

Über das „Regnaultsche Gesetz“ von Duhem.

Von

Jan v. Zawidzki.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Bekanntlich hatten Gibbs¹⁾ und Konowalow²⁾ zuerst nachgewiesen, dass die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Dampfdruckkurven binärer homogener Flüssigkeitsgemische sehr beschränkt ist. Stellt man nämlich die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase graphisch dar, so lassen sich alle bekannten Kombinationen dieser beiden Kurven auf die typischen Fälle I, II und III (Fig. 1) zurückführen.

Diesen drei typischen Kombinationen hatte Bakhuis Roozeboom³⁾ noch eine vierte (IV, Fig. 1) hinzugefügt für den Fall von Gemischen solcher Stoffe, die, wie optische Antipoden, vom Standpunkte der Thermodynamik als identisch zu betrachten sind.

Eigentlich bleibt es noch unentschieden, ob die genannten vier Typen tatsächlich alle denkbaren Gestalten der Dampfdruckkurven vollständig erschöpfen⁴⁾, aber es liegt nicht in meiner Absicht, diese Frage hier zu erörtern. Vorläufig will ich mich darauf beschränken, die Existenzberechtigung eines fünften Typus (V, Fig. 1) zu diskutieren, welcher aus Duhems thermodynamischen Betrachtungen zu folgern wäre.

Ausgehend von einer Beobachtung Regnaults⁵⁾, dass der Drei-

¹⁾ Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. Seite 117.

²⁾ Wied. Ann. **14**, 48 (1881). — Journ. d. russ. physik.-chem. Ges **16**, 11 (1884).

³⁾ Diese Zeitschr. **30**, 394 (1899).

⁴⁾ Vergl. hierzu: W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) **3**, 619. — W. Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) 1895, Seite 111. — van der Waals, Diese Zeitschr. **5**, 148 (1890). — Kohnstam, Diese Zeitschr. **36**, 41 (1901). — Duhem, Diese Zeitschr. **36**, 605 (1901). — Caubet, Diese Zeitschr. **40**, 334 (1902).

⁵⁾ Mémoires de l'Académie des Sciences **26**, 724 (1862).

phasendruck¹⁾ des Systems Äther—Wasser bei verschiedenen Temperaturen gleich demjenigen des reinen Äthers bleibt, entwickelte nämlich Duhem²⁾ mit Hilfe des thermodynamischen Potentials eine Reihe von Sätzen, benannt „Das Regnaultsche Gesetz“, welche folgendes aussagen: Ist der Dreiphasendruck eines binären Flüssigkeitsgemisches gleich dem-

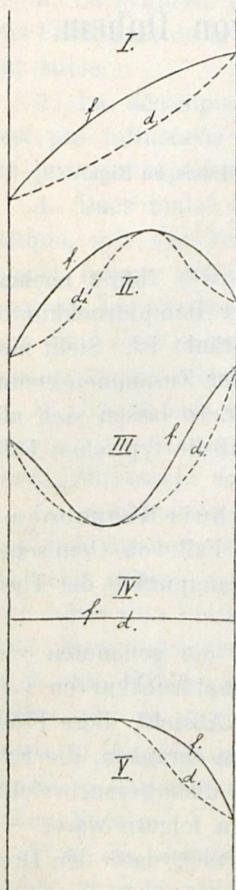


Fig. 1.

jenigen des flüchtigeren reinen Bestandteils, so ist dies der Fall auch für den Zweiphasendruck jener Gemische, in welchen der flüchtigere Bestandteil überwiegt. Die Zusammensetzung des Dampfes im Gebiete der Zweiphasensysteme, in welchen der flüchtigere Bestandteil überwiegt, muss identisch mit derjenigen der flüssigen Phase sein und im Dreiphasensysteme mit derjenigen der letzten homogenen flüssigen Phase.

Nun hatte aber vor kurzem Konowalow³⁾ gezeigt, dass die Gestalt der Dampfdruckkurven binärer heterogener Gemische auch beim Überschreiten ihrer kritischen Mischungstemperatur erhalten bleibt. Dieses vorausgesetzt, muss man die Gültigkeit des „Regnaultschen Gesetzes“ auch auf homogene Gemische ausdehnen, was seinerseits zur Annahme der oben erwähnten fünften Kombination der Dampfdruckkurven führt.

Die Zulässigkeit einer solchen Kombination muss aber auf Grund jener Betrachtungen, die Bakhuis Roozeboom zur Aufstellung des vierten Typus (IV) geführt hatten, in Abrede gestellt werden.

Um eine Entscheidung in dieser Streitfrage zu treffen, schien es mir angemessen, das Tatsachenmaterial, welches Duhem zur Aufstellung des „Regnaultschen Gesetzes“ geführt hatte, einer abermaligen experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist Duhem von einer Beobachtung

¹⁾ Hinsichtlich dieser Bezeichnung vergl. Kuenen, Robson, Diese Zeitschr. 28, 352 (1899).

²⁾ In „Dissolutions et Mélanges.“ Lille 1894. III, 92—100; später in „Traité élémentaire de Mécanique Chimique“ 4, 204—211 (Paris 1899).

³⁾ Wied. Ann. (4) 10, 360 (1903).

Regnaults ausgegangen, hatte sich aber mit derselben nicht begnügt. Auf seine Veranlassung bestimmte Marchis¹⁾ die Siedepunkte verschiedener Äther—Wassergemische und fand, dass tatsächlich der Siedepunkt des reinen Äthers durch kleine Zusätze von Wasser nicht beeinflusst wäre. Dementgegen hatten Linebarger²⁾ und Beckmann³⁾ nachgewiesen, dass der Siedepunkt des Äthers durch steigende Zusätze von Wasser bis um 0.327° erniedrigt wird. In seiner „Mécanique Chimique“⁴⁾ bezweifelte aber Duhem die Zuverlässigkeit dieser letzten Messungen und liess sein „Regnaultsches Gesetz“ aufrecht erhalten.

Nun zeigten später Kuenen und Robson⁵⁾, dass der Dreiphasendruck des Systems Äther—Wasser in sehr weitem Temperaturintervall stets grösser von demjenigen des reinen Äthers wäre, und aus ihren Dampfdruckmessungen berechneten sie die maximale Siedepunktserniedrigung des Äthers zu 0.36° .

Da nun Duhem den Siedepunktmessungen von Marchis ein besonders grosses Gewicht beizumessen glaubt, so hatte ich dieselben wiederholt. Zwei Reihen unabhängiger Siedepunktbestimmungen, ausgeführt in einem Beckmannschen Apparat neuerer Konstruktion⁶⁾ ergaben identische Resultate.

Tabelle 1.

g Äther	g Wasser	% Wasser	t	Δ
13.60	0	0	1.956	—
13.54	0.063	0.46	1.734	0.222
13.48	0.132	0.98	1.628	0.328
13.42	0.244	(1.82)	1.603	0.353
13.36	0.397	(2.97)	1.600	0.358

Tabelle 2.

g Äther	g Wasser	% Wasser	t	Δ
15.02	0	0	2.027	—
14.94	0.038	0.26	1.879	0.148
14.88	0.095	0.64	1.753	0.274
14.82	0.193	1.30	1.685	0.342
14.75	0.290	1.97	1.670	0.357
14.69	0.369	2.51	1.667	0.360
14.64	0.592	4.04	1.667	0.360

¹⁾ Compt. rend. **116**, 388 (1893).

²⁾ Chem. News **70**, 52 (1894); vergl. dazu Konowalow, Wied. Ann. **14**, 223 (1881). — Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. **16**, 11 (1884).

³⁾ Bei Nernst, Diese Zeitschr. **8**, 134 (1891).

⁴⁾ loc. cit. **4**, 207.

⁵⁾ Diese Zeitschr. **28**, 352 (1899).

⁶⁾ Siehe Beckmann, Diese Zeitschr. **40**, 131 (1902).

Wie aus den mitgeteilten Zahlenreihen und der graphischen Darstellung (Fig. 2) zu entnehmen ist, stimmt die maximale Siedepunkterniedrigung vollständig mit derjenigen überein, die Kuenen und Robson aus ihren Dampfmessungen berechnet hatten. Somit unterliegt es keinem Zweifel, dass in dem System Äther-Wasser der Dreiphasendruck ebenso wie der Zweiphasendruck im allgemeinen verschieden von dem Dampfdruck des reinen Äthers sind.

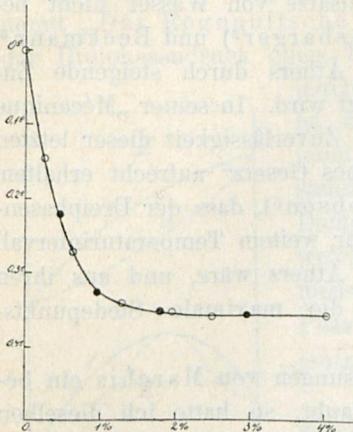


Fig. 2.

Weiterhin hatten Kuenen und Robson in der bereits erwähnten Arbeit gezeigt, dass in dem Dreiphasensystem Äther-Wasser die Gasphase mit einer der flüssigen Phasen, nämlich der ätherischen, einen kritischen Punkt aufweist, also dementsprechend eine Zusammensetzung haben muss, welche zwischen diejenige der

beiden koexistenten flüssigen Phasen fällt. Somit kann auch dem Dampfe der an Äther reichern Zweiphasensysteme schwerlich dieselbe Zusammensetzung mit der korrespondierenden flüssigen Phase zukommen. Aller Wahrscheinlichkeit nach bietet also das System Äther-Wasser dieselben Verhältnisse dar, wie sie Schreinemakers¹⁾ für die Gemische von Anilin mit Wasser gefunden hatte.

Ich versuchte zwar, die Zusammensetzung der Gasphase homogener Äther-Wassergemische direkt zu bestimmen, leider ist mir dies, wegen der experimentellen Schwierigkeiten, in zufriedenstellender Weise nicht gelungen.

Duhem führt noch ein zweites Beispiel an, das sein Regnault'sches Gesetz illustrieren soll. Es ist dies eine ältere Beobachtung von Pierre et Puchot²⁾, nach welcher der Siedepunkt des Wassers durch Zusätze von Amylvalerat nicht geändert wird. Auch diese Angabe konnte exakt nicht geprüft werden infolge der ausserordentlich geringen Löslichkeit des Amylvalerats in Wasser. Nun suchte ich nach einem experimentell bequemer zu handhabenden Flüssigkeitspaare und fand ein solches in den Gemischen von Propylalkohol mit Amyljodid, deren Siedepunkte von Clifford Holley³⁾ bestimmt waren. Dieser Forscher

¹⁾ Diese Zeitschr. **35**, 461 (1900).

²⁾ Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 145 (1872).

³⁾ Journ. of the Amer. Chem. Soc. **24**, 448 (1902).

sollte nämlich gefunden haben, dass der Siedepunkt des reinen Propylalkohols durch ziemlich grosse Zusätze (bis 30 Gewichtsproz.) von Amyljodid praktisch nicht beeinflusst wird.

Um zu sehen, inwiefern diese Angabe richtig wäre, und ob dabei auch die Zusammensetzung des Dampfes identisch mit derjenigen der flüssigen Phase bliebe, hatte ich mit diesem Flüssigkeitspaar eine Reihe isothermer Destillationen bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Versuche wurden nach einer von mir ausgearbeiteten Methode ausgeführt, die ich bereits früher beschrieben hatte¹⁾.

Der benutzte Propylalkohol stammte von C. A. F. Kahlbaum; er wurde mehrmals mit einem Hempelschen Dephlegmator fraktioniert und die innerhalb 0·3° übergehende Hauptfraktion zu den Versuchen verwandt. Amyljodid wurde nach dem Verfahren von Grimm²⁾ aus käuflichem Amylalkohol bereitet. Die innerhalb eines Grades übergehende Hauptfraktion wurde weiter im Vakuum destilliert und schliesslich von Spuren aufgelösten Jods durch metallisches Silber befreit. Da der angewandte Alkohol schwach rechtsdrehend war, so zeigte auch das Jodid eine spezifische Rechtsdrehung von $[\alpha] = +1\cdot54^\circ$.

Tabelle 3.

Brechungskoeffizienten der Gemische von Propylalkohol mit Amyljodid.

 $t = 25\cdot1^\circ$.

Nr.	Gew.-% Jodid	Mole Jodids	n_D
1	0	0	1·38308
2	11·74	0·0420	1·38976
3	22·41	0·0806	1·39653
4	37·21	0·1524	1·40740
5	45·35	0·2012	1·41433
6	53·43	0·2499	1·42071
7	60·15	0·3142	1·42881
8	65·06	0·3611	1·43453
9	73·79	0·4610	1·44541
10	82·81	0·5940	1·45792
11	86·78	0·6656	1·46419
12	93·22	0·8069	1·47559
13	97·12	0·9101	1·48292
14	100·00	1·0000	1·48863

In den Tabellen 3 bis 7 findet man die Ergebnisse meiner Messungen zusammengestellt. Die erste von ihnen (Tabelle 3) gibt die Brechungskoeffizienten synthetischer Gemische von Propylalkohol mit Amyljodid an und diente als Hilfsmittel zur Berechnung der Zusam-

¹⁾ Diese Zeitschr. **35**, 129 (1900).

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie (1) **62**, 385 (1854).

mensetzung der fraglichen flüssigen und gasförmigen Phasen aus dem Betrage ihres Brechungsvermögens. Die in den Tabellen 4 bis 7 angebrachten Pfeile bei den laufenden Nummern der Versuche bedeuten, dass die betreffenden Destillationen mit denselben Gemischen ausgeführt waren, und somit die Änderung ihrer Zusammensetzung durch den Verlauf der Destillation selbst verursacht wurde. Der Sinn dieser Änderungen ist massgebend für den Charakter der betreffenden Dampfdruckkurven.

Tabelle 4.

Propylalkohol-Amyljodid. $t = 44.9^\circ$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1.38308	0	1.38308	0	69.4
2	1.38967	0.0390	1.39217	0.0540	69.6
Y 3	1.38938	0.0373	1.39178	0.0516	69.5
4	1.39624	0.0782	1.39867	0.0932	69.6
Y 5	1.39600	0.0769	1.39847	0.0917	69.8
6	1.40386	0.1274	1.40416	0.1295	69.9
Y 7	1.40386	0.1274	1.40410	0.1291	70.2
8	1.41037	0.1730	1.40790	0.1552	70.2
9	1.42551	0.2977	1.41344	0.1946	70.1
10	1.43974	0.4072	1.41702	0.2214	67.4
11	1.45137	0.5224	1.41956	0.2407	65.3

Tabelle 5.

Propylalkohol-Amyljodid. $t = 49.9^\circ$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1.38308	0	1.38308	0	89.7
2	1.38575	0.0160	1.38689	0.0226	89.7
3	1.39063	0.0449	1.39280	0.0580	89.8
4	1.39053	0.0441	1.39275	0.0576	89.9
Y 5	1.39039	0.0432	1.39260	0.0567	90.0
6	1.39600	0.0769	1.39794	0.0891	90.0
7	1.40278	0.1203	1.40269	0.1195	90.0
8	1.40898	0.1628	1.40567	0.1400	90.0
Y 9	1.40943	0.1662	1.40649	0.1456	89.9
10	1.41657	0.2184	1.40958	0.1672	89.7
11	1.41712	0.2223	1.40968	0.1679	89.8
12	1.41811	0.2300	1.41017	0.1712	89.8
Y 13	1.41911	0.2378	1.41017	0.1712	90.0

Zur bessern Orientierung hatte ich den Zusammenhang der erhaltenen Zahlenwerte noch graphisch durch Fig. 3 veranschaulicht. In derselben wurden aufgetragen: als Abscissen die Zusammensetzungen der flüssigen Phasen, als Ordinaten dagegen, nach oben die korrespon-

Tabelle 6.
Propylalkohol-Amyljodid. $t = 60.0^\circ$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1.38308	0	1.38308	0	149.0
2	1.38499	0.0115	1.38555	0.0149	149.2
Y 3	1.38489	0.0108	1.38570	0.0156	149.1
4	1.38770	0.0276	1.38890	0.0341	149.4
Y 5	1.38765	0.0272	1.38885	0.0340	149.6
6	1.39159	0.0468	1.39299	0.0589	150.4
Y 7	1.39144	0.0502	1.39290	0.0590	150.4
8	1.39746	0.0860	1.39784	0.0883	150.8
Y 9	1.39746	0.0860	1.39784	0.0883	150.8
10	1.40229	0.1170	1.40102	0.1089	150.8
Y 11	1.40239	0.1174	1.40102	0.1089	150.9
12	1.40948	0.1664	1.40484	0.1344	150.3
13	1.40983	0.1692	1.40504	0.1355	150.3
14	1.41007	0.1705	1.40523	0.1368	150.3
15	1.41042	0.1733	1.40533	0.1377	150.3
16	1.41096	0.1770	1.40558	0.1391	150.2
Y 17	1.41146	0.1805	1.40583	0.1410	150.2
18	1.41304	0.1921	1.40649	0.1456	149.8
Y 19	1.41374	0.1970	1.40679	0.1478	149.7

Tabelle 7.
Propylalkohol-Amyljodid. $t = 70.1^\circ$.

Nr.	Lösung		Dampf		π
	n_D	Mole Jodids	n_D	Mole Jodids	
1	1.38308	0	1.38308	0	241.3
2	1.38820	0.0307	1.38895	0.0346	242.4
Y 3	1.38820	0.0307	1.38895	0.0346	242.6
4	1.39975	0.1003	1.39790	0.0885	242.6
5	1.40209	0.1154	1.39935	0.0976	242.1
Y 6	1.40224	0.1163	1.39945	0.0984	241.7
7	1.41290	0.1908	1.40465	0.1328	240.9
Y 8	1.41374	0.1970	1.40480	0.1340	240.1
9	1.41931	0.2391	1.40720	0.1505	237.9
Y 10	1.42042	0.2476	1.40735	0.1518	237.0

dierenden Dampfdrucke und nach unten die Zusammensetzung entsprechender Dampfphasen.

Wie aus dieser Figur zu entnehmen ist, verlaufen die Dampfdruckkurven bei niedern Temperaturen fast parallel der Abscissenachse, und man kann schwer entscheiden, ob und wo ein Maximum des Druckes in ihnen vorkommt. Dagegen lässt die Bestimmung der Zusammensetzung des Dampfes, ebenso wie der Richtung, in welcher sich während der Destillationen die Zusammensetzung der flüssigen Phase ändert, keinen Zweifel zu über das Vorkommen der Dampfdruckmaxima

und deren Lage. Aus den mitgeteilten Zahlendaten hatte ich die Lage der Dampfdruckmaxima durch graphische Interpolation bestimmt und gefunden, dass dieselben folgenden Gemischen entsprachen:

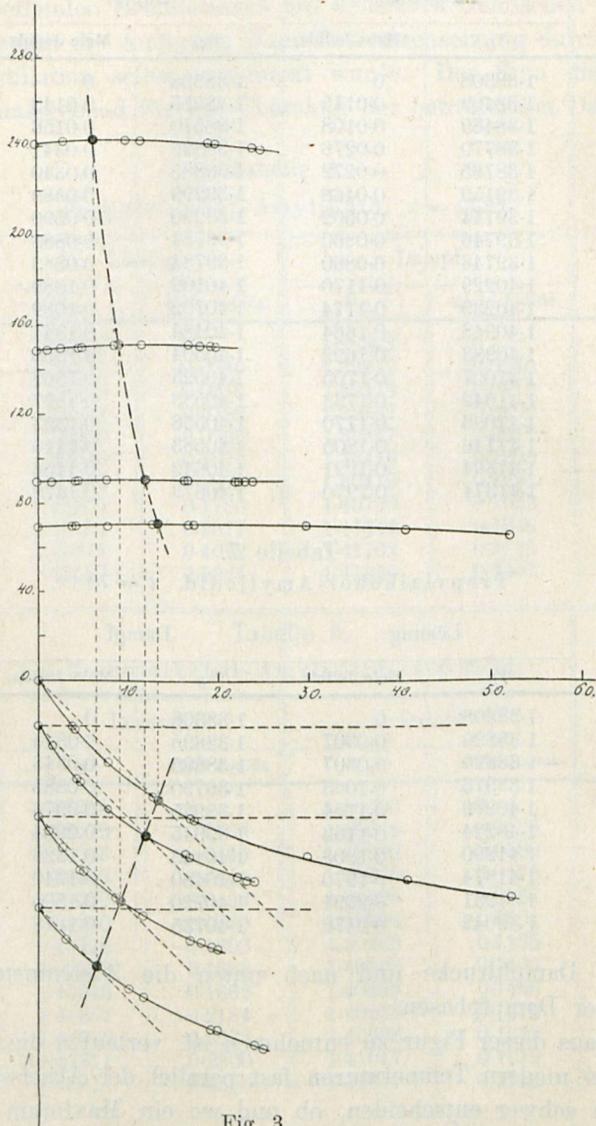


Fig. 3.

bei der Temperatur von	44.9°	=	0.133	Molen des Amyljodids		
„ „ „	49.9°	=	0.118	„ „ „		
„ „ „	60.0°	=	0.095	„ „ „		
„ „ „	70.1°	=	0.056	„ „ „		

Man sieht, dass das Maximum des Dampfdruckes mit steigender Temperatur sich immer mehr nach der Seite des reinen Propylalkohols verschiebt, und bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen müsste es praktisch gänzlich verschwinden.

Das sogenannte Regnault'sche Gesetz findet also auf die Gemische von Propylalkohol mit Amyljodid keine Anwendung, und nach dem Dargelegten wird es auch durch keine anderweitigen Experimentaldaten bestätigt. Es darf somit höchstens als eine ganz grobe Annäherung an die Erfahrung aufgefasst werden, und den betrachteten fünften Typus der Dampfdruckkurven kann man ruhig streichen lassen.

Riga, Physiko-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

