

# Über die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit 15 Figuren im Text.)

## Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Ältere Untersuchungen über die Gestalten der Dampfdruckkurven binärer Gemische. — 3. Der Ausgangspunkt vorliegender Betrachtungen. — 4. Die Margules'sche Integralgleichung und die physikalische Bedeutung ihrer Koeffizienten. — 5. Typen der Partialdruckkurven, die sich aus den Margules'schen Integralgleichungen ableiten lassen. — 6. Berechnung einiger Partial- und Totaldampfdruckkurven für homogene binäre Gemische. — 7. Über den Einfluss des Verhältnisses der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische. — 8. Über einige bevorstehende Probleme. — 9. Zusammenfassung.

## 1. Einleitung.

Als Ende des Jahres 1905 durch die ausgebrochenen studentischen Unruhen die pädagogische Tätigkeit am Rigaschen Polytechnikum auf mehrere Monate sistiert wurde, versuchte ich die freie Zeit dazu zu verwerten, um tiefere Einsicht in manche mich damals interessierenden Probleme zu gewinnen. Unter anderm versuchte ich diejenigen theoretischen Annahmen und Betrachtungen, die ich selbst zu verschiedenen Zeiten über das Problem der Dampfdruckverhältnisse angestellt hatte, einer kritischen Durchsicht und systematischer Prüfung zu unterwerfen, um auf diesem Wege neue Gesichtspunkte für geplante experimentelle Untersuchungen zu gewinnen. Im Laufe dieser Studien war es notwendig, das bereits vorhandene Tatsachenmaterial mehrmals einer Neuberechnung zu unterziehen, und diese Rechenarbeit zog sich derart in die Länge, dass ich schliesslich damit abbrechen musste. Später fand sich aber keine günstige Gelegenheit zur Wiederaufnahme jener Untersuchungen<sup>1)</sup>.

Inzwischen sind zahlreiche neue Untersuchungen und Betrachtungen

<sup>1)</sup> Über die wichtigsten Ergebnisse dieser Betrachtungen hatte ich Anfang 1906 Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom eine kurze Mitteilung gemacht.

tungen über dasselbe Problem von verschiedenen Seiten veröffentlicht worden, in denen sich manche der von mir gemachten Ansätze entwickelt und ausführlicher begründet wiederfinden<sup>1)</sup>. Dieser Umstand veranlasst mich, einen Teil jener meiner Betrachtungen mitzuteilen, trotzdem dieselben noch recht lückenhaft und fragmentarisch erscheinen. Sie beziehen sich vor allem auf die viel umstrittene Frage nach der Art und der Zahl der möglichen Typen der Dampfdruckkurven binärer Gemische und bezwecken deren eindeutige Lösung.

## 2. Ältere Untersuchungen über die Gestalten der Dampfdruckkurven binärer Gemische.

Die Frage nach der Art der Abhängigkeit des Dampfdruckes binärer Flüssigkeitssysteme von dem Mischungsverhältnis deren Komponenten wurde bereits am Anfange des 19. Jahrhunderts von John Dalton<sup>2)</sup> aufgeworfen. Durch Entdeckung seines „Partialdruckgesetzes“ hatte Dalton<sup>3)</sup> die erste theoretische Grundlage zur Lösung dieses Problems gegeben. Tatsächlich versuchte auch Gay-Lussac<sup>4)</sup> bereits im Jahre 1832 die Dampfdruckverhältnisse heterogener Flüssigkeitsgemische mit Hilfe dieses Partialdruckgesetzes aufzuklären.

Später geriet die ganze Frage in Vergessenheit, und erst im Jahre 1881 wurde sie von Dimitri Konowalow wieder aufgenommen, und in einer klassischen Untersuchung: „Über die Dampfspannungen von Flüssigkeitsgemischen“<sup>5)</sup> auf das Glänzendste gelöst. Den Ausgangspunkt der Konowalowschen Betrachtungen bildete ein, bereits von Plücker<sup>6)</sup> entdeckter Erfahrungssatz, welcher besagt, dass bei isothermer Vergrößerung des Dampfolumens, der Dampfdruck des Flüssigkeitsgemisches unverändert bleibt oder vermindert wird. Mit Hilfe dieses Satzes hatte Konowalow die Mannigfaltigkeit der möglichen Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische auf drei Haupttypen zurück-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: A. Marshall, Journ. Chem. Soc. **89**, 1350 (1906); D. Konowalow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **39**, **54**, 319 (1907); Journ. Chim. phys. **5**, 237 (1907); Wroczynski, Journ. Chim. phys. **6**, 500 (1908); Makowiecki, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1715 (1908); F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 729 (1908); E. Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 458 (1909).

<sup>2)</sup> Dalton verdanken wir unter anderm die Bestimmung der ersten Siedepunktkurven binärer Gemische. Vgl. hierzu sein „Neues System d. chem. Teils d. Naturwissenschaft“, Berlin 1813, **2**, 88, 147 u. Taf. IV.

<sup>3)</sup> Gilb. Ann. **12**, 385 (1803).

<sup>4)</sup> Ann. Chim. phys. [2] **49**, 393 (1832); Pogg. Ann. **25**, 498 (1832); vgl. auch Ann. Chim. phys. [1] **91**, 8 (1814); Gilb. Ann. **49**, 1 (1815).

<sup>5)</sup> D. Konowalow, Wied. Ann. **14**, **34**, 219 (1881); Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1531 (1884) und zusammenfassend in seiner Dissertation, Petersburg 1884.

<sup>6)</sup> Pogg. Ann. **92**, 193 (1854).

geführt, nämlich solche, die ein Maximum ein Minimum oder gar keinen ausgezeichneten Punkt aufweisen<sup>1)</sup>.

Im Jahre 1858 hatte Kirchhoff<sup>2)</sup> die thermodynamische Behandlung der Dampfdruckverhältnisse von Flüssigkeitsgemischen angebahnt. Später streifte dieselbe Frage Willard Gibbs<sup>3)</sup>, wobei er das Zustandekommen der Maxima und Minima der Totaldampfdruckkurven mathematisch präzisiert hatte. Der von ihm angewiesene Weg in der Behandlung der Dampfdruckverhältnisse von Gemischen wurde erst zwanzig Jahre später von Duhem<sup>4)</sup>, Margules<sup>5)</sup>, van der Waals<sup>6)</sup> u. a. betreten, denen es gelang, analytische Beziehungen zwischen den bestimmenden Grössen dieser Systeme aufzustellen. Die wichtigste dieser Beziehungen, die zuerst von Duhem aufgestellt und dann von Margules weiter entwickelt wurde, lautet folgendermassen: sind  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke der beiden das System bildenden Komponenten 1 und 2, deren relative Mengen in der flüssigen Phase durch die Molenbrüche  $x_1$  und  $(1 - x_1)$  gegeben ist, so besteht zwischen diesen vier Grössen folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x_1)}. \quad (1)$$

Diese Duhem-Margules'sche Gleichung bildete die Grundlage und den Ausgangspunkt der Betrachtungen, die W. Ostwald in seinem „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“<sup>7)</sup> über die Mannigfaltigkeit der möglichen Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische entwickelt hat. Eine Diskussion obiger Gleichung führte ihn zum Schlusse, dass wenn die Dampfdrucke  $P_1$  und  $P_2$  der beiden reinen Komponenten 1 und 2 einander gleich werden, die Teildruckkurven  $p_1 = \varphi(x_1)$  und  $p_2 = f(1 - x_1)$  dieser Komponenten vollkommen symmetrisch gegen die Mittelordinate  $x_1 = (1 - x_1) = 0.5$  verlaufen müssen. Falls  $P_1$  von  $P_2$

<sup>1)</sup> Die Entdeckung der unzersetzt siedenden Flüssigkeitsgemische, welche den Maxima der Siedekurven entsprechen, gebührt schon Dalton (Neues System der Naturwissenschaft, Berlin 1813, 2, 88, 147).

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 103, 454; 104, 485 (1858); abgedruckt in Ostwalds Klassiker Nr. 101.

<sup>3)</sup> Trans. of the Connect. Acad. 1876, III, 108; Thermodynamische Studien, übers. v. W. Ostwald, Leipzig 1892.

<sup>4)</sup> Ann. de l'École normale sup. [3] 4, 9 (1887); [3] 6, 153 (1889). — Dissolutions et Mélanges, 3 Teile, Lille 1894; Mécanique chimique. Paris 1899, 4, 194—221.

<sup>5)</sup> Sitzungsber. der Wien. Akad. 104, II, 1243 (1895).

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 133 (1890); 8, 189 (1891); ferner „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“, II. Teil, Binäre Gemische, 1900.

<sup>7)</sup> Lehrbuch d. allgem. Chemie 2<sup>z</sup>, 611—648 (1899).

verschieden ist, wie dies gewöhnlich zutrifft, so sind beide Teildruckkurven gegen die Mittelordinate zwar nicht direkt symmetrisch, „es wiederholt sich aber der Gang der ersten Teilkurve bezüglich des Steigens oder Fallens, sowie des Wendepunktes an der zweiten Teildruckkurve, nur in anderm Massstabe.“ Beide Teildruckkurven müssten also auch in diesem Falle vollkommen symmetrisch gegen die Mittelordinate verlaufen, falls man die Teildrucke  $p_1$  und  $p_2$  in Bruchteilen der zugehörigen  $P_1$ - und  $P_2$ -Werte ausdrücken würde. Kurz gesagt, die beiden zugehörigen Teildruckkurven müssen in allen Fällen stets vom gleichen Typus sein.

Dieses vorausgesetzt, zeigte Ostwald, dass ausser den drei Konowalowschen Typen der Totaldampfdruckkurven noch weitere zwei mit je drei ausgezeichneten Punkten möglich sind. Es sind dies Kurven mit zwei Maxima und einem dazwischenliegenden Minimum und solche mit zwei Minima und einem dazwischenliegenden Maximum. Dagegen für ganz ausgeschlossen hält Ostwald Totaldampfdruckkurven mit je einem Maximum neben einem Minimum, wie sie von Nernst in seiner „Theoretischen Chemie“ angeführt werden.

Nach Ostwald wurde die Frage nach der Mannigfaltigkeit der Gestalten der Dampfdruckkurven am eingehendsten von Bakhuis Roozeboom in seinem tiefdurchdachten Werke über die „heterogenen Gleichgewichte“<sup>1)</sup> diskutiert. Dem Beispiele van der Waals<sup>2)</sup> folgend, operiert Roozeboom statt mit Teildruckkurven mit sogenannten „Flüssigkeits-“ und „Dampfcurven“, welche resultieren, falls die Totaldrucke des Gemisches einmal als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase ( $\pi = \varphi(x_1)$ ), das andre Mal aber als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase ( $\pi = f(x_2)$ ) graphisch dargestellt werden. Auf Grund der Betrachtungen über die gegenseitigen Beziehungen dieser Flüssigkeits- und Dampfcurven teilt Roozeboom alle möglichen Totaldampfdruckkurven in drei grosse Gruppen ein, nämlich in positive, negative und geradlinige. Weiter unterscheidet er die positiven und negativen Kurven noch in solche, die ein Maximum, resp. ein Minimum, einen Wendepunkt oder überhaupt gar keinen besondern Punkt aufweisen. Im ganzen zählt er also sieben verschiedene Typen von Totaldampfdruckkurven auf.

Auch Sydney Young<sup>3)</sup> und Kuenen<sup>4)</sup> hatten in ihren aus-

<sup>1)</sup> Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. II. Systeme aus zwei Komponenten. Braunschweig 1904. S. 4—103.

<sup>2)</sup> Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. II. Binäre Gemische. Leipzig 1900. <sup>3)</sup> Fractional Distillation. London 1903.

<sup>4)</sup> Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen. Leipzig 1906.

gezeichneten Monographien ziemlich eingehend die Frage nach der Mannigfaltigkeit der möglichen und der tatsächlich beobachteten Gestalten der Totaldampfdruckkurven diskutiert. Wesentlich neue Gesichtspunkte zur Lösung dieser Frage wurden aber von ihnen nicht beigebracht.

### 3. Der Ausgangspunkt vorliegender Betrachtungen.

Das Interesse der Chemiker und Physiker für die Dampfdruckverhältnisse flüssiger Gemische hat in den letzten fünfzehn Jahren ausserordentlich zugenommen. Es vergeht kaum ein Jahr, das nicht mehrere experimentelle oder theoretische Beiträge zur Klärung dieser Frage bringt. Und trotzdem besteht noch über manche wesentliche Punkte dieser Dampfdruckverhältnisse eine auffallende Meinungsverschiedenheit. So gehen z. B. die Meinungen der meisten Forscher über die Frage nach der Existenzberechtigung mehrerer ausgezeichneten Punkte in den Totaldampfdruckkurven binärer Gemische ganz auseinander<sup>1)</sup>. Ostwald, Duhem, Nernst und Bancroft wollen diese Frage in bejahendem, dagegen van der Waals, Kohnstamm und Kuenen in verneinendem Sinne beantworten. Andre Forscher wieder wie Bakhuis Roozeboom und Sydney Young versuchen eine vermittelnde Stellung einzunehmen. Eine weitere Meinungsverschiedenheit herrscht unter den Anhängern mehrerer ausgezeichneten Punkte hinsichtlich deren Zahl. So wird von Ostwald die Koexistenz dreier ausgezeichneten Punkte, dagegen von Nernst und Bancroft diejenige von zwei derartigen Punkten als allein zulässig betrachtet. Auf experimentellem Wege konnten all diese Streitfragen aus dem einfachen Grunde nicht entschieden werden, da es vorläufig an Anhaltspunkten für die Wahl geeigneter Flüssigkeitskombinationen vollständig fehlte. Alles, was die Erfahrung uns bietet, beschränkt sich darauf, dass Totaldampfdruckkurven mit drei ausgezeichneten Punkten noch in keinem einzigen Falle beobachtet wurden, wogegen das Auftreten zweier ausgezeichneten Punkte Caubet<sup>2)</sup> in den Dampfdruckkurven des Systems  $CH_3Cl + SO_2$  festgestellt haben soll<sup>3)</sup>.

Bei einem derartigen Zustande der theoretischen Ansichten über die genannte Frage schien es mir nicht überflüssig, diese einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen, um neue Gesichtspunkte zu

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: Kohnstamm, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 41 (1901).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 257 (1902).

<sup>3)</sup> Die Exaktheit dieser Caubetschen Beobachtung wurde von Bakhuis Roozeboom (Heterogene Gleichgewichte **2**, 48) bezweifelt.

ihrer Lösung zu erbringen. Als ich mich dazu entschlossen hatte, versuchte ich zuerst ganz empirisch vorzugehen, und begann mit Aufstellung von Interpolationsformeln, die den Verlauf der Total- und Partialdruckkurven als Funktionen der Zusammensetzung der flüssigen Phase ausdrücken sollten. Es schien dies von vornherein eine leichte Aufgabe zu sein, da bekanntlich die Total- und Partialdruckkurven Kurven zweiten Grades sind. Die Ausführung der nötigen Rechnungen war aber sehr mühsam und zeitraubend, und schliesslich führten all die berechneten Interpolationsformeln zu keinem übersichtlichen und eindeutigen Ergebnis.

Nun wollte ich einen rationelleren Weg einschlagen.

Bekanntlich hat van der Waals<sup>1)</sup> in seiner „Molekulartheorie“ die nach ihm benannte Zustandsgleichung:

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (a)$$

auf binäre Gemische angewandt, um die Beziehungen zwischen Druck, Volumen, Temperatur und dem Mischungsverhältnis  $x$  der Komponenten zahlenmässig auszudrücken. Zu dem Zwecke wurden die Konstanten  $a$  und  $b$  durch  $a_x$  und  $b_x$  ersetzt, die durch folgende Gleichungen definiert waren:

$$\begin{aligned} a_x &= a_1 x^2 + a_2 (1-x)^2 + a_{1,2} x(1-x), \\ b_x &= b_1 x^2 + b_2 (1-x)^2 + b_{1,2} x(1-x). \end{aligned} \quad (b)$$

Eine analog gebaute Gleichung, nämlich:

$$\frac{1}{\gamma_x} = \frac{1}{\gamma_1} x^2 + \frac{1}{\gamma_2} (1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{12}} (1-x)x \quad (c)$$

hatte später Drucker<sup>2)</sup> benutzt, um die Abhängigkeit der Oberflächenspannung ( $\gamma_x$ ) eines binären Flüssigkeitsgemisches von den Oberflächenspannungen ( $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ ) der reinen Komponenten und deren Mischungsverhältnis ( $x$ ) zahlenmässig auszudrücken und fand auch, dass diese Gleichung für Gemische normaler Flüssigkeiten tatsächlich gelten soll.

Diese letzte Verwendung der van der Waalschen Gleichung (b) liess vermuten, dass ausser der Oberflächenspannung auch andre Eigenschaften binärer Gemische, die in naher Beziehung zu der Molekularanziehung ihrer Komponenten stehen, ähnliche Relationen ergeben werden. Ich unterzog also die Gleichungen:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 133 (1890) und Die Kontinuität, Leipzig 1900, 2, 1.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektroch. 11, 845 (1905).

$$\begin{aligned} \pi &= P_1 x_1^2 + P_2 (1-x)^2 + K x_1 (1-x_1), \\ p_1 &= P_1 x_1^2 + K x_1 (1-x_1)^2, \\ p_2 &= P_2 (1-x_1)^2 + K x_1^2 (1-x) \end{aligned} \quad (d)$$

einer experimentellen Prüfung, aber es zeigte sich sofort, dass dieselben nicht einmal den charakteristischen Habitus der Partialdruckkurven wiedergeben können.

Dagegen fand ich, dass Gleichungen von der Form:

$$\begin{aligned} p_1 &= P_1 \{x_1 + a x_1 (1-x_1)^2\} \\ p_2 &= P_2 \{(1-x_1) + b x_1^2 (1-x_1)\} \end{aligned} \quad (e)$$

ziemlich gut die beobachteten Druckwerte wiedergeben. So berechnete ich z. B. mit den Konstanten  $a = 0.450$  und  $b = 0.525$  für die Gemische des Äthylacetats mit Äthyljodid Partial- und Totaldampfdruckwerte, die mit den experimentell gemessenen<sup>1)</sup> vollkommen übereinstimmen, wie aus folgender Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1.  
Dampfdrucke der Gemische des Äthylacetats mit Äthyljodid bei 49.99°.

Nr.	x-Mole d. Jodids	beobachtet			berechnet			$\pi - \pi'$
		$p_1$	$p_2$	$\pi$	$p_1'$	$p_2'$	$\pi'$	
1	0.0590	28.8	265.5	294.3	29.2	264.3	293.5	-0.8
2	0.1148	54.0	250.7	304.7	54.9	250.0	304.9	+0.2
3	0.1376	64.6	244.1	308.7	64.9	244.2	307.1	+0.4
4	0.1946	89.0	230.5	319.5	88.9	230.3	319.2	-0.3
5	0.2288	103.1	222.1	325.2	102.5	222.2	324.7	-0.5
6	0.3057	130.9	204.5	335.4	131.4	204.2	335.6	+0.2
7	0.3745	155.6	187.8	343.4	155.7	188.3	344.0	+0.6
8	0.4588	183.2	167.5	350.7	183.5	168.6	352.1	+1.4
9	0.5486	213.5	143.9	357.4	211.6	146.6	358.2	+0.8
10	0.6340	239.2	122.5	361.7	237.5	124.3	361.8	+0.1
11	0.7388	268.9	94.6	363.5	269.2	94.2	363.4	-0.1
12	0.8253	296.2	67.3	363.5	295.6	66.5	362.1	-1.4
13	0.9098	322.5	38.2	360.7	322.7	36.3	359.0	-1.7

Als aber diese Gleichungen auf Gemische associierter Flüssigkeiten angewandt wurden, so hatten auch sie ihre guten Dienste versagt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die gemessenen Druckwerte sind meiner frühern Untersuchung (Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 175 [1900]) entnommen worden.

<sup>2)</sup> Analog gebaute Gleichungen von der Form  $p_1 = P_1 x_1 + k P_1 x_1^n (1-x_1)^m$  hatte vor kurzem D. Konowalow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 39, 54, 315 [1907]; Journ. Chim. phys. 5, 237 [1907]) aufgestellt, um die Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische zahlenmässig auszudrücken. In vielen Fällen erzielte er auch tatsächlich eine gute Annäherung an die Erfahrung. Dies bewog ihn, aus den Zahlenwerten der Exponenten  $n$  und  $m$  bestimmte Schlüsse über die Ordnung der chemischen Wechselwirkungen zu ziehen, die angeblich zwischen den beiden Komponenten solcher Gemische stattfinden. Später zeigte aber Wroczyński (Journ. Chim. phys. 6,

Es blieb somit nichts andres übrig, als zu der Duhem-Margules'schen Differentialgleichung zurückzukehren.

Bekanntlich ist diese Gleichung vom theoretischen Standpunkte aus ganz einwandfrei, da sie aus rein thermodynamischen Grundsätzen zuerst von Duhem<sup>1)</sup>, dann aber zu wiederholten Malen und auf verschiedenen Wegen von Margules<sup>2)</sup>, Lehfeldt<sup>3)</sup>, van der Waals<sup>4)</sup> Nernst<sup>5)</sup>, Luther<sup>6)</sup>, Dolezalek<sup>7)</sup>, Gahl<sup>8)</sup>, Lewis<sup>9)</sup> u. a. abgeleitet wurde. Da bei allen diesen Ableitungen als einzige beschränkende Annahme nur die Voraussetzung gemacht wurde, dass die Dämpfe der Gemische annähernd die Gasgesetze befolgen und dass die Dampfdichten der Komponenten sich normal verhalten, so ist auch der Anwendungskreis dieser Gleichung ein ziemlich weiter.

Vor mehreren Jahren hatte ich<sup>10)</sup> die Gültigkeit dieser Gleichung für binäre Gemische nachgewiesen, die alle drei Haupttypen von Totaldampfdruckkurven zeigten. Es konnten also keine prinzipiellen Bedenken gegen die Verwendung jener Gleichung zur Bestimmung der Art und Zahl der möglichen Typen von Totaldampfdruckkurven binärer Gemische vorliegen. Tatsächlich hatte diesen Gebrauch von ihr bereits Ostwald<sup>11)</sup> in seinem klassischen Lehrbuche gemacht, und trotzdem ist er zu keinem einwandfreien Ergebnis gekommen. Dies lag aber daran, dass Ostwald mit der Differentialgleichung selbst operiert hatte, ohne deren Integralform berücksichtigt zu haben. Wie man später sehen wird, liess er sich dadurch zu Schlussfolgerungen über gegenseitige Bedingtheit der korrespondierenden Partialdruckkurven verleiten, welche den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz entsprechen.

500 [1908]), dass diese Gleichungen nur Näherungsausdrücke der Duhem-Margules'schen Differentialgleichung bilden, und somit zu keinen Schlussfolgerungen über die Art der gegenseitigen Einwirkung der Komponenten eines binären Flüssigkeitsgemisches berechtigen können.

<sup>1)</sup> Ann. d. l'École normale sup. [3] 4, 9 (1887); [3] 6, 153 (1889); Dissolutions et Mélanges. Lille 1894.

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. Wien. Akad. [2] 104, 1243 (1895).

<sup>3)</sup> Phil. Mag. [5] 40, 402 (1895).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 133 (1890) und in der „Kontinuität“. Leipzig 1900. 2.

<sup>5)</sup> Theoretische Chemie 1893, 101.

<sup>6)</sup> In Ostwalds Lehrbuch d. allgem. Chemie (2. Aufl.) 3, 639 (1899).

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 321 (1898).

<sup>8)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 33, 178 (1900).

<sup>9)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 569 (1906).

<sup>10)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 129 (1900); 46, 21 (1903) und ausführlicher in Prace Matematyczno-fizyczne 13, 11 (1902).

<sup>11)</sup> Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 3, 619 (1899).

Somit hatte ich den neuen Versuch, mit Hilfe der Duhemschen Gleichung einen Querschnitt durch die Gestaltenmannigfaltigkeit der Dampfdruckkurven zu legen, mittels der ihr von Margules gegebenen Integralform ausgeführt.

#### 4. Die Margulesche Integralgleichung und die physikalische Bedeutung ihrer Koeffizienten.

Als allgemeine Auflösung der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x_1)} \quad (1)$$

hatte Margules<sup>1)</sup> folgende zwei Funktionen aufgestellt:

$$p_1 = P_1 x_1^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x_1) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \dots},$$

$$p_2 = P_2 (1-x_1)^{\beta_0} e^{\beta_1 x_1 + \frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3 + \dots}, \quad (2)$$

in denen  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$  und  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots$  konstante Koeffizienten bedeuten. Zufolge der Differentialgleichung (1) bestehen zwischen diesen Koeffizienten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \beta_0 &= \alpha_0 - \alpha_1 & \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \dots, \\ \beta_1 &= -\alpha_1 & \beta_3 &= -\alpha_3 - 2\alpha_4 - 3\alpha_5 - \dots \end{aligned} \quad (3)$$

Weitere Beziehungen zwischen diesen Koeffizienten ergeben sich, wenn man auf Grund der experimentellen Erfahrungen gewisse Voraussetzungen über den Verlauf der Partialdruckkurven macht.

Logarithmiert man die beiden Gleichungen (2) und differenziert sie hierauf nach  $x$ , so folgen als Gleichungen der Tangenten an die Partialdruckkurven:

$$\begin{aligned} \frac{dp_1}{dx_1} &= \frac{p_1}{x_1} \{ \alpha_0 - \alpha_1 x_1 - \alpha_2 x_1 (1-x) - \dots \} \\ \frac{dp_2}{dx_1} &= \frac{p_2}{1-x_1} \{ -\beta_0 + \beta_1 (1-x_1) + \beta_2 (1-x_1) x_1 + \dots \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Wird in denselben  $x_1 = 0$ , resp.  $= 1$  gesetzt, so folgt:

$$\left( \frac{dp_2}{dx_1} \right)_0 = -(\beta_0 - \beta_1) P_2 \quad \text{und} \quad \left( \frac{dp_1}{dx_1} \right)_1 = (\alpha_0 - \alpha_1) P_1. \quad (5)$$

Nun darf man für verdünnte Lösungen die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes voraussetzen, welches besagt, dass die Erniedrigung des Partialdruckes des Lösungsmittels direkt proportional der Molekelzahl des

<sup>1)</sup> Loc. cit.

aufgelösten Stoffes ist. In analytischer Formulierung lautet diese Bedingung folgendermassen:

$$\left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_{x_1=0} = -P_2 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_{x_1=1} = P_1. \quad (6)$$

Aus den Gleichungen (3), (5) und (6) folgt nun:

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1 \quad \text{und} \quad \alpha_1 = \beta_1 = 0. \quad (7)$$

Setzt man diese letzte Bedingung in die ursprünglichen Gleichungen (2) ein, so nehmen dieselben folgende Gestalt an:

$$p_1 = P_1 x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \dots}$$

$$p_2 = P_2 (1-x_1) e^{\frac{\beta_2}{2}x_1^2 + \frac{\beta_3}{3}x_1^3 + \dots} \quad (8)$$

Eine weitere Bedingung ergibt sich, falls die flüssige Phase für jedes Mischungsverhältnis der beiden Komponenten homogen bleiben soll. Dann dürfen die beiden Partialdruckkurven keine Kulminationen aufweisen, d. h. für keinen Wert von  $x_1$  darf  $\frac{dp_1}{dx_1}$  sowie  $\frac{dp_2}{dx_1}$  gleich Null werden. Dies ergibt folgende Ergänzungsbedingungen:

$$1 - \alpha_2 x_1 (1-x_1) - \alpha_3 x_1 (1-x_1)^2 - \dots > 0$$

$$1 - \beta_2 (1-x_1) x_1 - \beta_3 (1-x_1) x_1^2 - \dots > 0. \quad (9)$$

Was nun die konstanten Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  anbetrifft, so hatte seinerzeit Kohnstamm<sup>1)</sup> behauptet, dass sich der physikalische Sinn derselben „selbstverständlich“ nicht ermitteln lässt. So schlimm ist es damit nicht bestellt. Um die physikalische Bedeutung dieser Konstanten darzutun, genügt es, folgende Operationen auszuführen: Man differenziere die Gleichungen (8) nach  $x_1$  und setze in den erhaltenen Differenzialkoeffizienten  $x_1 = 0$  resp.  $= 1$ . Dies ergibt folgende zwei Tangentengleichungen:

$$\left(\frac{dp_1}{dx_1}\right)_{x_1=0} = P_1 e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \dots}$$

$$\left(\frac{dp_2}{dx_1}\right)_{x_1=1} = -P_2 e^{\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \dots}, \quad (10)$$

die nichts andres als einen analytischen Ausdruck des bekannten Absorptionsgesetzes von Henry darstellen. Die in diesen Gleichungen auftretenden konstanten Faktoren:

$$e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \dots} = a \quad \text{und} \quad e^{\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3}} = b \dots \quad (11)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 36, 51 (1901).

haben die Bedeutung von relativen Verteilungs- resp. Löslichkeitskoeffizienten. Dies ist folgendermassen zu verstehen. Bedeuten  $C_1'$  und  $C_1''$  die Konzentrationen (Dichten) der reinen Komponente 1 in der flüssigen, resp. gasförmigen Phase  $C_2'$  und  $C_2''$  die entsprechenden Konzentrationen der Komponente 2, ferner  $c_1'$ ,  $c_1''$  und  $c_2'$ ,  $c_2''$  die Konzentrationen derselben Komponenten in den binären Gemischen, so ist im allgemeinen:

$$\frac{c_1''}{c_1'} \geq \frac{C_1''}{C_1'} \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} \geq \frac{C_2''}{C_2'}$$

und wenn das Konzentrationsverhältnis für die reinen Komponenten gleich Eins gesetzt wird, d. h.:

$$\frac{C_1''}{C_1'} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{C_2''}{C_2'} = 1,$$

dann wird:

$$\frac{c_1''}{c_1'} \geq 1 \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} \geq 1. \quad (12)$$

Nun stellen die konstanten Faktoren  $a$  und  $b$  der Gleichungen (10) nichts anderes als diese relativen Löslichkeitskoeffizienten dar, d. h. es ist:

$$a = \frac{c_1''}{c_1'} \quad \text{und} \quad b = \frac{c_2''}{c_2'} \quad (13)$$

und dementsprechend:

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \dots\right) = \ln\left(\frac{c_1''}{c_1'}\right) \quad \text{und} \quad \left(\frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \dots\right) = \ln\left(\frac{c_2''}{c_2'}\right). \quad (14)$$

Durch die Grösse dieser relativen Löslichkeitskoeffizienten wird der Charakter der Partialdruck- und somit auch der Totaldruckkurven binärer Gemische vollkommen bestimmt.

Verschwanden nämlich die Koeffizienten  $\alpha_2, \alpha_3, \dots$ , also auch  $\beta_2, \beta_3, \dots$ , dann wird  $a = b = 1$  und  $\frac{c_1''}{c_1'} = \frac{c_2''}{c_2'} = 1$ , d. h. das Konzentrationsverhältnis der betreffenden Komponenten in der Gas- und Flüssigkeitsphase der Gemische wird identisch mit dem entsprechenden Konzentrationsverhältnis für die reinen Komponenten. Es werden also:

$$\frac{c_1''}{c_1'} = \frac{C_1''}{C_1'} \quad \text{und} \quad \frac{c_2''}{c_2'} = \frac{C_2''}{C_2'}$$

Die Gleichungen der Partialdruckkurven (8) nehmen für diesen Fall die Gestalt:

$$p_1 = P_1 x_1 \quad \text{und} \quad p_2 = P_2(1 - x_1) \quad (15)$$

an, d. h. sie verlaufen geradlinig und ebenso geradlinig verläuft auch die Totaldruckkurve der Gemische (neutrale Kurven).

Wird:

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \dots > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \dots > 0,$$

also:  $a > 1$  und  $b > 1$ ,

dann ist:  $\frac{c_1''}{c_1'} > \frac{C_1''}{C_1'}$  und  $\frac{c_2''}{c_2'} > \frac{C_2''}{C_2'}$ .

Beide Partialdruckkurven  $p_1 = f(x_1)$  und  $p_2 = \varphi(x_1)$  verlaufen in ihrer ganzen Ausdehnung oberhalb der Verbindungslinie der Punkte  $p_1 = 0$  für  $x_1 = 0$  und  $p_1 = P_1$  für  $x_1 = 1$ , resp:  $p_2 = P_2$  für  $x_1 = 0$  und  $p_2 = 0$  für  $x_1 = 1$ . Beide sind also positiv und demnach muss auch die resultierende Totaldampfdruckkurve positiv sein.

Für den Fall:

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \dots < 0, \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \dots < 0$$

hat man:  $a < 1$ ,  $b < 1$

und:  $\frac{c_1''}{c_1'} < \frac{C_1''}{C_1'}$ ,  $\frac{c_2''}{c_2'} < \frac{C_2''}{C_2'}$ .

Die beiden Partialdruckkurven verlaufen in ihrer ganzen Ausdehnung unterhalb der genannten Verbindungslinie, sind demnach negativ, und ebenso negativ ist auch die Totaldampfdruckkurve der Gemische.

Nun ist es denkbar, dass gleichzeitig:

$$\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} + \dots > 0, \quad \text{und} \quad \frac{\beta_2}{2} + \frac{\beta_3}{3} + \dots < 0$$

sind, d. h.:  $a > 1$ ,  $b < 1$ ,

und:  $\frac{c_1''}{c_1'} > \frac{C_1''}{C_1'}$ ,  $\frac{c_2''}{c_2'} < \frac{C_2''}{C_2'}$ .

In diesem Falle würde die eine Partialdruckkurve positiv, die andre dagegen negativ sein, und die resultierende Totaldruckkurve würde einen teilweise positiven, teilweise aber negativen Verlauf haben.

Setzt man, der Einfachheit wegen, die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten einander gleich, also  $P_1 = P_2$ , dann ergeben sich aus der Betrachtung dieser Löslichkeitsverhältnisse der Dämpfe der einzelnen Komponenten in ihren flüssigen Gemischen vier Typen von Totaldampfdruckkurven, die in Fig. 1 graphisch dargestellt sind.

Aus obigen Ausführungen folgt unmittelbar, dass die Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische, im Falle dass  $P_1 = P_2$  wird, ausschliesslich durch die Grösse der relativen Löslichkeitskoeffizienten

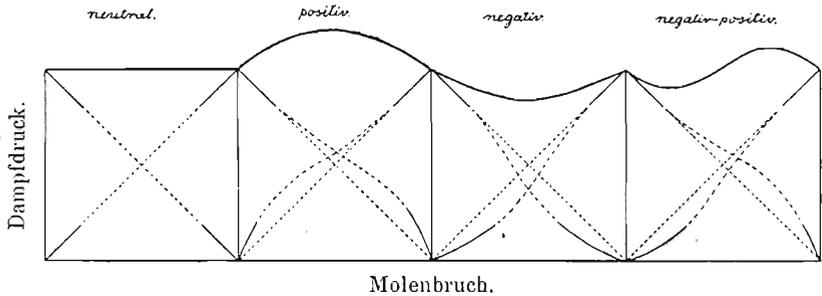


Fig. 1.

der Dämpfe der beiden Komponenten in ihren flüssigen Gemischen bestimmt werden. Falls aber  $P_1$  von  $P_2$  verschieden ist, so hat auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven einen massgebenden Einfluss noch das Verhältnis von  $P_1$  zu  $P_2$ .

#### 5. Typen der Partialdruckkurven, die sich aus den Margules'schen Integralgleichungen ableiten lassen.

In den Gleichungen (8) für  $p_1$  und  $p_2$  treten die Dampfdrucke der reinen Komponenten  $P_1$  und  $P_2$  als konstante Faktoren auf. Ihre absoluten Beträge haben demnach keinen Einfluss auf die Grösse der Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$ . Es ist also für die analytische Behandlung der Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  vollkommen gleichgültig, in was für Einheiten man dieselben ausdrücken wird. Gewöhnlich wird die Grösse der Totaldrucke und auch der Partialdampfdrucke in Millimetern Quecksilber angegeben. Man kann aber die Partialdrucke auch in Bruchteilen der Dampfdrucke der reinen Komponenten ausdrücken, und wird dann statt mit wirklichen mit sogenannten reduzierten Partialdrucken  $\pi_1$  und  $\pi_2$  operieren, wobei:

$$\pi_1 = \frac{p_1}{P_1}, \quad \pi_2 = \frac{p_2}{P_2} \quad (16)$$

und:

$$\frac{p_1}{P_1} = \pi_1 = x_1 e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \dots}$$

$$\frac{p_2}{P_2} = \pi_2 = (1-x_1) e^{\frac{\beta_2}{2}x_1^2 + \frac{\beta_3}{3}x_1^3 + \dots} \quad (17)$$

Diese neue Ausdruckweise bietet verschiedene Vorteile, weshalb wir sie im folgenden behalten werden.

Weiter wollen wir die Betrachtungen über den Einfluss der Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  auf die Gestalten der Partialdruckkurven auf Gleichungen beschränken, in denen nur zwei solche Konstanten, also nur  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , resp.  $\beta_2$  und  $\beta_3$  auftreten. Dies vorausgesetzt, können wir folgende drei Haupttypen von Partialdruckkurven unterscheiden:

1. Wird  $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$ , also auch  $\beta_2 = \beta_3 = 0$ ,

dann nehmen die beiden Gleichungen (17) die einfache Gestalt:

$$\pi_1 = x_1 \text{ und } \pi_2 = (1 - x_1) \quad (18)$$

an, d. h. die beiden reduzierten Partialdruckkurven nehmen die Gestalt gerader Linien an, die einander unter dem Winkel von  $45^\circ$  schneiden. Sie sind also symmetrisch gegen die Mittelordinate  $x_1 = (1 - x_1) = 0.5$  orientiert.

2. Ist  $\alpha_2 \geq 0$  und  $\alpha_3 = 0$ , dann muss gemäss der Differentialgleichung (1)  $\beta_3 = 0$  und  $\beta_2 = \alpha_2$  sein. Wegen dieser letzten Bedingung sind die beiden reduzierten Partialdruckkurven identisch und auch symmetrisch gegen die Mittelordinate orientiert. Je nach dem Vorzeichen von  $\alpha_2$  können sie positive oder negative Kurven darstellen, die durch Drehung um die Mittelordinate zur Deckung gebracht werden.

3. Ist schliesslich  $\alpha_2 \geq 0$  und  $\alpha_3 \geq 0$ , dann muss auch  $\beta_3 \geq 0$  sein, aber nicht notwendig  $\beta_2$ , das auch gleich Null werden kann. Da nun  $\beta_3$  das entgegengesetzte Vorzeichen von  $\alpha_3$  hat, so sind die beiden korrespondierenden Partialdruckkurven im allgemeinen asymmetrisch gegen die Mittelordinate und sie können sogar einen ganz verschiedenen Habitus aufweisen.

Dies ist selbstverständlich der allgemeinste und zugleich auch der verbreitetste Typus von Dampfdruckkurven. Es genügt, die Löslichkeitsverhältnisse der Dämpfe in den binären Gemischen zu überblicken, um zu der Überzeugung zu kommen, dass die Löslichkeit des Dampfes eines gegebenen Stoffes 1 in dem flüssigen Stoffe 2 nur zufällig mit der Löslichkeit des Dampfes des Stoffes 2 in der Flüssigkeit 1 übereinstimmen kann. Im allgemeinen werden diese Löslichkeiten mehr oder weniger voneinander verschieden sein.

Diese Einteilung der Partialdruckkurven in drei Haupttypen scheint den tatsächlich bestehenden Verhältnissen vollkommen zu entsprechen. In meiner ersten Mitteilung über die Dampfdrucke binärer Gemische<sup>1)</sup> hatte ich im ganzen 13 Flüssigkeitspaare untersucht. Davon wurde bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 175 (1900).

zweien ein geradliniger Verlauf der Partialdruckkurven (I. Typus) nachgewiesen, und zwar bei Gemischen von Benzol mit Äthylenchlorid und Äthylenbromid mit Propylenbromid.

Symmetrische Partialdruckkurven (II. Typus) zeigten nur Gemische von Essigsäure mit Toluol ( $\frac{\alpha_2}{2} = +0.90$ ) und Essigsäure mit Pyridin ( $\frac{\alpha_2}{2} = -3.64$ ). Dagegen die übrigen neun Flüssigkeitspaare zeigten asymmetrische Partialdruckkurven (III. Typus), deren Verlauf nur mittels Gleichungen mit zwei Konstanten ( $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ ) sich zahlenmässig wiedergeben liess.

Demnach trifft die von Ostwald<sup>1)</sup> gemachte Annahme, dass die Partialdruckkurven binärer Gemische stets symmetrisch verlaufen müssen, nicht allgemein zu. Im Gegenteil bilden die symmetrischen Partialdruckkurven nur einen besondern Fall der asymmetrischen.

Was nun die asymmetrischen Partialdruckkurven anbetrifft, so können dieselben ihrerseits noch in zwei Untergruppen eingeteilt werden, je nachdem die Koeffizienten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  das gleiche oder entgegengesetzte Vorzeichen haben. Im ersten Falle werden beide korrespondierende Partialdruckkurven positiv, falls  $\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} > 0$  ist, und negativ, falls  $-\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_3}{3} < 0$  ist. Zugleich werden beide Kurven vom gleichen Typus sein.

Im zweiten Falle wird es aber von der relativen Grösse der einzelnen Koeffizienten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  abhängen, ob beide Partialdruckkurven denselben oder verschiedenen Typus aufweisen werden. Denn es kann bei  $\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_3}{3} < 0$  die erste Kurve negativ, dagegen die zweite, wegen  $\frac{\alpha_2}{2} - \frac{\alpha_3}{6} > 0$ , positiv ausfallen. Ebenso kann bei  $-\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} > 0$  die erste Kurve positiv und die zweite, wegen  $-\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} < 0$ , negativ sein.

Dass derartige Kombinationen möglich sind, scheint das Flüssigkeitspaar Wasser mit Pyridin zu beweisen. Für dasselbe hatte ich nämlich beobachtet, dass die Partialdruckkurve des Pyridins teilweise negativ, teilweise aber positiv verläuft, wogegen die Partialdruckkurve des Wassers einen nur positiven Verlauf hat.

Aus der Kombination zweier derartiger Partialdruckkurven, von denen die eine positiv, die andre aber negativ ist, können Total-

<sup>1)</sup> Lehrbuch d. allgem. Chemie 3, 642 (1899).

dampfdruckkurven mit einem Maximum neben einem Minimum oder mit einem Wendepunkt neben einem Minimum, resp. Maximum resultieren. Ein Beispiel hiervon würde zurzeit nur das von Caubet untersuchte System  $CH_3 + SO_4$  bieten.

Fassen wir die Ergebnisse dieses Kapitels zusammen, so sehen wir, dass man alle Partialdruckkurven in zwei grosse Klassen, die symmetrischen und asymmetrischen, einteilen kann. Die symmetrischen zerfallen ihrerseits in neutrale<sup>1)</sup>, positive und negative, die asymmetrischen dagegen in gleichartige und ungleichartige. Die gleichartigen können paarweise positiv oder negativ sein, dagegen die ungleichartigen bilden Kombinationen negativer Kurven mit positiven.

#### 6. Berechnung einiger Partial- und Totaldampfdruckkurven für homogene binäre Gemische.

Um ein anschauliches Bild von den eben geschilderten Partialdruckverhältnissen binärer Gemische zu erhalten und zugleich mich über den Einfluss der Partialdruckkurven auf die Gestalt der resultierenden Totaldampfdruckkurve zu orientieren, hatte ich mittels der Margules'schen Integralgleichungen gegen hundert Partial- und Totaldampfdruckkurven berechnet, indem in systematischer Folge den Koeffizienten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  bestimmte Zahlenwerte erteilt wurden. Von diesem grossen Zahlenmaterial will ich hier nur einige wenige Beispiele anführen, die besonders geeignet sind, das vorhin Gesagte prägnant zum Ausdruck zu bringen. Selbstverständlich eignen sich dazu vor allem solche Kurven die mit grossen Zahlenwerten der Koeffizienten  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  berechnet wurden, also Kurven, denen man in der Praxis nur selten begegnen wird.

Die betreffenden Rechnungen wurden mittels der reduzierten Gleichungen (17) derart ausgeführt, dass man für die Koeffizienten  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  bestimmte Zahlenwerte festsetzte und dann für neun verschiedene Werte des Molenbruches  $x_1$  die zugehörigen reduzierten Partialdrucke  $\pi_1$  und  $\pi_2$  berechnete, deren Summe die entsprechenden Totaldrucke  $\pi$  ergab. Die Zusammensetzung der Gasphase (des Dampfes)  $x_2$  ergab sich nun

$$\text{aus dem Verhältnis } \frac{\pi_1}{\pi} = x_2, \text{ resp. } \frac{\pi_2}{\pi} = (1 - x_2).$$

Aus diesen Daten wurden dann die entsprechenden Kurven konstruiert.

In folgenden Tabellen 2—9 sind alle nötigen Zahlen unter den bereits erläuterten Bezeichnungen angeführt, wobei durch  $P_1 : P_2$  das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten der Gemische angezeigt wurde.

<sup>1)</sup> Als neutrale will ich, in Anlehnung an die Roozeboomsche Klassifikation, die geradlinig verlaufenden Partialdruckkurven bezeichnen.

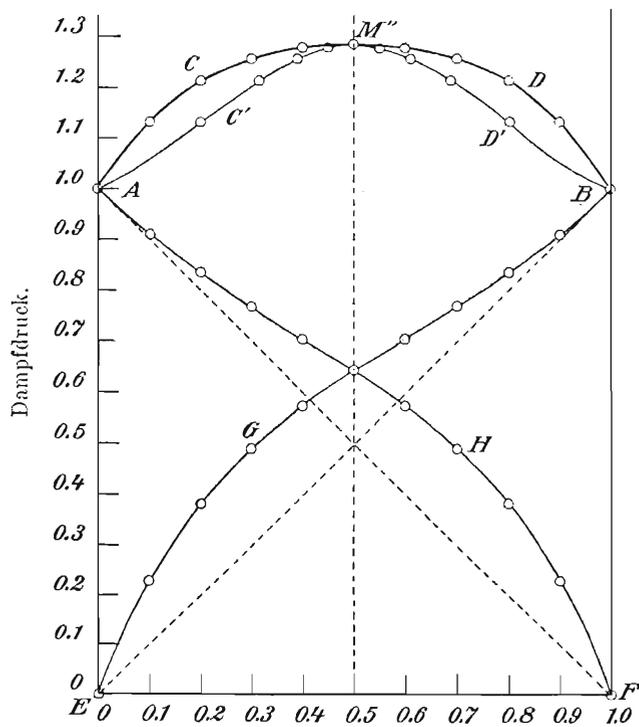


Fig. 2. Molenbruch  $x_1$ .

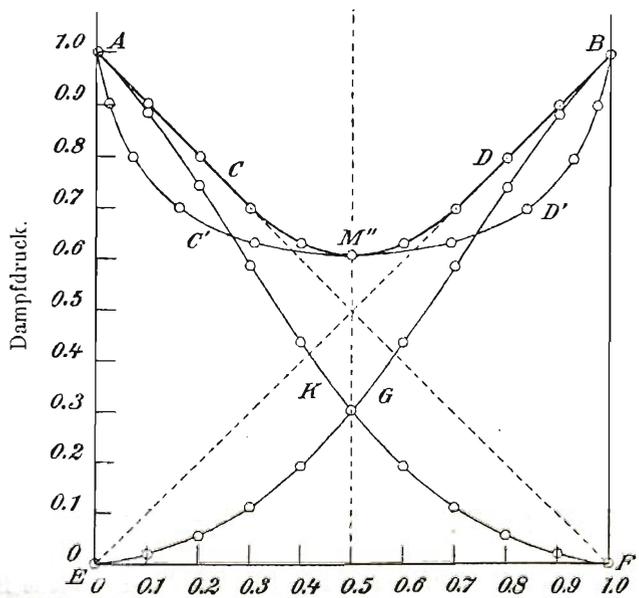


Fig. 3. Molenbruch  $x_1$ .

## a) Symmetrische Partialdruckkurven.

Tabelle 2.  
Positive Kurven.Tabelle 3.  
Negative Kurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = +1, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = -2, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 1$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.2248	0.9088	1.1336	0.1983	0.0198	0.8820	0.9018	0.0017
3	0.2	0.3793	0.8328	1.2121	0.3129	0.0556	0.7386	0.7942	0.0081
4	0.3	0.4897	0.7660	1.2557	0.3900	0.1126	0.5846	0.6972	0.0259
5	0.4	0.5735	0.7042	1.2777	0.4489	0.1947	0.4357	0.6304	0.0661
6	0.5	0.6421	0.6421	1.2842	0.5000	0.3033	0.3033	0.6066	0.1432
7	0.6	0.7042	0.5735	1.2777	0.5511	0.4357	0.1947	0.6304	0.2696
8	0.7	0.7660	0.4897	1.2557	0.6100	0.5846	0.1126	0.6972	0.4464
9	0.8	0.8328	0.3793	1.2121	0.6871	0.7386	0.0556	0.7942	0.6549
10	0.9	0.9088	0.2248	1.1336	0.8017	0.8820	0.0198	0.9018	0.8561
11	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0

Aus den Fig. 2 und 3 ist ersichtlich, dass Kombinationen zweier symmetrischer Partialdruckkurven nur Totaldampfdruckkurven mit einem einzigen ausgezeichneten Punkt, einem Maximum oder Minimum, ergeben können. Wird auch die Bedingung (9) der Homogenität der flüssigen Phase fallen gelassen, und werden  $\alpha_2$  grössere Zahlenwerte als 4 erteilt, so resultieren auch dann Totaldampfdruckkurven mit einem einzigen ausgezeichneten Punkt. Demnach lässt sich der von Ostwald beschriebene Fall  $C^1$ ), welcher durch zwei Maxima und ein dazwischen liegendes Minimum gekennzeichnet ist, durch Kombinationen lauter symmetrischer Partialdruckkurven nicht erzielen.

## b) Asymmetrische Partialdruckkurven gleichen Typus.

Tabelle 4.  
Positive Kurven.Tabelle 5.  
Negative Kurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = 0, \frac{\alpha_3}{3} = +2, P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = 0, \frac{\alpha_3}{3} = -5, P_1 : P_2 = 1$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.4295	0.9255	1.3550	0.3171	0.0026	0.8390	0.8416	0.0031
3	0.2	0.5568	0.8876	1.4444	0.3855	0.0154	0.6169	0.6323	0.0244
4	0.3	0.5958	0.8688	1.4646	0.4067	0.0540	0.4080	0.4620	0.1169
5	0.4	0.6163	0.8533	1.4696	0.4193	0.1358	0.2488	0.3846	0.3531
6	0.5	0.6421	0.8245	1.4666	0.4377	0.2676	0.1432	0.4108	0.6515
7	0.6	0.6821	0.7649	1.4470	0.4713	0.4357	0.0791	0.5148	0.8463
8	0.7	0.7387	0.6570	1.3957	0.5293	0.6116	0.0423	0.6539	0.9354
9	0.8	0.8128	0.4899	1.3027	0.6241	0.7686	0.0213	0.7899	0.9729
10	0.9	0.9018	0.2643	1.1661	0.7732	0.8954	0.0088	0.9042	0.9902
11	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0

1) Lehrbuch d. allgem. Chemie 3, 618 (1900).

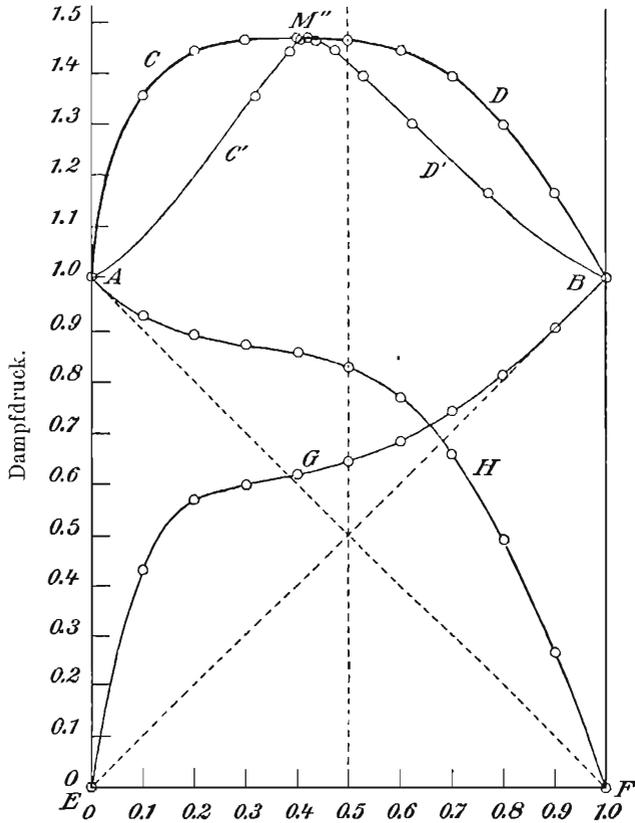


Fig. 4. Molenbruch  $x$ .

Auch asymmetrische Partialdruckkurven gleichen Typus können nur Totaldampfdruckkurven mit einem einzigen ausgezeichneten Punkt ergeben.

c) Asymmetrische Partialdruckkurven verschiedenen Typus.

Tabelle 6.

Positive mit negativ-positiver Kurve.

Tabelle 7.

Zwei negativ-positive Kurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = +3, \frac{\alpha_3}{3} = -3, P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = +3, \frac{\alpha_3}{3} = -4, P_1 : P_2 = 1$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_3$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.1275	0.8892	1.0167	0.1257	0.0615	0.8768	0.9383	0.0656
3	0.2	0.2936	0.7718	1.0654	0.2755	0.1760	0.7326	0.9086	0.1936
4	0.3	0.4662	0.6633	1.1295	0.4129	0.3309	0.5954	0.9263	0.3573
5	0.4	0.6163	0.5720	1.1883	0.5186	0.4965	0.4796	0.9761	0.5088
6	0.5	0.7276	0.5000	1.2276	0.5928	0.6421	0.3894	1.0315	0.6226
7	0.6	0.8004	0.4457	1.2461	0.6424	0.7508	0.3223	1.0731	0.6997
8	0.7	0.8455	0.4025	1.2480	0.6775	0.8230	0.2719	1.0949	0.7515
9	0.8	0.8806	0.3557	1.2363	0.7124	0.8736	0.2273	1.1009	0.7936
10	0.9	0.9245	0.2643	1.1888	0.7775	0.9237	0.1626	1.0863	0.8502
11	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

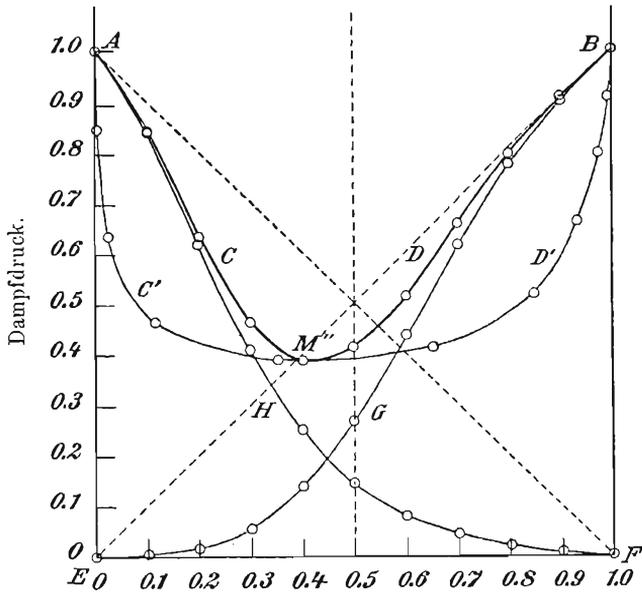


Fig. 5. Molenbruch  $x_1$ .

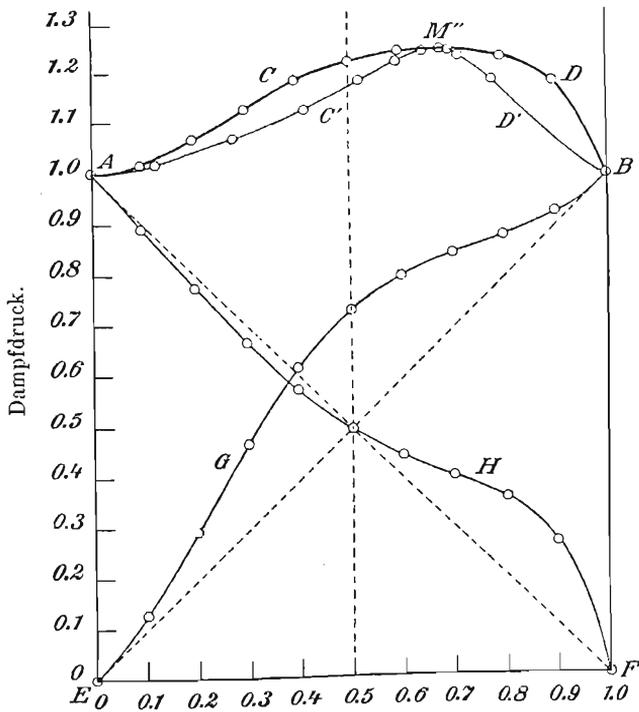


Fig. 6. Molenbruch  $x_1$ .

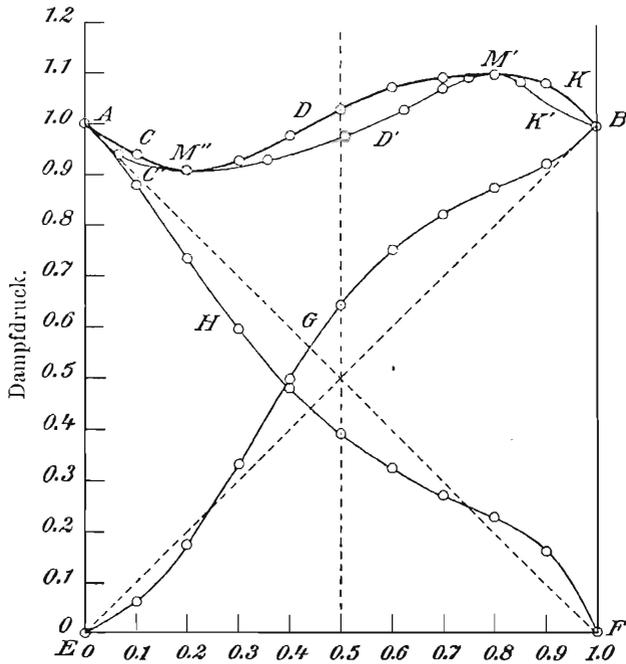


Fig. 7. Molenbruch  $x$ .

Tabelle 8.

Zwei positiv-negative Kurven.

Tabelle 9.

Zwei positiv-negative Kurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = -3, \frac{\alpha_3}{3} = +4, P_1 : P_2 = 1$				$\frac{\alpha_2}{2} = +9, \frac{\alpha_3}{3} = -12, P_1 : P_2 = 1$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_3$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.1626	0.9237	1.0363	0.1496	0.0233	0.8324	0.8557	0.0272
3	0.2	0.2273	0.8736	1.1009	0.2065	0.1362	0.6144	0.7506	0.1815
4	0.3	0.2719	0.8231	1.0950	0.2483	0.4024	0.4305	0.8329	0.4832
5	0.4	0.3223	0.7508	1.0731	0.3004	0.7649	0.3065	1.0714	0.7139
6	0.5	0.3894	0.6421	1.0315	0.3776	1.0590	0.2362	1.2952	0.8174
7	0.6	0.4796	0.4965	0.9761	0.4915	1.1750	0.2092	1.3842	0.8487
8	0.7	0.5953	0.3309	0.9262	0.6427	1.1390	0.2237	1.3627	0.8354
9	0.8	0.7326	0.1760	0.9086	0.8063	1.0420	2.2936	1.3356	0.7800
10	0.9	0.8768	0.0615	0.9383	0.9346	0.9729	0.4296	1.4025	0.6939
11	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0	1.0	0.0	1.0	1.0

Aus diesen Tabellen 6 bis 9 und den zugehörigen Figg. 6 bis 9 folgt vor allem, dass mit der Duhem-Marguleschen Differentialgleichung (1) Kombinationen von Partialdruckkurven ganz verschiedenen Typus verträglich sind. Dadurch wird die von Ostwald aufgestellte Beschränkung hinfällig, „dass nur Kurven von gleichem Typus gleichzeitig auftreten können“<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> W. Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie 3, 642.

Weiter zeigen obige Figuren, dass Kombinationen positiver Partialdruckkurven mit negativ-positiven Totaldampfdruckkurven mit einem Maximum- und einem Wendepunkt ergeben können (Fig. 6). Dagegen resultieren aus Kombinationen positiv-negativer Partialdruckkurven mit negativ-positiven solche Totaldampfdruckkurven, in welchen gleichzeitig

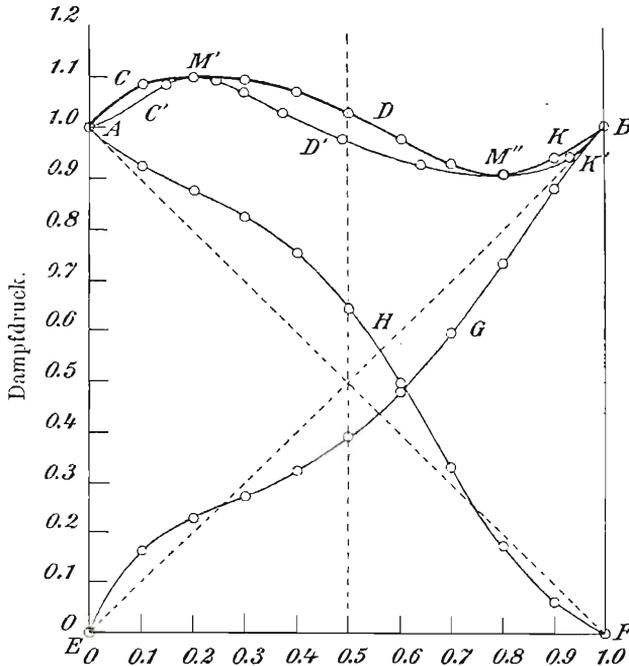


Fig. 8. Molenbruch  $x_1$ .

zwei ausgezeichnete Punkte, nämlich ein Maximum neben einem Minimum auftreten können (Figg. 7 und 8).

Die experimentelle Erforschung der Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische ist bis jetzt noch zu wenig vorgeschritten, damit wir diese letzten Typen von Totaldampfdruckkurven durch geeignete Beispiele illustrieren könnten. Im ganzen sind ja nicht einmal 30 Totaldampfdruckkurven genau bestimmt worden! Das einzige bekannte Beispiel einer Kombination ungleichartiger Partialdruckkurven liefern die von mir untersuchten Pyridin—Wassergemische<sup>1)2)</sup>, in denen neben der po-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 196 (1900).

<sup>2)</sup> Ein zweites Beispiel bietet das von Makowiecki (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 216 [1908]) untersuchte System Aceton + Wasser, das neben der positiven Partialkurve des Acetons die negativ-positive des Wassers aufweist.

sitiven Partialdruckkurve des Wassers die negativ-positive des Pyridins auftritt<sup>1)</sup>.

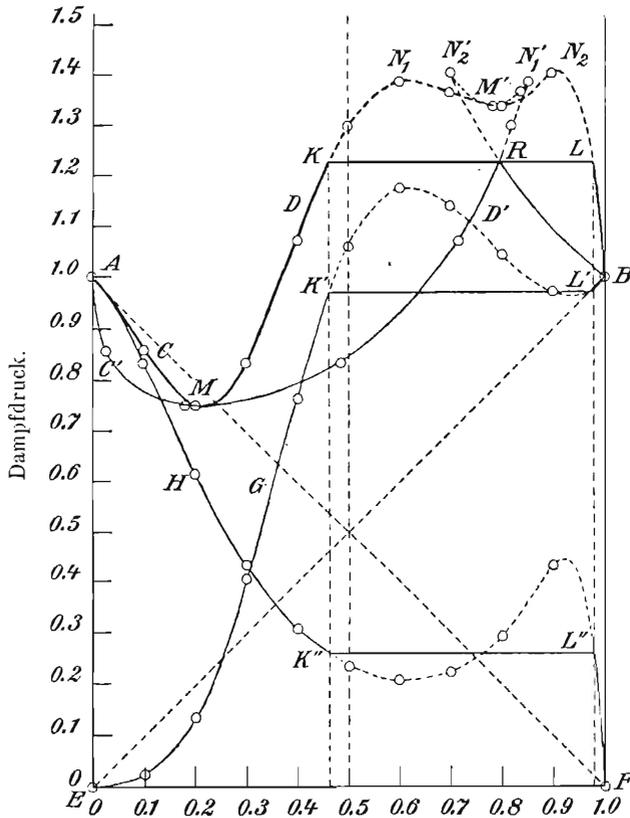


Fig. 9. Molenbruch  $x$ .

Obwohl die Besprechung der Partialdruckverhältnisse heterogener binärer Gemische für eine spätere Mitteilung reserviert sein soll, so habe ich dennoch in Tabelle 9 und Fig. 9 ein derartiges Gemisch angeführt, um zu zeigen, dass die Margules'schen Integralgleichungen auch diese komplizierten Dampfdruckverhältnisse zum Ausdruck bringen können. Die in Fig. 9 abgebildete Totaldampfdruckkurve  $ACMDKRLB$

<sup>1)</sup> Kuenen (Theorie der Verdampfung und Verflüssigung. Leipzig 1906. S. 129) zählt noch folgende drei Flüssigkeitspaare auf, deren Totaldampfdruckkurven einen konkav-konvexen Verlauf aufweisen sollen, nämlich Wasser mit Methylalkohol, Amylen mit Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff mit Nitrobenzol. Die betreffenden Messungen sind aber nicht genügend vollständig und exakt, um sich auf sie verlassen zu können.

zeigt in  $M$  ein Minimum und ausserdem den, dem heterogenen Gebiet entsprechenden, geradlinigen Teil  $KRL$ . Das charakteristische Merkmal heterogener Gemische, dass nämlich der Dampf der beiden koexistenten, flüssigen Phasen ( $K$  und  $L$ ) dieselbe Zusammensetzung ( $R$ ) aufweist, wird von dieser Kurve zum Ausdruck gebracht.

### 7. Über den Einfluss des Verhältnisses der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische.

Die Analyse der Dampfdruckverhältnisse binärer Gemische abschliessend, erübrigt es noch der tatsächlich beobachteten konkreten Totaldampfdruckkurven kurz zu gedenken. Den Übergang von den reduzierten Dampfdruckkurven zu den reellen ermöglicht uns die Betrachtung des Einflusses, den das Verhältnis der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische ausübt. Wir wollen diesen Einfluss an einigen konkreten Beispielen anschaulich demonstrieren, indem einige der früher berechneten Dampfdruckkurven für den Fall umgerechnet wurden, dass das Verhältnis der Dampfdrucke reiner Komponenten grösser als 1 wird. Zu dem Zwecke hatte ich die in Tabellen 2, 3, 7 und 8 angeführten Partialdruckwerte für das Verhältnis der Dampfdrucke reiner Komponenten gleich 2 und 3 umgerechnet ( $P_1 : P_2^* = 2$ , resp. 3), und aus diesen Partialdrucken die in Figg. 10, 11, 12 und 13 dargestellten Totaldampfdruckkurven konstruiert.

Tabelle 10 (korresp. Tabelle 2).

Positive symmetrische Partialdruckkurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = +1, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 2$				$\frac{\alpha_2}{2} = +1, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 3$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.4496	0.9088	1.3584	0.3310	0.6744	0.9088	1.5832	0.4258
3	0.2	0.7586	0.8328	1.5914	0.4766	1.1379	0.8328	1.9707	0.5772
4	0.3	0.9794	0.7660	1.7454	0.5613	1.4691	0.7660	2.2351	0.6573
5	0.4	1.1470	0.7042	1.8512	0.6195	1.7205	0.7042	2.4247	0.7096
6	0.5	1.2842	0.6421	1.9263	0.6668	1.9263	0.6421	2.5684	0.7499
7	0.6	1.4084	0.5735	1.9819	0.7104	2.1126	0.5735	2.6861	0.7865
8	0.7	1.5320	0.4897	2.0217	0.7578	2.2980	0.4897	2.7877	0.8243
9	0.8	1.6656	0.3793	2.0449	0.8147	2.4984	0.3793	2.8777	0.8652
10	0.9	1.8176	0.2248	2.0424	0.8898	2.7264	0.2248	2.9512	0.9241
11	1.0	2.0	0.0	2.0	1.0	3.0	0.0	3.0	1.0

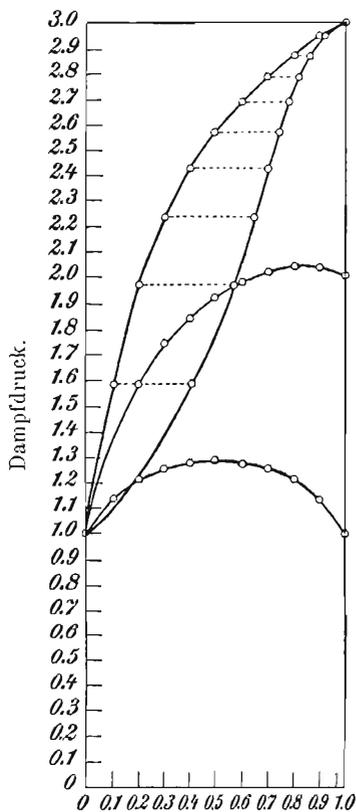
Molenbruch  $x_1$ .

Fig. 10.

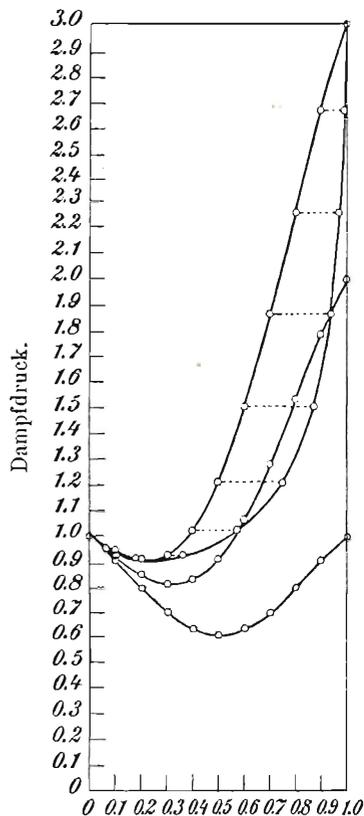
Molenbruch  $x_1$ .

Fig. 11.

Tabelle 11 (korresp. Tabelle 3).  
Negative symmetrische Partialdruckkurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = -2, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1:P_2 = 2$				$\frac{\alpha_2}{2} = -2, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1:P_2 = 3$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.1
2	0.1	0.0396	0.8820	0.9216	0.0430	0.0594	0.8820	0.9414	0.0631
3	0.2	0.1112	0.7386	0.8498	0.1308	0.1668	0.7386	0.9054	0.1843
4	0.3	0.2252	0.5846	0.8098	0.2782	0.3378	0.5846	0.9224	0.3662
5	0.4	0.3894	0.4357	0.8251	0.4719	0.5841	0.4357	1.0198	0.5731
6	0.5	0.6066	0.3033	0.9099	0.6667	0.9099	0.3033	1.2133	0.7501
7	0.6	0.8714	0.1947	1.0661	0.8174	1.3071	0.1947	1.5018	0.8702
8	0.7	1.1692	0.1126	1.2818	0.9124	1.7538	0.1126	1.8664	0.9396
9	0.8	1.4772	0.0556	1.5328	0.9638	2.2158	0.0556	2.2714	0.9754
10	0.9	1.7640	0.0198	1.7838	0.9891	2.6460	0.0198	2.6658	0.9926
11	1.0	2.0	0.0	2.0	1.0	3.0	0.0	3.0	1.0

Tabelle 12 (korresp. Tabelle 7).

Positiv-negative Partialdruckkurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = +3, \frac{\alpha_3}{3} = -4, P_1:P_2=2$				$\frac{\alpha_2}{2} = +3, \frac{\alpha_3}{3} = -4, P_1:P_2=3$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.1230	0.8768	0.9998	0.1230	0.1845	0.8768	1.0613	0.1739
3	0.2	0.3520	0.7326	1.0846	0.3245	0.5280	0.7326	1.2606	0.4188
4	0.3	0.6618	0.5954	1.2572	0.5264	0.9927	0.5954	1.5881	0.6350
5	0.4	0.9930	0.4796	1.4726	0.6743	1.4895	0.4796	1.9691	0.7565
6	0.5	1.2842	0.3894	1.6736	0.7674	1.9263	0.3894	2.3157	0.8320
7	0.6	1.5016	0.3223	1.8239	0.8233	2.2524	0.3223	2.5747	0.8750
8	0.7	1.6460	0.2719	1.9179	0.8582	2.4690	0.2719	2.7409	0.9007
9	0.8	1.7472	0.2273	1.9745	0.8845	2.6208	0.2273	2.8481	0.9202
10	0.9	1.8474	0.1626	2.0100	0.9189	2.7711	0.1626	2.9337	0.9448
11	1.0	2.0	0.0	2.0	1.0	3.0	0.0	3.0	1.0

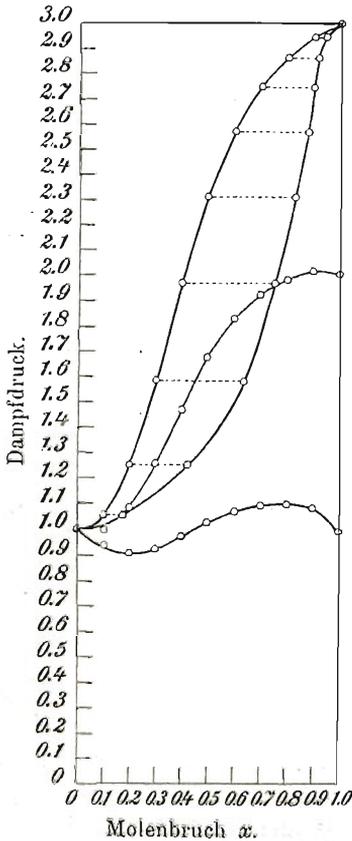


Fig. 12.

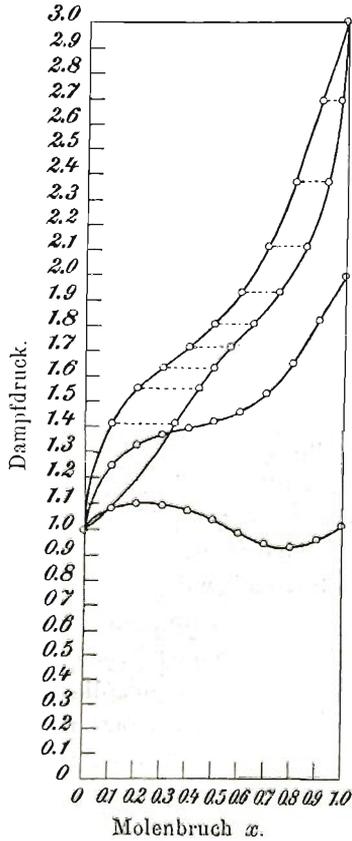


Fig. 13.

Tabelle 13 (korresp. Tabelle S).  
 Positiv-negative Partialdruckkurven.

Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = -3, \frac{\alpha_3}{3} = +4, P_1:P_2 = 2$				$\frac{\alpha_2}{2} = -3, \frac{\alpha_3}{3} = +4, P_1:P_2 = 3$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	0.3252	0.9237	1.2489	0.2604	0.4878	0.9237	1.4115	0.3456
3	0.2	0.4546	0.8736	1.3282	0.3423	0.6819	0.8736	1.5555	0.4384
4	0.3	0.5438	0.8231	1.3669	0.3978	0.8157	0.8231	1.6388	0.4978
5	0.4	0.6446	0.7508	1.3954	0.4619	0.9669	0.7508	1.7177	0.5630
6	0.5	0.7788	0.6421	1.4209	0.5480	1.1682	0.6421	1.8103	0.6454
7	0.6	0.9592	0.4965	1.4557	0.6589	1.4388	0.4965	1.9353	0.7432
8	0.7	1.1906	0.3309	1.5215	0.7832	1.7859	0.3309	2.1168	0.8435
9	0.8	1.4652	0.1760	1.6412	0.8932	2.1978	0.1760	2.3738	0.9260
10	0.9	1.7536	0.0615	1.8151	0.9658	2.6304	0.0615	2.6919	0.9772
11	1.0	2.0	0.0	2.0	1.0	3.0	0.0	3.0	1.0

Wie aus diesen Kurven zu ersehen ist, werden die in den reduzierten Totaldampfdruckkurven auftretenden ausgezeichneten Punkte durch Änderungen des Verhältnisses  $P_1:P_2 \geq 1$  mehr oder weniger nach den Abszissen  $x_1 = 0$ , resp. 1 verschoben, bis sie bei einem gewissen Betrage dieser Verhältnisse ganz aus der Dampfdruckkurve verschwinden. Und zwar wandern bei  $P_1:P_2 > 1$  die Maxima der Totaldampfdruckkurven nach der Ordinate  $P_1$  und die Minima nach der Ordinate  $P_2$ . Bei  $P_1:P_2 < 1$  wird diese Verschiebung in entgegengesetzter Richtung stattfinden.

Nun wissen wir, dass das Verhältnis der Dampfdrucke  $P_1$  zu  $P_2$  zweier einheitlicher Flüssigkeiten durch Änderungen ihrer Temperatur im allgemeinen auch geändert wird. Hieraus folgt, dass die Lage der in den Totaldampfdruckkurven binärer Gemische auftretenden Maxima und Minima nur dann durch Änderungen der Temperatur jener Gemische nicht verschoben wird, wenn das Verhältnis der Dampfdrucke der Komponenten dieser Gemische durch jene Temperaturänderungen nicht beeinflusst wird. Da dieses aber nur in seltenen Fällen annähernd zutrifft, so werden im allgemeinen die Maxima der Totaldampfdruckkurven nach der Seite derjenigen Komponente wandern, deren Dampfdruck mit steigender Temperatur im schnelleren Tempo zunimmt. Die Minima dagegen werden nach der Seite der zweiten Komponente mit langsamer steigendem Dampfdruck verschoben.

Die Betrachtungen dieser Verhältnisse führen uns unmittelbar zu der vielumstrittenen Frage nach den Kriterien der chemischen Wechselwirkung in binären flüssigen Gemischen. Bekanntlich war Bineau<sup>1)</sup> einer der ersten, die prägnant die Meinung ausgesprochen hatten, dass die Konstanz des Siedepunktes eines flüssigen binären Gemisches auf

<sup>1)</sup> Ann. Chim. phys. [3] 7, 257 (1843).

das Zustandekommen einer chemischen Verbindung zwischen den Komponenten dieses Gemisches hindeutet. Diese Meinung wurde später durch die umfassenden Experimentaluntersuchungen von Roscoe<sup>1)</sup> widerlegt, welche ergeben haben, dass die Zusammensetzung solcher konstant siedender Gemische keinen einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entspricht, und ausserdem durch den Druck, unter welchem man jene Gemische sieden lässt, stark verändert wird. Trotzdem liessen sich die Anhänger dieser sogenannten „Hydrattheorie“ durch die Roscoeschen Untersuchungen nicht überzeugen, und manche von ihnen, wie z. B. der berühmte russische Forscher Mendelejew<sup>2)</sup> hat sein ganzes Leben lang an derselben festgehalten und bemühte sich, deren Richtigkeit durch umfassende Untersuchungen der spez. Gewichte binärer Lösungen nachzuweisen<sup>3)</sup>.

Es liegt mir ferne auf diese Fragen hier näher einzugehen. Nur möchte ich eine kurze Bemerkung zu einer Aussage von Ostwald in seiner bekannten Faradayvorlesung über Elemente und Verbindungen<sup>4)</sup> machen. Ostwald betrachtet als chemische Individuen solche Lösungen, die über ein endliches Gebiet von Temperaturen und Drucken hylatrope Phasen bilden. Das heisst, bilden zwei flüssige Stoffe Lösungen, die Maxima oder Minima des Totaldampfdruckes aufweisen (resp. Minima oder Maxima der Siedepunktskurven), und bleibt die Lage dieser ausgezeichneten Punkte ihrer Dampfdruckkurven (resp. Siedekurven) über ein endliches Temperaturgebiet (resp. Druckgebiet) unveränderlich, so stellt jenes Gemisch, das diesem ausgezeichneten Punkte entspricht, eine chemische Verbindung dar. Hierzu möchte ich bemerken, dass ein solcher Fall nur dann möglich wird, falls auch das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten über dasselbe endliche Gebiet von Temperaturen konstant bleibt. Das Zusammentreffen dieser Bedingungen erscheint mir aber recht unwahrscheinlich.

Kehren wir nochmals zu unsern Partialdruckkurven zurück und lassen das Verhältnis der Dampfdrucke der reinen Komponenten der Lösungen noch weiter zunehmen, so wird bereits für  $P_1 : P_2 = \text{ca. } 20$  die resultierende Totaldampfdruckkurve die Gestalt der Partialdruckkurve  $\pi_1 = f(x_1)$  annehmen. Man ersieht dies ganz deutlich aus den Zahlenwerten der Tabellen 14 und 15 und noch besser aus den zugehörigen Figg. 14 und 15<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 116, 203 (1860); 125, 319 (1862); 121, 353 (1861).

<sup>2)</sup> Grundlagen der Chemie, S. 113 ff. Leipzig 1892.

<sup>3)</sup> Untersuchungen der wässerigen Lösungen (russisch). Petersburg 1887.

<sup>4)</sup> Ann. der Naturphilosophie 3, 355 (1904).

<sup>5)</sup> Für die Figg. 14 und 15 wurde als relativer Massstab  $x_1 : P_1 = 10$  gewählt.

Der Massstab der vorherigen Figg. 2 — 13 betrug dagegen  $x_1 : P_1 = 1$ .

Tabelle 14 (korr. Tabelle 2)                      Tabelle 15 (korr. Tabelle 3).  
Symmetrische Partialdruckkurven.

Positive.					Negative.				
Nr.	$x_1$	$\frac{\alpha_2}{2} = +1, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 20$				$\frac{\alpha_2}{2} = -2, \frac{\alpha_3}{3} = 0, P_1 : P_2 = 20$			
		$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$	$\pi_1$	$\pi_2$	$\pi$	$x_2$
1	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
2	0.1	4.496	0.909	5.405	0.8318	0.396	0.882	1.278	0.3098
3	0.2	7.586	0.833	8.419	0.9005	1.112	0.739	1.851	0.6008
4	0.3	9.794	0.766	10.560	0.9274	2.252	0.585	2.837	0.7938
5	0.4	11.470	0.704	12.174	0.9423	3.894	0.436	4.330	0.8993
6	0.5	12.842	0.642	13.484	0.9526	6.066	0.303	6.369	0.9523
7	0.6	14.084	0.573	14.657	0.9605	8.714	0.195	8.909	0.9781
8	0.7	15.320	0.490	15.810	0.9690	11.692	0.113	11.805	0.9906
9	0.8	16.656	0.379	17.035	0.9781	14.772	0.056	14.828	0.9963
10	0.9	18.176	0.225	18.401	0.9877	17.640	0.020	17.660	0.9988
11	1.0	20.0	0.0	20.0	1.0	20.0	0.0	20.0	1.0

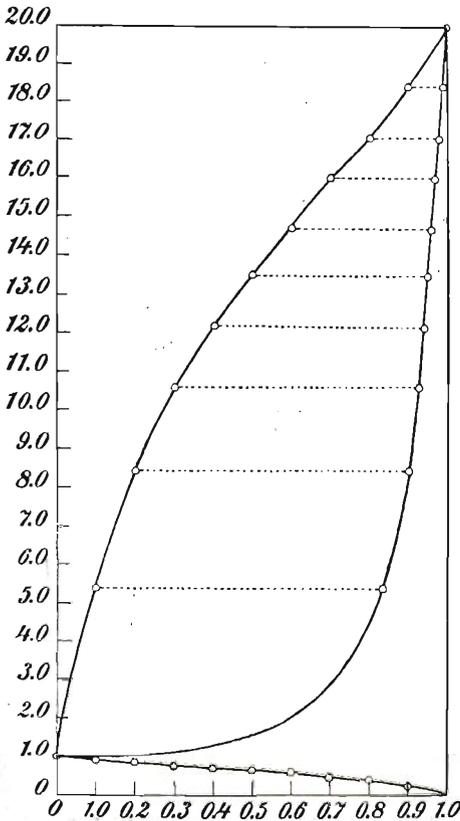


Fig. 14.

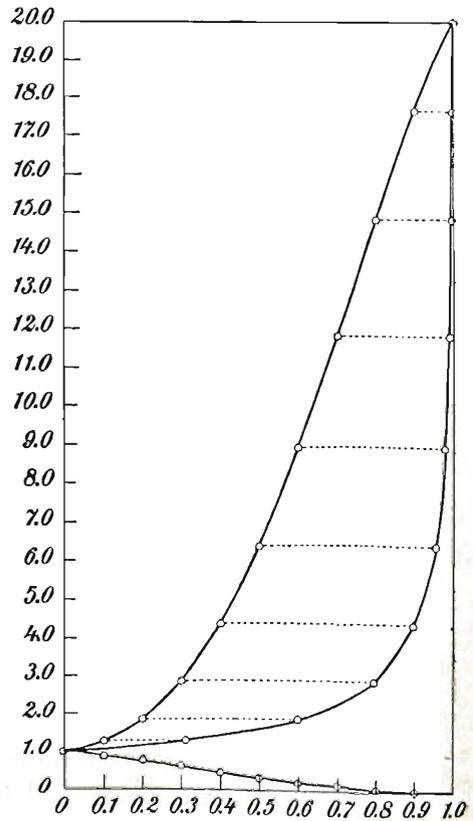


Fig. 15.

Positive Totaldampfdruckkurven von ähnlicher Gestalt wie in Fig. 14 hatte schon Raoult<sup>1)</sup> für Lösungen des Äthyläthers in Terpentinöl, Anilin, Äthylbenzoat, Methylsalicylat und Nitrobenzol beobachtet. Später hatte analoge Totaldampfdruckkurven D. Konowalow<sup>2)</sup> für Lösungen des Jodmethyls, Äthyläthers, Amylens und Pentans in Nitrobenzol bestimmt.

Entsprechende negative Totaldampfdruckkurven (analog der Fig. 15) fand Terwogt<sup>3)</sup> für das System Brom und Jod und Aten<sup>4)</sup> für das System Schwefel und Chlor. Es ist interessant zu konstatieren, dass auch die gegenwärtige Lage der sogenannten „Flüssigkeitskurve“ [ $\pi = f(x_1)$ ] und „Dampfkurve“ [ $\pi = \varphi(x_2)$ ] in dem System Brom und Jod genau die Lage dieser Kurven in unserer Fig. 15 wiedergibt.

### 8. Über einige bevorstehende Probleme.

Der Querschnitt, den wir mittels der Margules'schen Integralgleichungen durch die Mannigfaltigkeit der Dampfdruckverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische zu legen versuchten, hatte uns von denselben ein einheitliches und anschauliches Bild entworfen. Es würde zu weit führen, darüber zu diskutieren, ob jenes Bild in allen seinen kleinsten Details der Wirklichkeit entspreche, ob seine Rahmen zu eng oder zu weit gegriffen sind, und vielleicht einen zu grossen Spielraum den denkbaren Möglichkeiten bieten. —

Statt uns mit derartigen Fragen aufzuhalten, wollen wir die Margules'schen Integralgleichungen einstweilen als einen vorläufigen Wegweiser benutzen, der uns ein tieferes Eindringen in das wenig bekannte und erforschte Gebiet der Dampfdruckverhältnisse erleichtern soll. Eignen sich diese Gleichungen zu dem Zwecke, so müssen sie vor allem zu neuen zielbewussten Fragestellungen anregen.

Und welcher Art sind diese Fragen?

Hält man an den Begriffen der „reduzierten“ Partial- und Totaldrucke fest, die in den vorangegangenen Betrachtungen sich so bequem gezeigt hatten, so führen uns jene Begriffe sofort zu folgenden Fragen:

1. wird die Gestalt der reduzierten Partialdruckkurven durch die Temperatur des flüssigen Gemisches beeinflusst? und

2. in welcher Art wird die reduzierte Partialdruckkurve eines bestimmten Stoffes durch die Natur des zweiten Stoffes (des Lösungsmittels) bedingt?

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 353 (1888).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4] 10, 360 (1903).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 203 (1905).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 55 (1905).

Zur Beantwortung der ersten dieser Fragen fehlt uns vorläufig das entsprechende Tatsachenmaterial. Es sind mir in dieser Richtung nur zwei Beobachtungen bekannt. Die eine bezieht sich auf das Flüssigkeitspaar Benzol + Äthylenchlorid, dessen Partialdruckverhältnisse ich selbst bei fünf verschiedenen Temperaturen, und zwar bei 45°, 50°, 55°, 60° und 65° bestimmt hatte<sup>1)</sup>. In diesem engen Temperaturintervall von 20° ist der früher von mir beobachtete geradlinige Verlauf der Partialdruckkurven des Benzols und Äthylenchlorids aufrecht erhalten geblieben. Die zweite Beobachtung betrifft das System Toluol + Essigsäure, dessen Partialdruckkurven bei 70° und 80° bereits früher von mir bestimmt waren<sup>2)</sup>. Wegen der abnormen Dampfdichteverhältnisse der Essigsäure bietet dieses System kein geeignetes Material zur Beantwortung obiger Frage. Und trotzdem muss betont werden, dass sich die Teildruckkurven der Doppelmolekeln der Essigsäure für beide Versuchstemperaturen durch dieselbe Gleichung mit  $\frac{\alpha_2}{2} = 0.9$ , resp. 0.92 ausdrücken liessen. Es hat also den Anschein, als ob der Einfluss der Temperatur auf die Gestalt der reduzierten Partialdruckkurven, wenigstens in engen Temperaturgrenzen, ziemlich gering wäre.

Was die zweite Frage anbetrifft, so verfügen wir zu deren Beantwortung über ein bedeutend grösseres Beobachtungsmaterial. Schon die älteren Untersuchungen von Raoult<sup>3)</sup>, wie auch die neueren von D. Konowalow<sup>4)</sup> hatten deutlich genug gezeigt, dass sowohl die Partialdruckkurven desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln, wie auch die Partialdruckkurven verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel verschiedene Gestalt annehmen. Dasselbe folgt auch aus meinen früheren Untersuchungen<sup>5)</sup>. Demnach kann man die Beeinflussung der Gestalt der reduzierten Partialdruckkurve eines gegebenen Stoffes durch die Natur des mit ihm vergesellschafteten andern Stoffes als eine erwiesene Tatsache ansehen.

Nun fehlte es aber bis jetzt an einem Mass, um diesen Einfluss zahlenmässig ausdrücken zu können. Einen derartigen Massstab bieten die Zahlenwerte der Koeffizienten  $\alpha_2, \alpha_3, \dots$  der Margules'schen Integralgleichungen. Durch systematische Bestimmung dieser Koeffizienten

<sup>1)</sup> Über die Einzelheiten dieser Messungen wird demnächst an anderer Stelle bekannt gemacht.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 182 (1900).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 353 (1888).

<sup>4)</sup> Ann. d. Phys. [4] **10**, 360 (1903).

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).

für Kombinationen von Stoffen verschiedener chemischer Funktion, würde man zu einer Stöchiometrie der Dampfdruckbeziehungen binärer Gemische gelangen. Zugleich würden uns diese Bestimmungen ein schätzbares Zahlenmaterial zur Lösung der Frage nach der Art der Affinitätsbetätigung in solchen Systemen liefern.

Durch die genannten zwei Fragen wird die Zahl der sich hier aufdrängenden Probleme bei weitem nicht erschöpft. Es würde uns aber zu weit führen, auf all diese Probleme auch nur ganz oberflächlich einzugehen. Nur andeutend möchte ich kurz erwähnen, dass es vor allem die Beziehungen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften binärer Gemische zu deren Dampfdrucken sind, die unter neuen Gesichtspunkten untersucht und geprüft werden sollten. Bekanntlich werden ja solche Eigenschaften der Lösungen, wie deren Dichten, Brechungs-exponenten, Oberflächenspannungen, Leitfähigkeiten usw. durch das Verhältnis der aktiven Massen der Komponenten bestimmt, müssen also zu dem Mass derselben, den reduzierten Partialdrucken, in einer einfachen Beziehung stehen. Dasselbe gilt auch für die bei dem Mischungsvorgang stattfindenden Energieänderungen. Hierauf deutet bereits der analoge Verlauf der Kurven der Mischungswärmen mit denen der reduzierten Totaldampfdrucke. Denn bekanntlich hat Roozeboom<sup>1)</sup> für Kurven der Mischungswärmen dieselben drei Typen, mit einem Maximum, einem Minimum und einem Maximum neben einem Minimum aufgestellt, deren Auftreten wir eben für reduzierte Totaldampfdruckkurven nachgewiesen haben.

### 9. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Margules'schen Integralgleichungen zu dem Zwecke angewandt, um Aufschluss über die Zahl und den Charakter der möglichen Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Gemische zu gewinnen.

2. Wurde gezeigt, dass den Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  dieser Gleichungen die Bedeutung von relativen Löslichkeitskoeffizienten zukommt.

3. Wurde der Begriff der reduzierten Partial- und Totaldampfdrucke eingeführt.

4. Aus den genannten Margules'schen Integralgleichungen ergab sich die Einteilung der reduzierten Partialdruckkurven in symmetrische und asymmetrische. Die symmetrischen zerfallen ihrerseits in neutrale, positive und negative. Die asymmetrischen in solche gleichen und ver-

<sup>1)</sup> Archives Néerlandaises [2] 6, 430 (1901).

schiedenen Typus, von denen jede positiv, negativ oder negativ-positiv, resp. positiv-negativ sein kann.

5. Analog werden die reduzierten Totaldampfdruckkurven in symmetrisch-neutrale, positive und negative und asymmetrisch-positive, negative und negativ-positive, resp. positiv-negative eingeteilt.

6. Die Analyse des Einflusses des Verhältnisses der Dampfdrucke reiner Komponenten auf die Gestalt der Totaldampfdruckkurven ihrer binären Gemische hat ergeben, dass, wenn  $P_1:P_2$  bedeutend grösser oder kleiner als Eins wird, alle in den reduzierten Totaldampfdruckkurven bestehenden ausgezeichneten Punkte aus den reellen Totaldampfdruckkurven verschwinden können. Bei sehr grossen Beträgen des Verhältnisses  $P_1:P_2 > 10$  nehmen die Totaldampfdruckkurven die Gestalt der Partialdampfdruckkurve der flüchtigeren Komponente an.

7. Weiter wurde darauf hingewiesen, dass Temperaturänderungen wahrscheinlich einen nur geringen Einfluss auf die Gestalt der reduzierten Partialdruckkurven ausüben.

8. Zuletzt wurde auf die Möglichkeit einer Stöchiometrie der Dampfdruckbeziehungen hingewiesen.

Dublany bei Lemberg, Chemisches Laboratorium  
der Landwirtschaftlichen Hochschule.

---