenden sind in Fig. 1 die B_1 und B_2 für das Gemisch Alkohol$_{(1)}$—Wasser$_{(2)}$ für $T = 303°$ als Functionen von z durch Curven dargestellt. Von $z = 0$ bis zu $z = 0 \cdot 23$ beiläufig ist $B_1 > B_2$, der Dampf alkoholarmer Gemische nimmt mit steigender Temperatur an Alkoholgehalt zu, bei grösseren z ist $B_1 < B_2$,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Dampf wird mit wachsendem T wasserreicher. In den Gemischen Alkohol$_{(1)}$—Schwefelkohlenstoff$_{(2)}$ ist überall $B_1 > B_2$, der Alkoholgehalt des Dampfes wächst bei allen Mischungsverhältnissen mit der Temperatur.

Aus den Gleichungen

$$\frac{\partial \log p_1}{\partial T} = \frac{d \log P_1}{dT} - \frac{1}{R_1 T^2} \frac{\partial Q}{\partial M_1},$$

$$\frac{\partial \log p_2}{\partial T} = \frac{d \log P_2}{dT} - \frac{1}{R_2 T^2} \frac{\partial Q}{\partial M_2},$$

leitet man ab, dass der Partialdruck p_1 mit der Temperatur rascher, beziehungsweise langsamer wächst, als der Druck P_1 des reinen gesättigten Dampfes, wenn durch Hinzufügung einer kleinen Menge der Substanz 1 zur flüssigen Mischung bei constantem T Wärme entwickelt, beziehungsweise absorbirt wird. Man hat nämlich

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p_1}{P_1}\right) = -\frac{p_1}{P_1} \frac{1}{R_1 T^2} \frac{\partial Q}{\partial M_1}$$

Dieselben Gleichungen lassen sich folgenderweise integriren und zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses im Dampfe verwenden. Nennt man $p_1^{(0)}$ $P_2^{(0)}$ die Werthe von p_1. P_2 für die Temperatur T_0, und setzt

$$p_1^{(0)} = P_1^{(0)} f_1(z), \qquad p_2^{(0)} = P_2^{(0)} f_2(z),$$

so ist für eine andere Temperatur T

$$p_1 = P_1 f_1(z) . e^{-\int \frac{\partial Q}{\partial M_1} \frac{dT}{R_1 T^2}} = G_1 f_1(z)$$

$$p_2 = P_2 f_2(z) . e^{-\int \frac{\partial Q}{\partial M_2} \cdot \frac{dT}{R_2 T^2}} = G_2 f_2(z),$$

wobei die Integralgrenzen T_0 und T sind. G_1 und G_2 kennt man, wenn die Mischungswärme als Function von z und T, überdies die Dampfdruckwerthe der reinen Substanzen für T gegeben sind. Dann lassen sich aus dem Dampfdruck des Gemisches $\Pi^{(0)}$ für T_0 und Π für T mittels der Gleichungen

$$\Pi^{(0)} = P_1^{(0)} f_1(z) + P_2^{(0)} f_2(z), \qquad \Pi = G_1 f_1(z) + G_2 f_2(z)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Werthe von f_1 und f_2, also auch die $p_1 p_2$ für beide Temperaturen finden. Die so erhaltenen Ausdrücke von p_1/Π und p_2/Π gehen in die Gleichungen III) über, wenn T unendlich nahe an T_0 liegt.

Die letzten zwei Gleichungen werden identisch, wenn p_1/p_2 in beiden Temperaturen gleich ist; dann sind sie auch zu dem erwähnten Zwecke nicht verwendbar. In Wirklichkeit ändert sich jenes Verhältniss sehr wenig selbst in grossen Temperaturintervallen. Man braucht desshalb sehr genaue Messungen der als bekannt vorausgesetzten Grössen, um die Gleichungen anwenden zu können.

6. Beziehungen zwischen Mischungswärme und Partialdruck.

Nennt man Φ die Mischungswärme für die Masseneinheit der Flüssigkeit von der Zusammensetzung z, so ist

$$Q = (M_1 + M_2)\Phi$$

und mit Benützung der Gleichungen des letzten Abschnittes

$$\frac{\partial Q}{\partial M_1} = \Phi + (1-z)\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{KT^2}{\mu_1}\frac{\partial}{\partial T}\log\left(\frac{P_1}{p_1}\right)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial M_2} = \Phi - z\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{KT^2}{\mu_2}\frac{\partial}{\partial T}\log\left(\frac{P_2}{p_2}\right).$$

Daraus

$$\Phi = KT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{z}{\mu_1}\log\left(\frac{P_1}{p_1}\right) + \frac{1-z}{\mu_2}\log\left(\frac{P_2}{p_2}\right)\right)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = KT^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\mu_1}\log\left(\frac{P_1}{p_1}\right) - \frac{1}{\mu_2}\log\left(\frac{P_2}{p_2}\right)\right)$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{z}{\mu_1}\frac{\partial \log p_1}{\partial z} + \frac{1-z}{\mu_2}\frac{\partial \log p_2}{\partial z}\right).$$

Den Ausdruck der Mischungswärme, welchen die erste dieser Gleichungen enthält, hat auf anderem Wege Nernst gefunden (Theor. Chemie, S. 104). Die letzte Gleichung kann man, wenn die Variable ζ statt z eingeführt wird, so schreiben

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\zeta\frac{\partial \log p_1}{\partial \zeta} + (1-\zeta)\frac{\partial \log p_2}{\partial \zeta}\right) = 0.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

7. Die Verdampfungswärmen der Bestandtheile aus den Mischungen Alkohol—Wasser, Methylalkohol—Wasser, Alkohol—Schwefelkohlenstoff.

Die Dichte des Wasserstoffes bei $t = 0°$ und einer Atmosphäre Druck gleich $10^{-5}.8 \cdot 9551\, g.cm^{-3}$ gesetzt und die Gramm-Calorie zu $10^7.4 \cdot 1675\, g.cm^2.\sec^{-2}$ angenommen, hat man

$$K = 2.\frac{271 \cdot 5}{273}\,\frac{\text{Gramm-Cal.}}{g.1°}.$$

Die folgende Tabelle enthält für einige Flüssigkeitspaare: Die Werthe von $d \log P/d \log T$ aus den Dampfdruckformeln von Regnault berechnet, die Constanten a der Formel

$$\Phi = a_1 \sin \pi z + \ldots + a_5 \sin 5\pi z \text{ [Gramm-Calorien pro Gramm]}$$

abgeleitet aus den Messungen von Winkelmann (für Methylalkohol—Wasser aus denen von Dupré),[1] ferner die μ_1, μ_2, endlich die aus diesen Daten berechneten $B_1/(KT)$ und $B_2/(KT)$ für 11 Werthe von z.

Die Φ aus den Formeln stimmen mit den beobachteten bis auf wenige Hundertel der gewählten Maasseinheit überein, nur bei Methylalkohol—Wasser kommen grössere Unterschiede vor; vielleicht weil hier fünf Glieder der Formel noch nicht ausreichen, wahrscheinlich aber wegen der Verschiedenheit der Temperaturen, bei denen Dupré gemessen hat (16° bis 20°).

In jeder Combination ist die an erster Stelle genannte Flüssigkeit als die oben mit 1 bezeichnete Substanz anzusehen.

Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit aus der Mischung als Function der Zusammensetzung hat an sich einiges Interesse, auch ohne Rücksicht auf die Anwendung, welche man davon machen will.

Winkelmann, Poggendorff's Annalen 150. Dupré, Pogg. Annalen 148 (1873).

	Alkohol—Wasser				Methyl-alkohol—Wasser		Alkohol—Schwefel-kohlenstoff	
t	0°		30°		18°		0°	
$\frac{d \log P_1}{d \log T}$	18·098		16·668		16·163		18·098	
$\frac{d \log P_2}{d \log T}$	19·520		17·395		18·232		12·477	
a_1	—10·184		— 6·080		— 9·471		2·318	
a_2	— 3·685		— 2·584		— 1·229		0·151	
a_3	— 1·124		— 0·774		— 0·535		0·127	
a_4	— 0·184		— 0·188		— 0·254		0·040	
a_5	— 0·012		— 0·088		+ 0·027		0·006	
	46		46		32		46	
μ_2	18		18		18		76	
z	$\frac{B_1}{KT}$	$\frac{B_2}{KT}$	$\frac{B_1}{KT}$	$\frac{B_2}{KT}$	$\frac{B_1}{KT}$	$\frac{B_2}{KT}$	$\frac{B_1}{KT}$	$\frac{B_2}{KT}$
0·0	23·88	19·52	20·21	17·40	18·67	18·23	17·25	12·48
·1	22·92	19·55	19·49	17·42	17·84	17·98	17·37	12·46
·2	20·88	19·69	18·10	17 51	16·76	17·86	17·60	12·40
·3	19·10	19·92	17·09	17·64	15·98	17·89	17·78	12·30
·4	18·19	20·10	16·67	17·73	15·64	17·95	17·88	12·22
	17·98	20·17	16 55	17·76	15·57	18·01	17 93	12·14
·6	18·03	20·14	16·55	17·76	15·49	18·16	17 99	12·02
·7	18·09	20·10	16·62	17·71	15·49	18 40	18·04	11·85
·8	18·10	20·09	16·67	17·66	15·63	18·68	18·09	11·69
·9	18·10	20·09	16·67	17·65	15·90	18·83	18·10	11·53
1·0	18·10	20·09	16·67	17·67	16·16	18·96	18 10	11·48

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Verdampfungswärme des Alkohols aus einer sehr verdünnten Lösung in Wasser ist bei 30° fast um ein Viertel, bei 0° um mehr als ein Viertel grösser, als diejenige des reinen Alkohols. Die entsprechenden Unterschiede für Wasser sind weitaus kleiner; das hängt unmittelbar mit den Wärmemengen zusammen, welche durch Zusatz kleiner Massen der reinen Flüssigkeiten zur Mischung entwickelt werden. Die Figuren 1 und 2, welche für zwei Fälle die B_1 und B_2 darstellen,

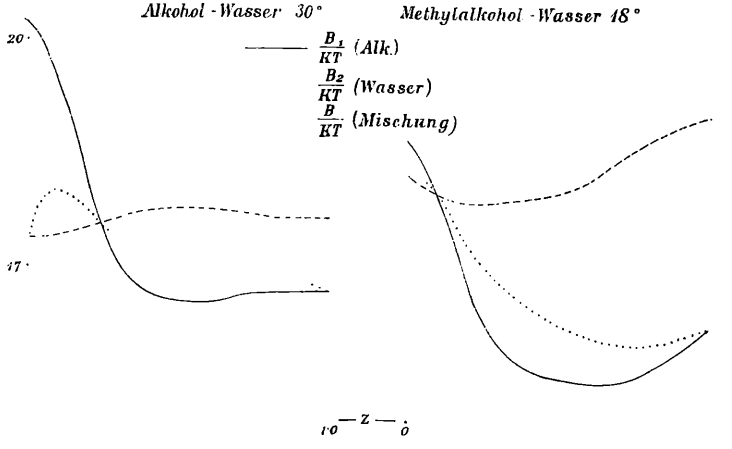

Fig. 1. Fig.

geben zugleich eine Vorstellung vom Gang dieser Wärmemengen.

Die eingezeichnete Curve B (Verdampfungswärme für ein Gramm-Molekül des Gemisches) ist vorläufig als eine willkürlich gezogene anzusehen; man kennt nur ihre Endpunkte und weiss, dass sie überall zwischen den Curven B_1, B_2 liegt, also auch durch den Schnittpunkt beider hindurchgeht, wenn es einen solchen gibt.

Der Versuch, aus Konowalow's Beobachtungsreihen hinreichend genaue Werthe von $\partial \log \Pi / \partial T$ für einige Mischungsverhältnisse abzuleiten, ist nicht gelungen. Unmittelbar auf diesen Zweck gerichtete Messungen würden vermuthlich die Anwendung der Gleichungen (III) zur Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes gestatten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

8. Verdünnte Lösungen flüchtiger Körper.

(Formel von Planck.)

Für die Erniedrigung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit durch Auflösung einer geringen Menge nicht flüchtiger Substanz in derselben hat Raoult ein empirisches Gesetz angegeben; das gleiche hat van t'Hoff in seinen fruchtbaren Untersuchungen über den osmotischen Druck gefunden.

Angenommen, das Gesetz gelte ebenso für die Lösung einer flüchtigen Substanz, wenn nur statt des Dampfdruckes der Partialdruck des Lösungsmittels gesetzt wird, so ist dasselbe in den oben angegebenen Zeichen zu schreiben

$$\frac{P_2 - p_2}{P_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \zeta,$$

wobei N_1 sehr klein im Vergleich mit N_2 sein soll.

Durch die Arbeiten von Arrhenius ist bekannt, dass dieser Satz nur mit Einschränkungen gilt, wenn man die Zahl der Gramm-Moleküle so definirt, wie es oben geschehen ist. Wir wollen ihn demgemäss nur dort anwenden, wo man annehmen darf, dass die gelöste Substanz weder dissociirt noch polymerisirt ist. Man hat

$$p_2 = P_2(1-\zeta), \qquad p_1 = \Pi - p_2$$

$$\frac{p_1}{\Pi} = \frac{\Pi - P_2}{\Pi} + \frac{P_2}{\Pi}\zeta.$$

Im Grenzfall unendlicher Verdünnung ist Π nur sehr wenig von P_2 verschieden. Mit Vernachlässigung unendlich kleiner Zahlen höheren Grades erhält man die Formel von Planck

$$\frac{p_1}{\Pi} - \zeta = \frac{\Pi - P_2}{\Pi} \quad (\mathrm{Lim}\,\zeta = 0).$$

Das erste Glied auf der linken Seite bezeichnet Planck als die molekulare Concentration des Dampfes, das zweite als diejenige der Flüssigkeit. Diese Gleichung gestattet p_1 zu berechnen aus ζ, P_2, Π.

Handelt es sich um eine verdünnte Lösung von 2 in 1, so sind nur die Indices zu vertauschen und $1-\zeta$ an Stelle von ζ zu schreiben

$$p_1 = P_1\zeta \qquad (\mathrm{Lim}\,\zeta = 1).$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dem van t'Hoff-Raoult'schen Gesetz zufolge ist für ζ nahe 1 das Verhältniss p_1/P_1, für ζ nahe 0 das Verhältniss p_2/P_2 nur von der Concentration abhängig, von der Temperatur unabhängig. Damit stimmen auch die Gleichungen des 5. Abschnittes überein; bei $z = 1$ und in der Nähe dieses Werthes ist $\partial Q/\partial M_1 = 0$, $G_1 = P_1$, folglich

$$\frac{p_1^0}{P_1^0} = \frac{p_1}{P_1} = f_1(z)$$

und ähnlich bei $z = 0$ $G_2 = P_2$. Aber das genannte Gesetz sagt auch, dass jene Verhältnisse für eine grosse Classe von Flüssigkeiten die gleichen Werthe haben, und es gibt $f_1(z) = \zeta$, $f_2(z) = 1 - \zeta$ an. Darüber können die vorher abgeleiteten Gleichungen nichts enthalten, da sie ebensowohl für Elektrolyte wie für Nichtleiter gelten.

9. Freie Energie des Flüssigkeitsgemisches und des Dampfgemisches.

Lässt man bei constantem T die Menge dM_1 der ersten Flüssigkeit aus der Mischung verdampfen, so ist dabei vom System die äussere Arbeit $dM_1 p_1 v_1 = dM_1 R_1 T$ zu leisten (Verlust an freier Energie). Wird dieser Dampf abgetrennt und bis zum Druck P_1 comprimirt, so ist dabei Arbeit zuzuführen (Gewinn an freier Energie), deren Betrag

$$-dM_1 \int p dv = dM_1 R_1 T \log\left(\frac{P_1}{p_1}\right)$$

Verflüssigt man noch den Dampf unter dem Druck P_1, so hat man wieder $dM_1 P_1 V_1 = dM_1 R_1 T$ an äusserer Arbeit zuzuführen. Der Gewinn bei der dritten Operation ist ebenso gross, wie der Verlust bei der ersten.

Im Ganzen hat man danach, wenn man die Masse dM_1 oder dN_1 Gramm-Moleküle von der Mischung flüssig abscheidet,

$$dM_1 R_1 T \log\left(\frac{P_1}{p_1}\right) = dN_1 KT \log\left(\frac{P_1}{p_1}\right)$$

als Zuwachs der freien Energie des Systems. Ebenso bei Abtrennung einer kleinen Menge dM_2 der anderen Flüssigkeit

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$dM_2 R_2 T \log\left(\frac{P_2}{p_2}\right) = dN_2 KT \log\left(\frac{P_2}{p_2}\right).$$

Wählt man die abzuscheidenden Theile so, dass die Zusammensetzung ζ, also auch p_1, p_2 constant bleiben,

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{\zeta}{1-\zeta},$$

so wird der ganze Zuwachs an freier Energie bei Trennung von N_1 und N_2

$$KT\left(N_1 \log\frac{P_1}{p_1} + N_2 \log\frac{P_2}{p_2}\right).$$

Dieser Ausdruck gibt also auch den Verlust an, welchen die freie Energie der Flüssigkeiten bei Mischung von N_1 mit N_2 erleidet. Andere Ausdrücke derselben Grösse sind

$$KT\int_0^{N_1} \log\left(\frac{P_1}{p_1}\right) dN_1 \quad \text{bei constantem } N_2,$$

$$KT\int_0^{N_2} \log\left(\frac{P_2}{p_2}\right) dN_2 \quad \text{bei constantem } N_1.$$

Die erste Form hat Nernst angegeben (Theor. Chemie, S. 104) und daraus mittels der Beziehung zwischen der Änderung der freien und der gesammten inneren Energie jenen Ausdruck der Mischungswärme gefunden, welcher oben im 6. Abschnitt angeführt ist.

Nennt man F_1, F_2 die freie Energie eines Gramm-Moleküls der reinen Flüssigkeiten 1, beziehungsweise 2, $\mathfrak{F}$ diejenige der Mischung $N_1 + N_2$, führt man ferner in die oben angegebenen Ausdrücke ζ ein und beachtet, dass

$$\text{bei constantem } N_2. \qquad dN_1 = N_2 \frac{d\zeta}{(1-\zeta)^2};$$

$$\text{bei constantem } N_1. \qquad dN_2 = -N_1 \frac{d\zeta}{\zeta^2},$$

so wird

$$\mathfrak{F} = N_1 F_1 + N_2 F_2 - (N_1 + N_2) KT \left\{\zeta \log\frac{P_1}{p_1} + (1-\zeta) \log\frac{P_2}{p_2}\right\} \quad \text{V)}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$= N_1F_1 + N_2F_2 - (N_1+N_2)KT(1-\zeta)\int_0^\zeta \log\left(\frac{P_1}{p_1}\right)\frac{d\zeta}{(1-\zeta)^2} \qquad \text{V}a)$$

$$= N_1F_1 + N_2F_2 - (N_1+N_2)KT\zeta\int_\zeta^1 \log\left(\frac{P_2}{p_2}\right)\frac{d\zeta}{\zeta^2} \qquad \text{V}b)$$

Bei Benützung der letzten Formen wird vorausgesetzt, dass die Integrale bestimmte endliche Werthe haben, obgleich p_1, beziehungsweise p_2 an einer der Grenzen Null wird.

Aus der Gleichung

$$(1-\zeta)\int_0^\zeta \log\left(\frac{P_1}{p_1}\right)\frac{d\zeta}{(1-\zeta)^2} = \zeta\int_\zeta^1 \log\left(\frac{P_2}{p_2}\right)\frac{d\zeta}{\zeta^2}$$

kann man, indem man beide Seiten durch ζ dividirt, dann differentiirt, die Gleichung zwischen (V) und (Va) ableiten. Wenn man jedoch beide Seiten zweimal nach differentiirt, erhält man eine, im Folgenden noch oft zu benützende Beziehung zwischen p_1 und p_2

$$\zeta\frac{\partial \log p_1}{\partial \zeta} + (1-\zeta)\frac{\partial \log p_2}{\partial \zeta} = 0. \qquad \text{VI)}$$

Der Ausdruck auf der linken Seite von VI) ist derselbe, von welchem im 6. Abschnitte gezeigt wurde, dass sein Temperaturgefälle Null, dass er also eine Function von ζ allein ist. Es fand sich aber dort kein Mittel, den Werth der Function zu bestimmen.

Man wird weiterhin mit dem nicht gesättigten Dampf des Gemisches zu rechnen haben. Sind im Dampfraum n_1' Gramm-Moleküle der ersten Substanz, Partialdruck p_1', und n_2' der anderen Substanz, Partialdruck p_2', so hat man für die freie Energie des Dampfgemisches die Summe der freien Energie beider Dämpfe zu setzen

$$n_1'\left(F_1 - KT - KT\log\frac{P_1}{p_1'}\right) + n_2'\left(F_2 - KT - KT\log\frac{P_2}{p_2'}\right).$$

10. Bedingung des stabilen Zustandes.

Der Zustand eines in constanter Temperatur erhaltenen Systems ist unbedingt stabil, wenn die ihm zugehörende freie Energie kleiner ist, als diejenige aller anderen Zustände, welche

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die Massen des Systems bei gleicher Temperatur in dem gleichen Volumen annehmen könnten (Gibbs, v. Helmholtz).

(Als erstes Beispiel für die Anwendung des Princips, zugleich als Einleitung für das folgende, diene das System Flüssigkeit—Dampf einer einfachen Substanz. Die Zahl der Gramm-Moleküle sei C, das Gesammt-Volumen V, der Dampfraum v_d. Nimmt man N Gramm-Moleküle Flüssigkeit, n' Dampf an, nennt w das Volumen eines Gramm-Moleküles Flüssigkeit, so ist

$$N+n' = C, \qquad V = Nw+v_d = (C-n')w+v_d;$$

$n'w$ ist das Volumen der Flüssigkeit, welche aus dem in v_d enthaltenen Dampf entstünde. Vernachlässigt man auch hier das Volumen der Flüssigkeit gegen dasjenige der gleichen Dampfmasse, so kann man statt der Bedingung $V =$ const. die andere $v_d =$ const. setzen. Bei Anwendung ähnlicher Bezeichnungen wie im vorigen Abschnitt ist die freie Energie des Systems

$$\mathfrak{F} = NF+n'F-n'KT\left(1+\log\frac{P}{p'}\right);$$

P der Druck des gesättigten Dampfes, p' derjenige der im Dampfraum enthaltenen n' Gramm-Moleküle. Mittels der Beziehung $p'v_d = n'KT$ hat man

$$\mathfrak{F} = CF-v_d p'\left(1+\log\frac{P}{p'}\right).$$

Das erste Glied auf der rechten Seite ist constant, ebenso im zweiten Glied der Factor v_d. Der kleinste Werth von $\mathfrak{F}$ tritt ein, wenn $p' = P$, bei jener Massenvertheilung, welche den Druck im Dampfraum gleich dem Druck des gesättigten Dampfes macht, also schon der Voraussetzung gemäss stabil ist. In dieser Ableitung ist die freie Energie der Flüssigkeit als unabhängig vom Druck oder die Flüssigkeit als unzusammendrückbar angenommen).

Wir kehren zu dem System zurück, welches sich aus zwei Flüssigkeiten N_1 und N_2 Gramm-Moleküle und den Dämpfen n'_1, n'_2 zusammensetzt, wobei

$$N_1+n'_1 = C_1, \qquad N_2+n'_2 = C_2$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

constant sind und die Zustandsgleichungen

$$n_1' KT = p_1' v_d, \qquad n_2' KT = p_2' v_d$$

bestehen. Die freie Energie des Systems ist

$$\mathfrak{F} = C_1 F_1 + C_2 F_2 - KT\left(N_1 \log \frac{P_1}{p_1} + N_2 \log \frac{P_2}{p_2}\right)$$
$$- KT n_1' \left(1 + \log \frac{P_1}{p_1'}\right) - KT n_2' \left(1 + \log \frac{P_2}{p_2'}\right).$$

Man hat diejenigen Werthe $n_1' n_2'$ zu suchen, welche $\mathfrak{F}$ zu einem Minimum machen bei constantem Volumen des Systems, oder, was hier auf das gleiche hinauskommt, bei constantem Dampfvolumen v_d.

p_1, p_2 sind als bestimmte (wenngleich nicht bekannte) Functionen von der jeweiligen Zusammensetzung des flüssigen Theils, anzusehen.

Zieht man von $\mathfrak{F}$ die Constante

$$C_1 F_1 + C_2 F_2 - KT(C_1 \log P_1 + C_2 \log P_2)$$

ab, dividirt den Rest durch KT, so soll der Ausdruck

$$H = N_1 \log p_1 + N_2 \log p_2 + n_1' (\log p_1' - 1) + n_2' \log (p_2' - 1)$$

ein Minimum werden.

Mit n_1' ändern sich unmittelbar p_1' und N_1, mit n_2' ändern sich p_2' und N_2, mit beiden Variablen ändert sich mittelbar der Werth von ζ, also p_1 und p_2. Man hat

$$\frac{\partial N_1}{\partial n_1'} = -1, \quad N_1 \frac{\partial \zeta}{\partial n_1'} = -\zeta(1-\zeta), \quad N_2 \frac{\partial \zeta}{\partial n_1'} = -(1-\zeta)^2,$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial n_2'} = -1, \quad N_1 \frac{\partial \zeta}{\partial n_2'} = \qquad N_2 \frac{\partial \zeta}{\partial n_2'} = \zeta(1-\zeta),$$

demnach

$$\frac{\partial H}{\partial n_1'} = -(1-\zeta)\left(\zeta \frac{\partial \log p_1}{\partial \zeta} + (1-\zeta) \frac{\partial \log p_2}{\partial \zeta}\right) + \log \frac{p_1'}{p_1},$$

$$\frac{\partial H}{\partial n_2'} = \zeta\left(\frac{\partial \log p_1}{\partial \zeta} + (1-\zeta) \frac{\partial \log p_2}{\partial \zeta}\right) + \log \frac{p_2'}{p_2}.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Beim Minimumwerth von H müssen

$$\frac{\partial H}{\partial n_1'} = 0, \qquad \frac{\partial H}{\partial n_2'} = 0$$

sein. Zuvor wurde die Gleichung VI) abgeleitet. Mit Hilfe derselben ergibt sich, dass $p_1' = p_1$ und $p_2' = p_2$ nothwendige Bedingungen des Minimumwerthes von H, also auch der Stabilität des Systems Flüssigkeit—Dampf sind.

Nach den Annahmen, welche der Ableitung der hier verwendeten Form V) zugrunde liegen, sind p_1, p_2 die Partialdrucke im gesättigten Dampf der Flüssigkeit von der Zusammensetzung ζ, also in einem als stabil vorausgesetzten Zustand. Mit dem vorhin angeführten Satz wäre ein Zirkel geschlossen. Zweckmässig zieht man die Folgerung in umgekehrter Richtung: Da mit $p_1' = p_1$ und $p_2' = p_2$ der Zustand des Systems Flüssigkeit—Dampf stabil ist, so müssen $\partial H/\partial n_1'$ und $\partial H/\partial n_2'$ bei Einsetzung dieser Werthe verschwinden, also findet man auf anderem Wege die Gleichung

$$\frac{\partial \log p_1}{\partial \log \zeta} = \frac{\partial \log p_2}{\partial \log (1-\zeta)}. \qquad \text{VI)}$$

Soll an der Stelle, wo die ersten Differentialquotienten verschwinden, H ein Minimum sein, so gelten daselbst die Ungleichungen

$$\frac{\partial^2 H}{\partial n'^2} > 0, \qquad \frac{\partial^2 H}{\partial n_2'^2} > 0, \qquad \frac{\partial^2 H}{\partial n_1'^2}\,\frac{\partial^2 H}{\partial n_2'^2} - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial n_1' \partial n_2'}\right)^2 > 0$$

Man hat nun, indem man die Gleichung VI) als erfüllt voraussetzt und mit n_1, n_2 die Werthe von n_1', n_2' bezeichnet, welche zu p_1, p_2 gehören, an jener Stelle

$$\frac{\partial^2 H}{\partial n_1'^2} = \frac{1}{n_1} + \frac{1-\zeta}{N_1+N_2}\,\frac{\partial \log p_1}{\partial \zeta},$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial n_2'^2} = \frac{1}{n_2} - \frac{\zeta}{N_1+N_2}\,\frac{\partial \log p_2}{\partial \zeta},$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial n_1' \partial n_2'} = -\frac{\zeta}{N_1+N_2}\,\frac{\partial \log p_1}{\partial \zeta} = \frac{1-\zeta}{N_1+N_2}\,\frac{\partial \log p_2}{\partial \zeta}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In den zwei ersten Gleichungen sind die ersten Glieder auf der rechten Seite wesentlich positiv. Damit die Bedingungen des Minimums unbedingt erfüllt seien, muss man fordern

$$\frac{\partial p_1}{\partial \zeta} > 0, \qquad \frac{\partial p_2}{\partial \zeta} < 0. \qquad \text{VII)}$$

Jede dieser Ungleichungen geht aus der anderen hervor vermöge der Gleichung VI).

(Im Grenzfall

$$\frac{\partial p_1}{\partial \zeta} = 0, \qquad \frac{\partial p_2}{\partial \zeta} = 0$$

sind die Bedingungen des Minimums auch noch erfüllt. Gelten diese Gleichungen für alle ζ, so hat man es mit nicht mischbaren Flüssigkeiten zu thun, gelten sie in einem begrenzten Intervall, so sind die Substanzen in beschränkten Verhältnissen mischbar und bilden in jenem Intervall Schichten constanter Zusammensetzung).

Bei Substanzen, welche sich in allen Verhältnissen mischen, wächst p_1 von 0 bis P_1 und p_2 nimmt von P_2 bis 0 ab, wenn ζ von 0 zu 1 steigt. Die Ungleichungen VII) verlangen, dass nirgends eine Culmination des Partialdrucks stattfinde.

11. Der Satz von Konowalow.

Als Dampfdruckcurve bezeichnen wir im folgenden diejenige, welche den Druck Π des gesättigten Dampfes als Function von ζ bei constanter Temperatur darstellt.

Verbindet man mit der Gleichung VI) die andere

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta} = \frac{\partial p_1}{\partial \zeta} + \frac{\partial p_2}{\partial \zeta}$$

so erhält man

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta} = \frac{\partial p_1}{\partial \zeta}\left(1 - \frac{\zeta}{1-\zeta}\,\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\partial p_1}{\partial \zeta}\left(1 - \frac{N_1}{N_2}\,\frac{n_2}{n_1}\right).$$

Die Forderung VII) muss erfüllt sein, also

$$\text{für } \frac{\partial \Pi}{\partial \zeta} > 0, \quad \frac{n_1}{n_2} > \frac{N_1}{N_2} \quad \text{und für } \frac{\partial \Pi}{\partial \zeta} < 0, \quad \frac{n_1}{n_2} < \frac{N_1}{N_2}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

An jeder Stelle, wo die Dampfdruckcurve mit wachsendem ζ (wachsendem Gehalt der Flüssigkeit an Substanz 1) ansteigt, ist der Dampf relativ reicher an 1, als die Flüssigkeit; wo die Π-Curve mit wachsendem ζ abfällt, ist der Dampf relativ ärmer an 1. Hat die Curve für ein bestimmtes ζ ein Maximum oder Minimum, so ist daselbst die Zusammensetzung des Dampfes gleich derjenigen der Flüssigkeit.

Diesen Satz hat Konowalow aus dem Postulat abgeleitet, dass die Zusammendrückbarkeit eines stabilen Systems positiv sein soll, dass also mit der Abnahme des Volumens eine Erhöhung des Dampfdruckes eintritt.

12. Berechnung der Partialdruck-Curven aus der Druck-Curve des Gemisches. Beispiele: Mischungen von Äthylalkohol—Wasser und Methylalkohol—Wasser.

Ist Π als Function von ζ gegeben, so erhält man aus den Gleichungen VI) und I) eine Differentialgleichung für p_1

$$(\zeta\Pi - p_1)\frac{\partial p_1}{\partial \zeta} + (1-\zeta)p_1\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta} = 0.$$

Eine Lösung derselben $p_1 = \Pi$ ist selbsverständlich, wenn die Substanz 2 keinen Dampf aussendet. Anderenfalls muss man eine Lösung finden, welche für $\zeta = 0$, $p_1 = 0$ und für $\zeta = 1$, $p_1 = \Pi = P_1$ macht. Es ist möglich, beiden Grenzbedingungen zu genügen, obwohl die Gleichung von der ersten Ordnung ist. Beispiel: $\Pi = a + b\zeta$, $p_1 = (a+b)\zeta$. Die Differentialgleichung ist nicht linear, wird sich also nur in wenigen Fällen direct integriren lassen.

Eine andere Methode ist diese: Das Functionenpaar $p_1 p_2$ zu suchen, welches die Gleichung VI) und die Grenzbedingungen erfüllt und zu der gegebenen Π-Curve führt. Die zwei ersten Forderungen sind leicht zu befriedigen. Solche Paare sind beispielsweise

$$p_1 = P_1\zeta^\alpha, \qquad p_2 = P_2(1-\zeta)^\alpha$$

mit positivem α. Für $\alpha = 1$ erhält man ein Π, welches von P_2 zu P_1 geradlinig verläuft; für $\alpha = 2$ eine Π-Curve, die bei $\zeta = P_2/(P_1 + P_2)$ ein Minimum hat.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Π-Curven, deren einige Punkte durch Messungen bestimmt worden sind, scheinen nicht von so einfacher Art zu sein.[1]

Man muss für $p_1\, p_2$ Formen annehmen, welche mehrere Constanten enthalten und diese den Messungen gemäss wählen. Als brauchbar für einige Fälle erweisen sich die Formeln:

$$p_1 = P_1 \zeta^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-\zeta) + \frac{\alpha_2}{2}(1-\zeta)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-\zeta)^3 + \ldots}$$

$$p_2 = P_2 (1-\zeta)^{\beta_0} e^{\beta_1 \zeta + \frac{\beta_2}{2}\zeta^2 + \frac{\beta_3}{3}\zeta^3 + \ldots}$$

Zwischen den Constanten α und β bestehen zufolge der Gleichung VI) die Beziehungen

$$\beta_0 = \alpha_0 - \alpha_1 \qquad \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + .$$
$$\beta_1 = -\alpha_1 \qquad \beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 - .$$

Man hat ferner

$$\frac{\partial p_1}{\partial \zeta} = \frac{p_1}{\zeta} \left\{ \alpha_0 - \alpha_1 \zeta - \alpha_2 \zeta (1-\zeta) - . \right\}$$

---

[1] Als ich diese Arbeit schon abgeschlossen hatte, erhielt ich Kenntniss von einer denselben Gegenstand betreffenden Abhandlung von Lehfeldt (Phil. Mag. Nov. 1895). Darin ist die Gleichung (11) identisch mit der Differentialgleichung (VI) oben, nur in minder übersichtlicher Form geschrieben. Ebenso sind Lehfeldt's Gleichungen (20) dieselben, wie die oben angegebenen einfachen Ausdrücke für p_1 und p_2. Er berechnet damit die Zusammensetzung des Dampfes zweier Flüssigkeitspaare Alkohol-Äther, Schwefelkohlenstoff-Äther aus dem von Wüllner und Regnault gemessenen Gesammtdrucke und findet mit entsprechender Wahl von α (bei ihm r) gute Übereinstimmung, ebenso in Betreff zweier anderen Paare, für welche er selbst die Zusammensetzung des Dampfes ermittelt hat. Doch ist zu bemerken, dass wenn $\alpha < 1$ bei $\zeta = 0$ der Werth von $\partial p_1/\partial \zeta$ und bei $\zeta = 1$ ebenso $-\partial p_2/\partial \zeta$ unendlich gross wird, folglich auch $\partial \Pi/\partial \zeta$ beziehungsweise $-\partial \Pi/\partial \zeta$ an den Grenzen unendlich.

In allen von Lehfeldt berechneten Fällen müsste die relative Erniedrigung des Partialdruckes in den verdünnten Lösungen kleiner als die normale sein und im ganzen Verlauf bezüglich beider Stoffe symmetrisch.

$$\frac{\partial p_2}{\partial \zeta} = \frac{p_2}{1-\zeta}\left\{-\beta_0+\beta_1(1-\zeta)+\beta_2(1-\zeta)\zeta+ \quad \right\}$$

für $\zeta = 0$ $\frac{\partial p_2}{\partial \zeta} = -(\beta_0-\beta_1)P_2$, für $\zeta = 1$ $\frac{\partial p_1}{\partial \zeta} = (\alpha_0-\alpha_1)P_1$.

Wir wollen die Formeln auf Beispiele anwenden, in denen die Erniedrigung des Partialdruckes beiderseits in sehr verdünnten Lösungen normal angenommen ist, gemäss der van t'Hoff-Raoult'schen Regel; setzen demnach

$$\text{für } \zeta = 0 \qquad \frac{\partial p_2}{\partial \zeta} = -P_2, \qquad \text{für } \zeta = 1 \qquad \frac{\partial p_1}{\partial \zeta} = P_1$$

folglich

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1, \qquad \alpha_1 = \beta_1 = 0$$

Sind die Substanzen in allen Verhältnissen mischbar, so darf p_1 der Bedingung VII) gemäss keine Culmination haben, demnach für alle

$$1-\alpha_2\zeta(1-\zeta)-\alpha_3\zeta(1-\zeta)^2-\ldots > 0$$

Endlich kann man, um die Bestimmung der Constanten zu erleichtern, die Winkel ermitteln, welche die Tangenten an die Π-Curve in den Grenzpunkten mit der ζ-Axe bilden und benützen, dass

$$\text{für } \zeta = 0, \quad \left(\frac{\partial p_1}{\partial \zeta}\right)_0 = P_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}+\frac{\alpha_3}{3}+\ldots} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta}\right)_0 + P_2,$$

$$\text{für } \zeta = 1, \quad \left(\frac{\partial p_2}{\partial \zeta}\right)_1 = -P_2 e^{\frac{\beta_2}{2}+\frac{\beta_3}{3}+\ldots} = \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta}\right)_1 - P_1$$

Beachtet man die Beziehungen zwischen den α und β, so folgt

$$\frac{\alpha_2}{2}+\frac{\alpha_3}{3}+\frac{\alpha_4}{4}+\ldots = \log\left[\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta}\right)_0 + P_2\right] - \log P_1$$

$$\frac{\alpha_2}{1.2}+\frac{\alpha_3}{2.3}+\frac{\alpha_4}{3.4}+\ldots = \log\left[P_1 - \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \zeta}\right)_1\right] - \log P_2.$$

Wo man mit zwei Constanten auskommt, lassen sich die Werthe derselben schon mit ziemlicher Annäherung aus diesen Gleichungen finden. Die genauere Bestimmung kann man nur

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

durch Anpassung an die gemessenen Werthe von Π, nöthigenfalls mit Benützung mehrerer Constanten durchführen.

Als erstes Beispiel berechne ich die Partialdruck-Curven für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser auf den Messungen des Dampfdrucks Π, welche Konowalow für vier Mischungsverhältnisse ausgeführt hat. Die Beobachtungen umfassen das Temperaturintervall von 15° bis 80° der gebräuchlichen Scale, sind aber für die verschiedenen Mischungen nicht bei genau gleichen Temperaturen gemacht, so dass man, um Π als Function von darzustellen, erst eine Reduction vornehmen muss.

[Als bequemste Interpolationsformel bietet sich diejenige, welche Magnus für den Dampfdruck des Wassers benützt hat

$$\operatorname{Log} \Pi(t) = \operatorname{Log} \Pi(t_0) + \frac{c_1 (t - t_0)}{c_2 + t - t_0}$$

Bestimmt man in Konowalow's Reihen die Constanten aus drei passend gewählten Beobachtungen und berechnet damit die Π-Werthe für die übrigen Temperaturen, so findet man die Übereinstimmung befriedigend. Als Beispiel diene die Mischung mit 50·4 Procent Alkohol, für welche die zahlreichsten Beobachtungen vorliegen; aus den bei 15°3, 59°65, 80°5 gemessenen Druckwerthen erhält man mit $t_0 = 15 \cdot 3$

$$\Pi(t_0) = 27 \cdot 4, \qquad c_1 = 6 \cdot 95, \qquad c_2 = 254 \cdot 0$$

t	15°5	40°6	60°05	70°15	70°3	80°55	
Π (ber.)	27·75	116·8	301·1	470·0	472·8	721·4	(*mm* Hg)
Π (beob.)	27·7	117·5	301·4	470·7	473·4	720·9	

An die auf solche Art berechneten Π für 40°, 60°, 80° sind noch die Correctionen angebracht, welche den Unterschieden zwischen den berechneten und den nächstliegenden beobachteten Π entsprechen].

Die Tabelle enthält die so ermittelten Druckwerthe der Mischungen für drei Temperaturen, nebst den zugehörigen Werthen für reines Wasser und reinen Alkohol (letztere nach Regnault). Der Druck ist einmal in Millimetern Quecksilberhöhe angegeben (Π), das anderemal als Vielfaches des Wasserdampfdrucks bei gleicher Temperatur. Ein Hundertel dieses Druckes ist für unseren Zweck ein hinreichend gutes Maass.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Äthylalkohol—Wasser.

		(Π) *mm*. Hg			Π		
		80°	60°	40°	80°	60°	40°
0	0	354·9	148·9	54·86	1	1	1
0 3313	0·1624	647·5	275·9	102·1	1·83	1·85	1·86
0·5040	0·2845	705·7	300·5	113 9	1·99	2·02	2·08
0·6802	0·4554	753·7	318·3	120·2	2·12	2·14	2·19
0·8570	0·7012	792·5	339·4	128·5	2·23	2·28	2·34
1	1	812·9	350·2	133·7	2·291	2·352	2·436

Wir versuchen zunächst, die Beobachtungen bei 80° durch die oben angegebenen Formeln darzustellen, indem wir annehmen, dass die Erniedrigung des Partialdrucks in sehr verdünnten Lösungen von Alkohol in Wasser oder von Wasser in Alkohol normal ist. Man hat dazu die Constanten α_2, α_3, α_4. zu bestimmen und kommt hier mit einer einzigen aus

$$\alpha_2 = 0, \qquad \alpha_3 = 4\cdot 74, \qquad \alpha_4 = \alpha_5 = \quad = 0,$$

$$\mathrm{Log}\, p_1 = \mathrm{Log}\,(P_1 \zeta) + \mathrm{Log}\, e \,.\, \frac{\alpha_3}{3}\,(1-\zeta)^3,$$

$$\mathrm{Log}\, p_2 = \mathrm{Log}\,[P_2 (1-\zeta)] + \mathrm{Log}\, e \,.\, \frac{\alpha_3}{6}\,\zeta^2 (3-2\zeta).$$

Mit $P_2 = 1$ und $P_1 = 2\cdot 291$ hat man für die oben angeführten vier Werthe von ζ

p_1	0·941	1 162	1·346	1·675	$t = 80°$
p_2	0·886	0·836	0·767	0·556	
Π	1·83	2·00	2·11	2·23	

Diese Π-Werthe stimmen hinreichend genau mit den beobachteten überein. Fig. 3 gibt die Curven des Partialdrucks und des Gesammtdrucks.

Fast ebenso gut lassen sich mit derselben Formel und dem gleichen α_3 die Π für 60° und 40° darstellen. Man findet, wenn jedesmal $P_2 = 1$ gesetzt wird, p_2 wie oben und mit dem entsprechenden P_1

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

p_1	0·967	1 194	1·383	1·719	$t = 60°$
Π.	1·85	2·03	2·15	2·28	
p_1	1·001	1·236	1·432	1·782	$t = 40°$
Π	1·89	2·07	2·20	2·34	

(Dass man für ein so grosses Temperaturintervall mit der gleichen Formel auskommt, hat man nur dem Umstand zu verdanken, dass für wenige Mischungsverhältnisse Messungen vorliegen. Im Allgemeinen sind die α Functionen der Temperatur; man vergleiche Abschnitt 5).

Für das Gemisch Alkohol—Wasser bei 80° sind hier noch zwei aus der Formel berechnete Tabellen angefügt; die erste gibt für neun Werthe von ζ Partialdruck und Gesammtdruck (für $P_2 = 1$) an; die andere ist mit jenen ζ gerechnet, welche den Werthen $z = 0 \cdot 1, 0 \cdot 2 \ldots 0 \cdot 9$ entsprechen, sie gibt an, wie viel Procent Alkohol im Dampf einer 10-, 20-,...90-procentigen Mischung enthalten sind.

Äthylalkohol—Wasser 80°

	p_1	p_2	Π	Procente Alkohol	
				in der Flüssigkeit	im Dampf
0	0	1	1	0	0
0·1	0·725	0·920	1·65	10	50 5
	1·029	·868	1·90	20	65·0
·3	1·182	·830	2·01	30	71·7
·4	1·289	·792	2·08	40	75 4
·5	1·395	·742	14	50	78·0
·6	1·521	·667	2·19	60	80·0
·7	1·673		2·23	70	82·3
·8	1·856	·406	2·26	80	85·6
·9	2·065	·216	2·28	90	91·4
1·0	2·291	0	2·29	100	100

Auch für die Mischungen von Methylalkohol mit Wasser habe ich ähnlich wie zuvor Π-Reihen für einige

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Temperaturen durch Interpolation aus Konowalow's Beobachtungen zusammengestellt. Ich führe nur eine an, für

$$t = 60°$$

	0	0·1546	0·3532	0·4957	0·5949	1
(Π)	..148·9	278·5	379·7	428·3	472·0	607·8 (*mm* Hg)
Π	1	1·87		2·88	3·17	4·082

Konowalow's Reihe für reinen Methylalkohol weicht von derjenigen Regnault's beträchtlich ab und nähert sich den Messungen von Dittmar und Fawsitt (Landolt—Börnstein's Tabellen). Das für $\zeta = 1$ benützte Π ist aus der erstgenannten Reihe entnommen. Zur Berechnung von p_1, p_2 wird

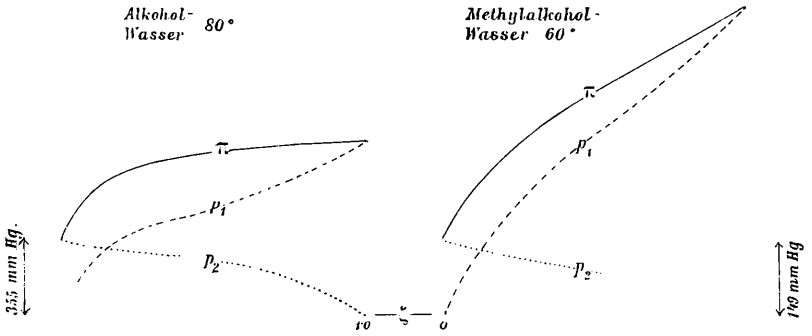

Fig. 3. Fig. 4.

wieder die oben angegebene Form verwendet, doch braucht man in diesem Falle zwei Constanten; als solche wählen wir

$$\alpha_2 = 0 \cdot 87, \qquad \beta_2 = 1 \cdot 61,$$

demnach

$$\alpha_3 = \beta_2 - \alpha_2, \quad \beta_3 = \alpha_2 - \beta_2, \quad \alpha_4 = \alpha_5 = \beta_4 = \beta_5 = 0.$$

$$\operatorname{Log} p_1 = \operatorname{Log}(P_1 \zeta) + \operatorname{Log} e \left\{ \frac{\alpha_2}{6} (1-\zeta)^2 (1+2\zeta) + \frac{\beta_2}{3} (1-\zeta)^3 \right\}$$

$$\operatorname{Log} p_2 = \operatorname{Log}(P_2 [1-\zeta]) + \operatorname{Log} e \left\{ \frac{\alpha_2}{3} \zeta^3 + \frac{\beta_2}{6} \zeta^2 (3-2\zeta) \right\}$$

Mit $P_2 = 1$ und $P_1 = 4 \cdot 082$ findet man daraus für die angegebenen Mischungsverhältnisse

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

p_1	1·000	1·849	2·333	2·651
p_2	0·861	0·707	0·596	0·511
Π	1·86	2·56	2·93	3·16

also eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werthen, mit Ausnahme des dritten, wo die Abweichung etwas grösser ist.

Die Figur 4 ist auf Grund der für neun äquidistante ζ berechneten p_1 und p_2 entworfen.

Die berechneten Π-Curven, Fig. 3 und 4, haben beiläufig jene Gestalt, welche man aus den durch Messungen gegebenen je sechs Punkten vermuthet. Wäre die Annahme, dass die Erniedrigung des Partialdruckes an den Grenzen beiderseits normal ist, ganz falsch, so müsste es sich dadurch verrathen, dass die Endstücke der berechneten Π-Curve einen unwahrscheinlichen Verlauf hätten. Um ganz sicher zu sein, braucht man jedoch eine dichtere Reihe von Beobachtungen.

13. Allgemeiner Verlauf der Partialdruck-Curven für Flüssigkeitspaare von begrenzter Mischbarkeit. Labiler Zustand der übersättigten Mischungen.

Substanzen, welche sich in beschränkten Verhältnissen mischen, bilden in dem übrigen ζ-Intervall Schichten von constanter Zusammensetzung. Eine nothwendige Bedingung des Gleichgewichtes zwischen den Schichten und ihren Dämpfen ist die Gleichheit des Partialdruckes jeder Componente aus beiden gesättigten Mischungen. Man hat sich demnach im Allgemeinen den Verlauf der p_1, p_2 als Functionen von ζ so vorzustellen, wie ihn die Figur 5 in den ausgezogenen Linien anzeigt.

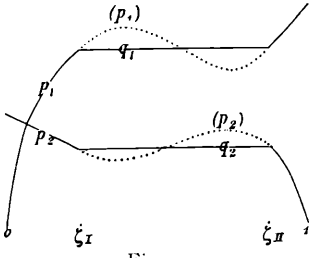

Fig.

Für $\zeta = 0$ ist $p_1 = 0$ und $p_2 = P_2$; von da ab steigt p_1, p_2 nimmt ab bis zu ζ_I, wo die Lösung von 1 in 2 gesättigt ist.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Für $\zeta = 1$ ist $p_1 = P_1$ und $p_2 = 0$; mit abnehmendem ζ wird p_1 kleiner, p_2 grösser bis zu ζ_{II}, welches das Mischungsverhältniss der gesättigten Lösung von 2 in 1 ist.

Der Werth von p_1 bei ζ_{II} ist gleich demjenigen bei ζ_I, wir nennen ihn q_1, ebenso q_2 den Werth von p_2 an den Schichtungsgrenzen. Für alle zwischen diesen liegenden Mischungsverhältnisse bleibt die Zusammensetzung der Schichten ungeändert, die zugehörigen Partialdrucke sind durch die Geraden $q_1 q_2$ dargestellt.

Wir wollen annehmen, die beiden vorhin erwähnten Curven p_1 seien Bruchstücke einer einzigen zusammenhängenden Curve, deren Mittelstück in der Figur durch die punktirte Linie (p_1) dargestellt ist; ähnliches gelte für p_2. (p_2). Für die Curvenstücke an beiden Seiten besteht die Gleichung VI), im Vereine mit der Forderung VII) eine nothwendige Bedingung des stabilen Zustandes der Mischung. Wir setzen voraus, die Gleichung gelte durchwegs auch für $(p_1)(p_2)$. Die Ungleichung kann hier offenbar nicht überall erfüllt sein, denn die (p_1)-Curve muss (mindestens) ein Maximum und ein Minimum haben, ebenso (p_2) ein Minimum und ein Maximum. Der Gleichung VI) zufolge fallen die Culminationen beider Curven auf die gleichen ζ-Werthe. Zwischenliegenden ζ zugehörende (p_1), (p_2) entsprechen labilen Zuständen der Mischung. Es lässt sich jedoch zeigen, dass auch die zwischen ζ_I und die erste Culmination fallenden (p_1), (p_2)-Zustände (übersättigte Lösungen von 1 in 2) ebenso diejenigen zwischen ζ_{II} und der anderen Culmination (übersättigte Lösungen von 2 in 1) nicht stabil sein können.

Die erwähnten Bedingungen sind nothwendig, aber nicht immer ausreichend für die Stabilität des Systems von Mischung und Dampf.

Die Betrachtungen, welche man hier anzustellen hat, sind analog denjenigen, welche sich auf die sogenannten theoretischen Isothermen einer reinen Substanz für Temperaturen unter der kritischen beziehen.

Angenommen, man kennt in einem bestimmten Falle den Verlauf der stetigen Curven des Partialdrucks, sie zeigen die erwähnten Culminationen. Man hat nun die Aufgabe, die Mischungsverhältnisse der Sättigung zu finden. Dieses Problem lässt sich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

nach der Fig. 5 leicht lösen, man sucht jene ζ auf, für welche sowohl die p_1, als die p_2 gleiche Werthe haben.

Man kann auch einen anderen Weg einschlagen. Bei einem Mischungsverhältniss zwischen ζ_{I} und ζ_{II} betrachten wir die Mischung erstens in dem Zustand der Schichtung; die freie Energie ist

$$N_1F_1+N_2F_2-N_1KT\log\frac{P_1}{q_1}-N_2KT\log\frac{P_2}{q_2};$$

zweitens dieselben Mengen im Zustand der homogenen Mischung; in diesem Falle ist die freie Energie

$$N_1F_1+N_2F_2-N_1KT\log\frac{P_1}{(p_1)}-N_2KT\log\frac{P_2}{(p_2)}.$$

Zieht man von beiden Ausdrücken gleiche Glieder ab und dividirt die übrigen durch $(N_1+N_2)KT$, so bleiben

$$f(\zeta)=\zeta\log q_1+(1-\zeta)\log q_2,$$
$$\psi(\zeta)=\zeta\log(p_1)+(1-\zeta)\log(p_2)$$

zu untersuchen. Man hat zunächst

$$\psi(\zeta_{\mathrm{I}})=f(\zeta_{\mathrm{I}}),\qquad \psi(\zeta_{\mathrm{II}})=f(\zeta_{\mathrm{II}}),$$

ferner, mittels der Gleichung VI)

$$\frac{\partial\psi}{\partial\zeta}=\log\frac{(p_1)}{(p_2)},\qquad \psi(\zeta_{\mathrm{II}})-\psi(\zeta_{\mathrm{I}})=\int_{\zeta_{\mathrm{I}}}^{\zeta_{\mathrm{II}}}\log\frac{(p_1)}{(p_2)}\,d\zeta.$$

Da nun der Ausdruck auf der linken Seite der letzten Gleichung auch gleich ist mit

$$f(\zeta_{\mathrm{II}})-f(\zeta_{\mathrm{I}})=(\zeta_{\mathrm{II}}-\zeta_{\mathrm{I}})\log\frac{q_1}{q_2},$$

so ergibt sich, dass

$$\log\frac{q_1}{q_2}\quad\text{der Mittelwerth von}\quad\log\frac{(p_1)}{(p_2)}$$

auf der Strecke ζ_{I} bis ζ_{II} ist. Damit hat man eine einfache Construction zur Bestimmung dieser ζ (Fig. 6). Man zeichnet eine Curve, welche $\log p_1-\log p_2$ als Function von ζ darstellt. Nach den vorausgesetzten Eigenschaften von p_1, p_2 steigt die Curve

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

von $-\infty$ bis zu einem Maximum, fällt dann zu einem Minimum ab, steigt wieder bis $\zeta = 1$, wo die Ordinate ∞ wird. Zwischen den Culminationen legt man eine Gerade durch, parallel der ζ-Axe, so dass die von ihr und dem oberen Curvenstück begrenzte Fläche gleich gross ist wie die Fläche zwischen der Geraden und dem unteren Curvenstück. Die Ordinate der Geraden ist $\log q_1 - \log q_2$; die Abscissen ihrer Schnittpunkte mit den äusseren Curvenästen sind ζ_I, ζ_{II}. Man bemerkt noch, dass der Zuwachs von ψ zwischen ζ_I und ζ dargestellt ist durch die Fläche, welche von der Abscissenaxe, den Ordinaten bei ζ_I, ζ und der Curve selbst begrenzt ist; ebenso der Zuwachs von f. durch das entsprechende Rechteck; dass also ψ für alle Mischungsverhältnisse zwischen ζ_I und ζ_{II} grösser ist als f.

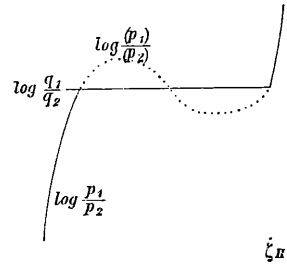

Fig. 6.

Die freie Energie von $N_1 + N_2$ Gramm-Molekülen der Mischung wollen wir ausserhalb des Schichtungsintervalls mit $\Psi(\zeta)$ bezeichnen, ebenso innerhalb des Intervalls, wenn wir den Weg $(p_1)(p_2)$ verfolgen. $F(\zeta)$ ist die freie Energie zwischen $\zeta_I\ \zeta_{II}$ auf dem Weg $q_1 q_2$. Demnach mit den gleichen Werthen der Constanten C, D

$$\Psi(\zeta) = (N_1 + N_2)[C + D\zeta + KT\,\psi(\zeta)],$$
$$F(\zeta) = (N_1 + N_2)[C + D\zeta + KT\,f(\zeta)].$$

Variirt man die Summanden, während man die Summe $N_1 + N_2$ ungeändert lässt, so gibt Fig. 7 ein Bild des Verlaufes von Ψ und F. Die Curve Ψ kann verschiedene Formen annehmen, der Umstand, auf welchen es allein ankommt, ist, dass sie eine Doppeltangente hat, die Gerade F, und dass zwischen den Berührungspunkten Ψ grösser ist als F. Betrachtet man in der Figur einen Punkt, welcher zwischen der Curve und der Tangente liegt, so gehört zu ihm offenbar der Zustand, in welchem ein Theil des Körpers als

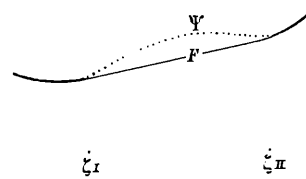

Fig. 7.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

homogene Mischung, der andere Theil in zwei Schichten besteht. Die freie Energie daselbst ist grösser, als F für dasselbe ζ. Der Zustand kann nicht stabil sein. Damit hängt zusammen, dass die übersättigten Lösungen nicht stabil sind, obgleich sie die Bedingungen VI), VII) erfüllen.

(Bei Ableitung dieser Bedingungen war die Mischung als homogen vorausgesetzt und die Möglichkeit, dass sie in zwei Gemische zerfällt, nicht in Erwägung gezogen).

Die Umwandlung der übersättigten Mischung in die Schichten kann von selbst eintreten, nicht aber der Übergang in umgekehrter Richtung.

Bei dieser Überlegung ist schweigend angenommen, dass die flüssige Mischung der gleichen Mengen in beiden Zuständen das gleiche Volumen hat, bei derselben Temperatur unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes. Nur bei gleichem Volumen darf man schliessen, dass der Zustand mit dem kleinsten Werth der freien Energie unbedingt stabil ist.

Die Annahme trifft nicht genau zu. Obgleich die Volumunterschiede gering sind, kann man die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass die Übersättigung dadurch begünstigt wird, wenn das Volum der Schichten grösser ist, als dasjenige der homogenen Mischung.

14. Gesättigte und übersättigte Salzlösungen.

Statt der vorhin ausgeführten Construction zur Auffindung der Werthe ζ_{I} und ζ_{II} aus der Form der Partialdruck-Curven, kann man eine andere wählen, welche nur die Kenntniss einer Curve voraussetzt. Nimmt man statt des Ausdruckes V) der freien Energie den Werth V*b*), so wird

$$\Psi(\zeta_{\mathrm{I}}) = N_1F_1 + N_2F_2 - (N_1+N_2)KT\zeta_{\mathrm{I}}\left\{\int_{\zeta_{\mathrm{I}}}^{\zeta_{\mathrm{II}}} \log\frac{P_2}{(p_2)}\frac{d\zeta}{\zeta^2} + \int_{\zeta_{\mathrm{II}}}^{1} \log\frac{P_2}{p_2}\frac{d\zeta}{\zeta^2}\right\}$$

$$F(\zeta_{\mathrm{I}}) = N_1F_1 + N_2F_2 - (N_1+N_2)KT\zeta_{\mathrm{I}}\left\{\int_{\zeta_{\mathrm{I}}}^{\zeta_{\mathrm{II}}} \log\frac{P_2}{q_2}\frac{d\zeta}{\zeta^2} + \int_{\zeta_{\mathrm{II}}}^{1} \log\frac{P_2}{p_2}\frac{d\zeta}{\zeta^2}\right\}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Da nun $F(\zeta_{\mathrm{I}}) = \Psi(\zeta_{\mathrm{I}})$, so findet man

$$\int_{\zeta_{\mathrm{I}}}^{\zeta_{\mathrm{II}}} \log (p_2) \frac{d\zeta}{\zeta^2} = \log q_2 \int_{\zeta_{\mathrm{I}}}^{\zeta_{\mathrm{II}}} \frac{d\zeta}{\zeta^2}.$$

Führt man $\zeta^{-1} = \xi$ als Variable ein, so folgt, dass $\log q_2$ der Mittelwerth von $\log (p_2)$ ist in der Strecke von ξ_{I} bis ξ_{II}.

Wenn eine der Substanzen, welche in die Mischung eintreten, keinen Dampf aussendet, wir nennen sie 1, so verliert die p_1-Curve jede Bedeutung (nicht auch p_1/P_1, wenn man annimmt, dass der Dampfdruck der Substanz stets vorhanden und nur unmessbar klein ist). Es ist möglich, für diesen Fall die Bedingung der Mischsättigung an der p_2-Curve allein zu untersuchen.

Löst sich die dampflose Substanz in der flüchtigen in allen Verhältnissen, so sinkt die p_2-Curve stetig vom Werthe P_2 bei $\zeta = 0$, bis zu Null bei $\zeta = 1$.

Wenn die Löslichkeit begrenzt ist, so fällt die Curve nur bis zu einer Ordinate q_2 bei ζ_{I} ab und der Dampfdruck behält diesen Werth bis zu $\zeta = 1$ (oder doch sehr nahe bis dahin. Wir schliessen hier der Kürze wegen den Fall aus, dass die Substanz 1 mit dem Lösungsmittel krystallisirt). Die Curve hat jenseits von ζ_{I} eine natürliche Fortsetzung; man kennt ein Stück davon, welches der Übersättigung zugehört. Die vollständige Ergänzung der p_2-Curve hat man sich ähnlich wie in der Figur 5 vorzustellen, mit einem Minimum und einem Maximum. Dasselbe gilt für die Curve der freien Energie und für die Gerade, welche sie bei ζ_{I} und nahe bei $\zeta = 1$ tangirt.

Die in den letzten Abschnitten angestellten Betrachtungen lassen sich in folgendem zusammenfassen: Von zwei flüssigen Stoffen oder einem flüssigen und einem festen, welche überhaupt mischbar sind, darf man annehmen, dass sie in allen Verhältnissen homogene Mischungen bilden können. Die Partialdruck-Curven verlaufen entweder ohne Culmination dann sind alle Gemische stabil oder die Curven haben je ein Maximum und ein Minimum, dann sind die homogenen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gemische in einem gewissen mittleren Intervall labil und zerfallen in zwei Schichten. Die Kenntniss einer vollständigen Partialdruck-Curve (welche man durch analytische oder graphische Interpolation zwischen den bekannten Endstücken erlangen könnte) genügt, um zu bestimmen, bei welchen Mengenverhältnissen die Mischsättigung eintritt.

(18. Februar 1896.) Duhem's Abhandlung habe ich erst vor kurzem durchsehen können; ich bedauere, sie vorher nicht gekannt zu haben. Der grösste Theil der oben abgeleiteten Beziehungen ist nebst vielen anderen in jener 1894 veröffentlichten Arbeit enthalten. Neu sind in dieser Mittheilung nur die in den Abschnitten 7. und 12. ausgeführten Rechnungen.

Berichtigung

zu Heft VIII, Sitzungsberichte Bd. CIV, Abth. II a., S. 970.

Zeile 13 von oben statt »63° 12′« soll es heissen: »71° 6′«.
Zeile 15 von oben statt »1° 18′ gegen den Wind« soll es heissen: »6° 36′ im Sinne des Windes«.
Zeile 20 von oben statt »1°« soll es heissen: »8° 54′«.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1895

Band/Volume: 104_2a

Autor(en)/Author(s): Margules Max

Artikel/Article: Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen. 1243-1278