

Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit 27 Figuren im Text.)

Inhalt: Einleitung. — I. Experimenteller Teil: 1. Untersuchungsmethode. — 2. Analysen. — 3. Fehlergrenzen der Messungen: a. der Dampfdrucke; b. der Zusammensetzung; c. methodische Fehler. — 4. Experimentelle Daten: a. die Brechungskoeffizienten synthetischer Gemenge; b. Dampfdrucke der Gemenge. — II. Theoretischer Teil: 1. Geschichtliches. — 2. Diskussion der Resultate: a. die einfachsten Fälle; b. Gemische von Flüssigkeiten mit normalen Dampfdrücken; c. Gemische von Flüssigkeiten mit abnormen Dampfdrücken; d. Pyridingemische. — 3. Übersicht der bis jetzt untersuchten Flüssigkeitsgemische. — 4. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die grossartige Entwicklung, welche die physikalische Chemie in den letzten fünfzehn Jahren aufzuweisen hat, verdankt sie zum grossen Teil der Anwendung der thermodynamischen Lehrsätze auf die in Lösung befindlichen Stoffe. Den ersten Versuch zur Begründung einer Thermodynamik der Lösungen hatte bereits Kirchhoff¹⁾ im Jahre 1858 gethan, aber erst nachdem W. Gibbs²⁾ die Methoden der Thermodynamik wesentlich erweitert und verallgemeinert hatte, und nachdem durch die bahnbrechenden Arbeiten van't Hoff's³⁾ die Rolle und die Bedeutung des „osmotischen Druckes“ für die Lösungen dargethan wurde, — konnte eine erfolgreiche energetische Behandlung der verdünnten Lösungen vorgenommen werden. Wie bekannt, zeigte van't Hoff, dass für die in Lösung befindlichen Stoffe der osmotische Druck die Rolle einer Intensitätsgrösse, analog dem Partialdrucke für Gasgemische, spielt. Nun lässt sich der osmotische Druck auf verschiedene Weise experimentell bestimmen. Dadurch gelangt man zur Kenntnis des chemischen Potentials der aufgelösten Stoffe und verfügt somit über die nötigen Parameter, um eine thermodynamische Behandlung des betrachteten Vorganges vorzunehmen. Leider ist die Methode des osmotischen Druckes

¹⁾ Pogg. Ann. 103, 454; 104, 485. — Ostwalds Klassiker Nr. 101.

²⁾ Trans. of the Connect. Acad. 1876, III, 108. — Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald. Leipzig 1892.

³⁾ Lois de l'équilibre chimique. Kongl. Svensk. Vetensk. Akad. Handlingar 21, Nr. 17; auch Diese Zeitschr. 1, 481 (1887).

meistenteils nur auf verdünnte Lösungen anwendbar. Wenden wir uns der Betrachtung konzentrierter und überhaupt irgend welcher Lösungen zu, so müssen wir andere Hilfsgrößen ermitteln, die für das chemische Potential der fraglichen Stoffe massgebend sind.

Für Flüssigkeitsgemische bietet uns eine derartige Grösse der Partialdruck ihrer Bestandteile, worauf bereits Gibbs¹⁾ hingewiesen hatte. Er äussert sich darüber folgendermassen: „Da die Potentiale der unabhängig veränderlichen Bestandteile, welche koexistierenden, flüssigen und gasförmigen Massen gemeinsam angehören, in beiden gleiche Werte haben, — so gewinnt man dadurch das Mittel, um für Flüssigkeiten wenigstens annähernd das Potential für jeden unabhängig veränderlichen Bestandteil zu ermitteln, welcher im Gaszustande bestehen kann. Denn man kann ja die Werte der Potentiale flüchtiger Bestandteile aus den Dichten dieser Stoffe im Dampfe ableiten.“

Leider wurde bis jetzt für die experimentelle Erforschung der Partialdrucke von Flüssigkeitsgemischen sehr wenig gethan. Aus der grossen Zahl von Untersuchungen über die Dampfdruckverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische hatten, ohne Zweifel, das meiste Licht über dieselben die Konowalowschen²⁾ Arbeiten verbreitet. Konowalow hatte aber nur die Gesamtdrucke gemessen und seine Untersuchungen ausschliesslich auf wässrige Lösungen einiger Fettalkohole und Fettsäuren beschränkt. Dagegen sind über die Partialdrucke erst in den letzten Zeiten einige Abhandlungen erschienen, von denen wir auf die Arbeit von Linebarger³⁾ und insbesondere auf die im hiesigen Institute begonnenen und in London weiter geführten Untersuchungen von Lehfeldt⁴⁾ verweisen wollen.

Auf die freundliche Veranlassung des Herrn Professors W. Ostwald hatte ich es unternommen, diese Untersuchungen weiter zu führen. Dieselben bezweckten in erster Linie die experimentelle Prüfung einer von Margules⁵⁾, aus thermodynamischen Grundsätzen abgeleiteten Beziehung, welche zwischen den Teildrücken und der Zusammensetzung von Flüssigkeitsgemischen bestehen soll. Ferner sollten Flüssigkeitskombinationen, welche die von Ostwald⁶⁾ vermuteten, mehrfachen ausgezeichneten Punkte der Totaldampfdruckkurven aufweisen, ermittelt werden.

¹⁾ Thermodynam. Studien, Seite 194.

²⁾ Wied. Ann. 14, 34. 219 (1881). — Ber. d. d. chem. Ges. 17, 1531 (1884); ausführlicher in der Dissertation: Ob uprugosti parow. St. Petersburg 1884.

³⁾ Journ. of the Americ. Chem. Soc. 17, 615. 690 (1895).

⁴⁾ Philos. Mag. (5) 40, 397 (1895); (5) 46, 42 (1898).

⁵⁾ Sitzungsbericht der Wiener Akademie 104, II, 1243 (1895).

⁶⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 3, 619.

Experimenteller Teil.

1. Die Untersuchungsmethode.

Untersuchungen, welche die gleichzeitige Bestimmung der Spannkraft und der Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen bezweckten, sind bisher nicht besonders zahlreich gewesen, und dementsprechend blieb auch die experimentelle Methodik derartiger Messungen wenig entwickelt.

Der erste, von dem man weiss, dass er solche Untersuchungen wenigstens geplant hatte, scheint Regnault¹⁾ zu sein. An einer Stelle seiner klassischen Arbeit äussert er sich darüber folgendermassen: „Ich habe einen speziellen Apparat konstruiert, um die Zusammensetzung der Dämpfe zu bestimmen. Bis jetzt hatte ich aber keine Zeit gefunden, von demselben Gebrauch zu machen.“ Leider wurde er auch später verhindert, diese Untersuchungen in Angriff zu nehmen, und selbst über das Prinzip des genannten Apparates hat er keine näheren Angaben veröffentlicht.

Fast zu gleicher Zeit hatte Plücker²⁾ einige Bestimmungen der Spannkraft und Zusammensetzung der Dämpfe von Alkoholwassergemischen ausgeführt. Die von ihm angewandte Methode war im Prinzip eine statische, obwohl keine direkte. Er berechnete nämlich die Zusammensetzung der Dämpfe (unter Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze) aus den Änderungen, welche der Totaldampfdruck erfährt, wenn man das Dampfvolumen um einen bestimmten Betrag vergrössert. Kürzlich wurde das statische Verfahren von Dolezalek³⁾ zur Bestimmung der Partialdrucke der Salzsäure in Wassergemischen angewandt. Dagegen hatten sich die meisten Forscher auf diesem Gebiete der dynamischen Methode bedient, indem sie durch die untersuchenden Flüssigkeitsgemische entweder bestimmte Luftvolumina hindurchleiteten oder die Gemische selbst bei konstanter Temperatur destillierten. Nach dem ersten Verfahren arbeitete zum Teil Winkelmann⁴⁾, später Linebarger⁴⁾ und neulichst Gahl⁵⁾; nach dem zweiten führten ihre Messungen Winkelmann⁶⁾, Gerber⁷⁾ und Lehfeldt⁸⁾ aus⁹⁾.

¹⁾ Relation des expériences etc. (Mém. de l'Acad. de l'Institut de France 26, 727. (1862). ²⁾ Pogg. Ann. 92, 193 (1854).

³⁾ Dissert. Göttingen. Hannover 1898; ferner Diese Zeitschr. 26, 32 (1898).

⁴⁾ Wied. Ann. 39, 1 (1890).

⁵⁾ Journ. of the Americ. Chem. Soc. 17, 615 (1895).

⁶⁾ Diese Zeitschr. 33, 195 (1900). ⁷⁾ Dissertation Jena. Wolfenbüttel 1892.

⁸⁾ Philos. Mag. (5) 40, 397 (1895); (5) 46, 42 (1898).

⁹⁾ Über die Ermittlung der Teildrucke aus Gefrierpunktsbestimmungen siehe

Die auf der Luftdurchleitung basierenden, der Walkerschen¹⁾ Methode der Dampfdichtebestimmungen nachgebildeten Verfahren sind im allgemeinen von ziemlich beschränkter Anwendbarkeit. Es lassen sich damit die Teildrucke nur derartiger Gemenge bestimmen, deren eine Komponente aus der Gasphase quantitativ zu absorbieren und darauf bequem analytisch zu bestimmen ist. Ausserdem lässt sich dieses Verfahren nur bei niedrigen Temperaturen und auf wenig flüchtige Substanzen gut anwenden. Winkelmann (loc. cit.) behauptet, auf diese Weise gute Resultate bekommen zu haben. Linebarger (loc. cit.), welcher eine grosse Zahl derartiger Messungen mit organischen, halogen- und schwefelhaltigen Substanzen ausgeführt hatte, bekam in vielen Fällen ganz unwahrscheinliche Resultate²⁾. Sein Verfahren bestand darin, dass der Totaldampfdruck aus dem Gewichtsverluste des Flüssigkeitsgemisches und der Partialdruck der einen Komponente auf analytischem Wege bestimmt wurde. Zu diesem Zwecke wurden die durch Luft mitgerissenen Dämpfe durch Hitze zersetzt, das in ihnen enthaltene Halogen oder Schwefel absorbiert und darauf dessen Menge analytisch festgestellt. — Gahl (loc. cit.) absorbierte Salzsäuredämpfe durch reines Wasser und bestimmte deren Quantität durch Leitfähigkeitsmessungen. Beide Verfahren sind in ihrer experimentellen Ausführung ausserordentlich umständlich und zeitraubend. In manchen Fällen gestatten sie aber, sehr kleine Teildrucke zu messen³⁾, was durch andere Methoden nicht zu erreichen wäre.

Was die Destillationsmethode anbetrifft, so sind die ältesten Versuche in dieser Richtung von Duclaux⁴⁾ und Brown⁵⁾ angestellt worden. Da sie aber bei konstantem Drucke ausgeführt wurden, so brauchen wir nicht auf dieselben einzugehen. Winkelmann und sein Schüler Gerber (loc. cit.) bestimmten die Zusammensetzung der Dämpfe einiger Gemische, deren Dampfdrucke bereits früher von Konowalow⁶⁾ gemessen wurden. Zu diesem Zwecke beschickten sie möglichst vollständig

folgende Arbeiten: Guldberg, *Compt. rend.* **70**, 1348 (1870). — Dieterici, *Wied. Ann.* **52**, 263 (1894). — Ewan, *Diese Zeitschr.* **14**, 409 (1894). — Gahl, *Diese Zeitschr.* **33**, 195 (1900). — Luther, *Diese Zeitschr.* **26**, 317 (1898).

¹⁾ *Diese Zeitschr.* **2**, 602 (1888). — Ferner Will und Bredig, *Ber. d. d. chem. Ges.* **22**, 1084 (1889). — Beckmann, *Diese Zeitschr.* **4**, 537 (1889).

²⁾ Vergl. darüber bei Ostwald, *Lehrbuch der allgem. Chemie* **3**, 630.

³⁾ Gahl (loc. cit.) behauptet, nach seinem Verfahren die Teildrucke der Salzsäure bis auf 0.001 mm genau gemessen zu haben.

⁴⁾ *Ann. Chim. Phys.* (5) **14**, 305 (1878).

⁵⁾ *Journ. Chem. Soc.* **39**, 517 (1881).

⁶⁾ *Wied. Ann.* **14**, 48 (1881).

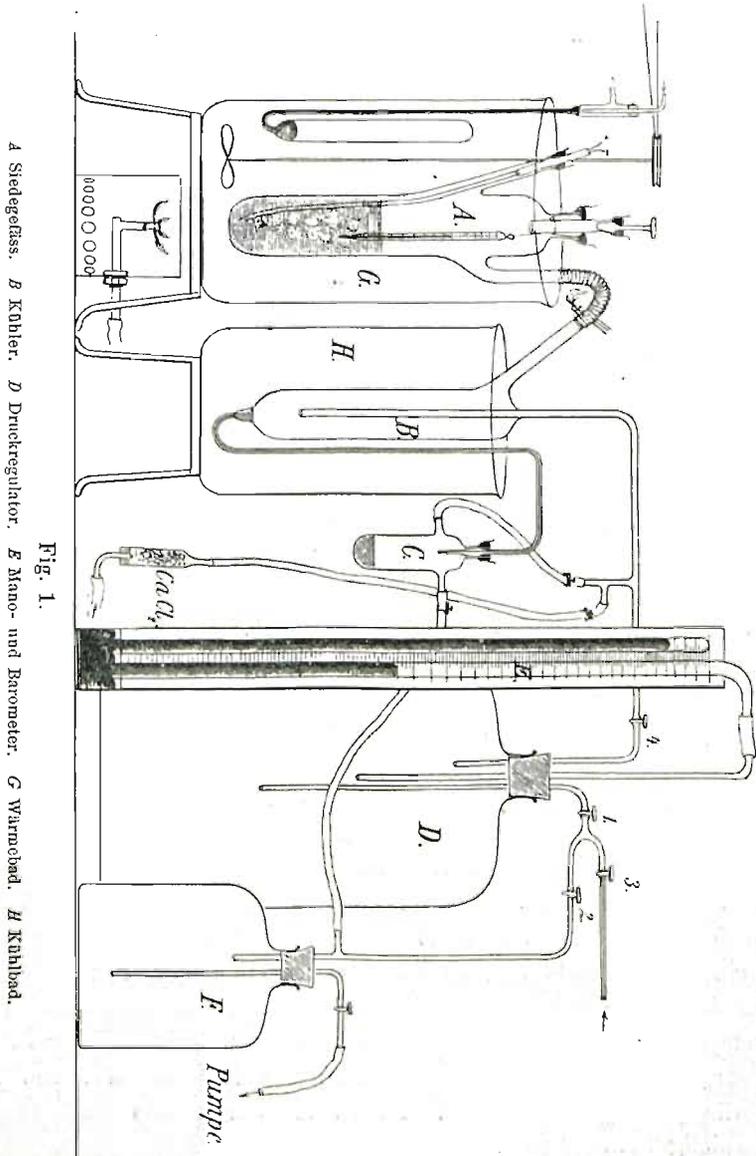
eine ca. 500 ccm fassende Retorte mit dem synthetisch dargestellten Flüssigkeitsgemisch, erwärmten dasselbe auf die gewünschte Temperatur und stellten darauf möglichst rasch den entsprechenden Druck ein, bei welchem die Flüssigkeit schwach siedete. Die eigentliche Destillation dauerte nicht länger als 4 Sekunden. Lehfeldt (loc. cit.) destillierte seine Gemische isotherm auf die Weise, dass er ein weites Probierglas mit ca. 30 ccm des synthetischen Flüssigkeitsgemenges beschickte, dasselbe in einen Thermostaten brachte, darauf durch entsprechende Druckregulierung das Sieden bei der gewünschten Temperatur einleitete und die übergelenden Dämpfe in einem Kühler kondensierte. Die Analysen des Destillats wurden ebenso bei Winkelmann und Gerber, wie auch bei Lehfeldt auf refraktometrischem Wege ausgeführt.

Beide Methoden zeigen gewisse Mängel, welche ihre allgemeine Verwendbarkeit und die Genauigkeit der Resultate zum Teil beeinträchtigen. So z. B. erfordert das Winkelmannsche Verfahren sehr grosse Flüssigkeitsmengen, wodurch es in den meisten Fällen zu kostspielig wird. Dazu gewährt es wegen der ausserordentlich kurzen Dauer jeder einzelnen Destillation keine Sicherheit, dass das Destillat diejenige Zusammensetzung aufweist, welche thatsächlich dem Dampfe des betreffenden Gemisches zukommen würde.

Viel bequemer und exakter wäre noch die Lehfeldtsche Untersuchungsmethode, aber auch gegen sie kann man einiges einwenden. Erstens ist das jedesmalige Abwägen der einzelnen Flüssigkeiten und die Reinigung des ganzen Apparates nach jeder ausgeführten Messung ziemlich zeitraubend. Dann verwendete Lehfeldt zu jeder Destillation kaum 30 ccm des betreffenden Gemisches, wovon er in drei Fraktionen etwa 10 % abdestillieren liess. Bei Gemischen mit sehr flach verlaufenden Totaldampfdruckkurven wird dadurch die Genauigkeit der Resultate nur wenig beeinträchtigt. Dagegen aber bei Gemischen, deren Totaldampfdruckkurven ziemlich steil aufsteigen oder fallen, bewirken diese 10 % eine bedeutende Veränderung der Zusammensetzung des Rückstandes, die man nur schätzungsweise in Rechnung bringen kann. Dem vorzubeugen wäre nicht schwer; man verwende einfach zu jeder Destillation statt 30 ccm des betreffenden Gemisches 100 oder 200 ccm. Dadurch würde sich aber obiges Verfahren für die meisten Laboratorien zu kostspielig herausstellen.

Durch Erwägung dieser Umstände sah ich mich veranlasst, das Lehfeldtsche Verfahren derart abzuändern, dass es, ohne seinen ökonomischen Charakter stark einzubüssen, ein exakteres Arbeiten gestattet, dazu aber wenig zeitraubend und bequem in der Handhabung wäre.

Die endgültige Anordnung des vielfach modifizierten und umgestalteten Apparates giebt Fig. 1 wieder.



Das Siedegefäss *A* (Fig. 1 und 2) fasste ca. 200 ccm und wurde jedesmal mit etwa 100 bis 120 ccm des zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches beschickt. Es befand sich in einem Thermostaten *G*, dessen Temperatur ca. 1° über der Siedetemperatur des Gemisches gehalten

wurde. In dem oberen Teile des Gefäßes *A* waren zwei Schläffe 1, 2 angebracht, die man mit *Hg* abdichtete. Der erste Schliff 1 diente zur Einführung eines kurzen Thermometers 3, der in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilt war¹⁾, durch den zweiten 2 wurden Proben des Flüssigkeitsgemisches zur Analyse entnommen. Damit die Dämpfe auf ihrem Wege zum Kühler keine Rückflusskondensation erfahren, war das Kniestück 5 mit weichem Kupferdraht dicht umgewickelt und durch eine kleine Gasflamme 6 geheizt.

Wie bekannt, verursachen bei den exakten Siedepunktmessungen die meisten Schwierigkeiten die sich leicht einstellenden Siedeverzüge. Wie dieselben mit Erfolg zu beseitigen sind, zeigte Beckmann²⁾ in seinen ebullioskopischen Studien. Nun liesse sich bei obigen Versuchen keines der von Beckmann empfohlenen Hilfsmitteln gut anwenden. Ebenso ist das von Lehfeldt vorgeschlagene Einwerfen kleiner Bimssteinstücke nur dann brauchbar, wenn man die Flüssigkeit kurze Zeit ohne Unterbrechung sieden lässt. Will man aber mit demselben Flüssigkeitsgemisch mehrere Destillationen nacheinander ausführen, so müssen in dasselbe jedesmal frische Bimssteinstücke eingeworfen werden, welche nach Beendigung der Versuchsreihe schwer zu entfernen sind. Um dies zu beseitigen, hatte ich einen elektrischen Siederleichterer 7 Fig. 2 und Fig. 3 angebracht³⁾. Derselbe besteht aus einer Doppelkapillare 1, welche

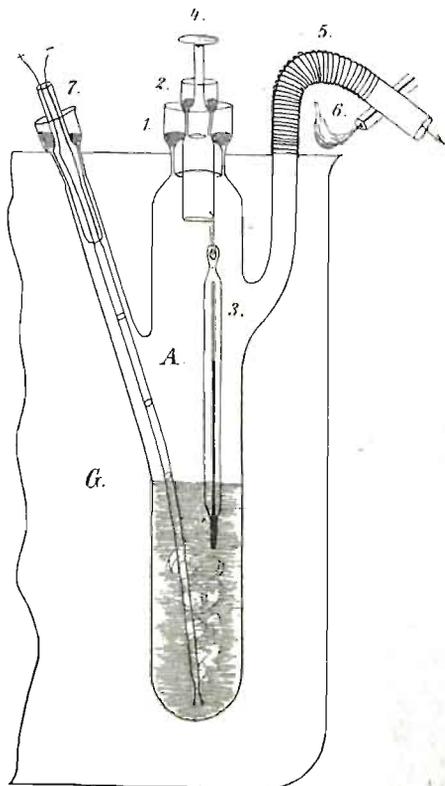


Fig. 1.

1) Die benutzten Thermometer wurden mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normalthermometer verglichen.

2) Diese Zeitschrift 4, 540 (1889); 8, 223 (1891); 15, 656 (1894); vergl. auch Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) 20, 297 (1890).

3) Nachdem diese Untersuchung bereits vollendet war, ist eine Abhandlung von S. L. Bigelow über Vereinfachung des Beckmannschen Siedeapparats (Amer.

an der Stelle 2 erweitert und zugeschliffen wurde, damit man sie luftdicht in das Seitenrohr des Siedegefäßes einbringen kann. In die Doppelkapillare werden zwei dicke Platindrähte 3 eingeschmolzen, die man an ihrem unteren Ende 4 durch einen ganz dünnen (0.04 mm) Platindraht verbindet. Durch die Platindrähte wird aus einer Batterie von zwei bis drei Akkumulatoren elektrischer Strom hindurchgeleitet, welcher den dünnen Platindraht 4 stark erhitzt und somit einen kon-

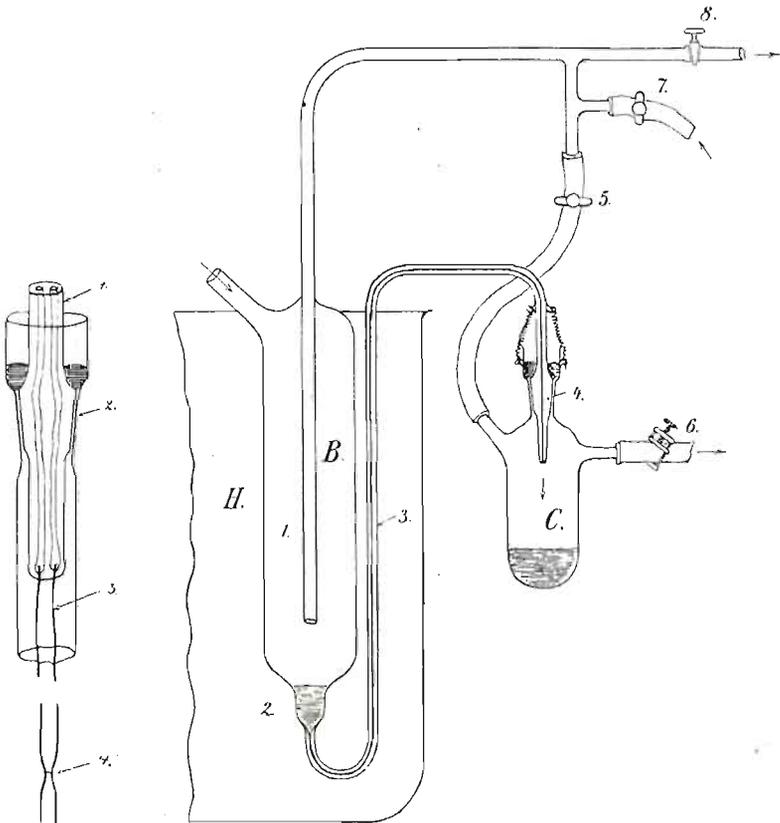


Fig. 3.

Fig. 4.

tinuierlichen Dampfblasenstrom hervorbringt¹⁾. Durch Vorversuche an einheitlichen Flüssigkeiten hatte ich mich überzeugt, dass durch die von jenem Siederleichter hervorgebrachte starke örtliche Überhitzung keine merklichen chemischen Veränderungen in den untersuchten Flüssigkeiten hervorgebracht wurden.

Chem. Journ. 1899, 280) erschienen, in welcher eine ähnliche Vorrichtung als Heizquelle in Vorschlag gebracht wurde.

¹⁾ Der Stromverbrauch beträgt ca. 0.4 Ampère.

Allen anderen Siederleichtern ist dieser elektrische insofern überlegen, dass man seiner Thätigkeit stets Herr ist und dieselbe nach Belieben entweder unterbrechen oder in Gang setzen kann. Dies ist aber bei Ausführung isothermer Destillationen sehr erwünscht, da es sicher und rasch zu arbeiten gestattet und bei kostspieligen Präparaten unnütze Flüssigkeitsverluste vermeiden lässt¹⁾.

Die in dem Siedegefäss *A* (Fig. 1) sich entwickelnden Dämpfe wurden in dem Kühler *B* kondensiert, dessen Einzelheiten aus der Fig. 4 zu entnehmen sind.

Der eigentliche Kühler *B* befand sich in einem grossen Bechergläse *H*, das mit Eiswasser beschickt wurde. An das untere Ende des weiten Cylindergefässes *B* war ein kleiner Ansatz 2 angeblasen, der ca. 1 ccm fasste (so viel Destillat brauchte man zu einer Analyse) und in eine Kapillare 3 auslief, welche mittels des Schriffes 4 luftdicht in das Gefäss *C* eingesetzt wurde. Dieses letztere war dazu bestimmt, die beim Beginn jeder Destillation bei schwankenden Drucken und verschiedenen Siedetemperaturen übergehenden Dämpfe aus dem Kühler *B* zu entfernen. Zu diesem Zwecke schloss man den Quetschhahn 5 ab und stellte durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahns 6 in dem Gefäss *C* einen kleinen Unterdruck her, wodurch die Flüssigkeit aus 2 nach *C* herübergetrieben wurde. Um den Kühler *B* sorgfältig auszuspülen, wiederholte man diese Operation noch zweimal, nachdem sich bereits in dem Siedegefäss *A* die gewünschte Temperatur eingestellt hatte. War die Destillation zu Ende, so schloss man den Hahn 8 zu, öffnete den Quetschhahn 5 und darauf vorsichtig auch den Quetschhahn 7, welcher die Verbindung des Apparats mit der Aussenluft herstellte. Dann wurde das Gefäss *C* entfernt und das in 2 angesammelte Destillat, durch Herstellung eines Überdruckes in dem Kühler *B*, in kleine, dickwandige Probiergläser übergeführt, welche verkorkt in Eiswasser aufbewahrt wurden.

Die Druckregulierung wurde, vermittelt eines grossen ca. 20 Liter fassenden Windkessels *D* (siehe Fig. 1) und eines kleineren *F* mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe hergestellt. Die Flasche *F* stand in Verbindung mit der fortwährend wirkenden Luftpumpe, so dass in *F* stets ein kleinerer Druck als in *D* herrschte. Durch Öffnen der Hähne 1, 2 konnte man also in *D* den Druck vermindern, dagegen durch Öffnen des Hahnes 3 brachte man *D* mittelst der engen Kapillare 4 in Verbindung mit der äusseren Luft und steigerte somit ihren Druck.

¹⁾ Ohne Anwendung eines Siederleichters geht die Verdampfung hauptsächlich von der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erfolgt ausserordentlich langsam.

Die Messung der Drucke geschah mittels eines Manometers E , das mit einem Barometer verbunden war. Hinter den beiden Röhren befand sich eine Spiegelglaskala, welche genaue Ablesungen gestattete¹⁾.

Zur Vervollständigung der Beschreibung erübrigt es noch, den Gang der Versuche mit wenigen Worten zu skizzieren. Man führte dieselben in der Weise aus, dass zunächst das Siedegefäß A mit der einen Flüssigkeit beschickt und ihr Dampfdruck bei der Versuchstemperatur t bestimmt wurde. Darauf wurde in das Siedegefäß eine kleine Menge der zweiten Flüssigkeit gegeben und die erste Destillation mit diesem Gemisch bei derselben Temperatur t ausgeführt, wobei man den Dampfdruck notierte. Nach Beendigung derselben wurde eine Probe (ca. 1 ccm) des Gemisches mittels einer Pipette entnommen und mit dem Destillat in verkorkten Probierröhrchen zur Analyse aufbewahrt. Nun setzte man in das Siedegefäß eine neue Portion der zweiten Flüssigkeit hinzu, führte die zweite Destillation aus und fuhr auf diese Weise weiter fort. Hatte man eine bestimmte Zahl von Destillationen mit den an der zweiten Flüssigkeit immer reicheren Gemischen ausgeführt, so wurde das Siedegefäß entleert, durch längeres Durchleiten von Luft getrocknet und darauf von neuem mit der reinen zweiten Flüssigkeit beschickt, der man allmählich die erste Flüssigkeit in kleinen Portionen zusetzte.

Somit konnten mehrere Versuchsreihen mit dem Apparat ausgeführt werden, ohne denselben auseinander zu nehmen. Dabei dauerte jede einzelne Destillation ungefähr zwei Minuten, und die nötigen Hilfsmanipulationen hatten gewöhnlich nicht mehr als 15 bis 20 Minuten beansprucht.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Zusammenstellung obigen Apparats etwas umständlich ist, und seine Handhabung eine gewisse Geschicklichkeit verlangt. Hat man aber diese kleinen Anfangsschwierigkeiten einmal überwunden, so lassen sich die betreffenden Messungen schneller und sicherer ausführen, als z. B. die Siedepunktsbestimmungen in dem bekannten Beckmannschen Apparat.

2. Die Analysen.

Die Zusammensetzung der Destillate und der destillierten Flüssigkeitsgemische wurde auf refraktometrischem Wege bestimmt. Zu diesem

¹⁾ Vor kurzem wurde eine ähnliche Vorrichtung von Frehrichs (Zeitschrift für angew. Chemie 1899, 1171) beschrieben und unter dem Namen Quecksilber-Vakuummeter durch das Reichsmustergesetz geschützt. Der angegebene Manobarometer wurde nach meinen Angaben bereits im April 1899 von der hiesigen Firma F. O. R. Götze ausgeführt, welche auch den Destillationsapparat lieferte.

Zwecke hatte man zunächst durch Abwägen eine Reihe (gewöhnlich 10) von Gemischen der zu untersuchenden Flüssigkeiten hergestellt und ihre Brechungskoeffizienten in einem Pulfrichschen Refraktometer (Neukonstruktion)¹⁾ bei konstanter Temperatur gemessen. Das Konstantbleiben der Temperatur erreichte man dadurch, dass mittels eines Heinrici-Heissluftmotors²⁾ mit Saugpumpe warmes Wassers aus einem grossen Thermostaten (dessen Temperatur auf 25° gehalten war) durch den Pulfrichschen Apparat geleitet wurde. Die zu untersuchenden Flüssigkeitsproben brachte man etwa 10 Minuten vor der Messung in denselben Thermostaten hinein, worauf sie in das Aufnahmegefäss des Pulfrichschen Prismas eingegossen wurden. Jede Messung dauerte im ganzen genau 5 Minuten. Damit während dieser Zeit die Flüssigkeitsgemische durch teilweise Verdampfung ihre Zusammensetzung nicht verändern, wurde für einen luftdichten Verschluss des Aufnahmegefässes gesorgt.

Aus der Zusammensetzung und den Brechungsexponenten empirischer Gemische lässt sich nun durch Interpolation die Zusammensetzung der fraglichen Gemenge berechnen, wenn man ihre Brechungskoeffizienten bestimmt hat. Diese Rechnung kann entweder analytisch oder graphisch ausgeführt werden. Gewöhnlich wird die analytische Interpolation bevorzugt (so z. B. von Winkelmann, Gerber, Lohfeldt). Sie ist aber in den meisten Fällen zeitraubend, besonders wenn man der Interpolationsgleichung mehr als zwei Konstanten geben muss und vermittelt einer so wenig handlichen Formel grössere Zahl von Berechnungen auszuführen hat. Dagegen liefert die graphische Interpolation nur dann genügend genaue Resultate, wenn man die entsprechenden Kurven im grossen Massstabe aufzeichnet. Um diese Unbequemlichkeiten zu vermeiden, hatte ich mich für ein gemischtes, analytisch-graphisches Verfahren entschlossen³⁾. Dasselbe ist vielleicht nicht so exakt wie das analytische, genügt aber vollständig für unsere Zwecke und beansprucht wenig Zeit.

Es lässt sich am besten an einem konkreten Beispiel erläutern. Zu diesem Zwecke nehmen wir das Flüssigkeitspaar: Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, für welches in der Tabelle 1 die nötigen Zahlen zusammengestellt wurden.

¹⁾ Siehe Pulfrich, Diese Zeitschr. 18, 294 (1895); Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1895, 389.

²⁾ Siehe Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, Seite 78.

³⁾ Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 1893, Seite 10—15.

Tabelle 1.
Äthylacetat und CCl_4 .

Temp. 25.2°.

Nr.	Gew. % Acetat	Mol % Acetat	n_D	Δ	Mol % Acet. lin.	Dif.
1	0	0	1.45707	0	0	0
2	9.74	15.86	1.44305	1402	16.12	-0.26
3	20.10	30.26	1.43026	2681	30.83	-0.57
4	29.81	42.59	1.41936	3771	43.36	-0.77
5	39.99	53.78	1.40948	4759	54.73	-0.95
6	59.68	72.10	1.39362	6345	73.02	-0.92
7	69.44	79.88	1.38698	7009	80.61	-0.73
8	79.45	87.11	1.38082	7625	87.70	-0.59
9	89.98	93.75	1.37524	8183	94.12	-0.37
10	100	100	1.37012	8695	100	0

Die Bedeutung der einzelnen Spalten dieser Tabelle ist folgende: die zweite giebt die Gehalte der Gemische an Äthylacetat, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, die dritte dieselben berechnet auf Molekularprocente¹⁾, die vierte die Brechungskoeffizienten dieser Gemische bei der

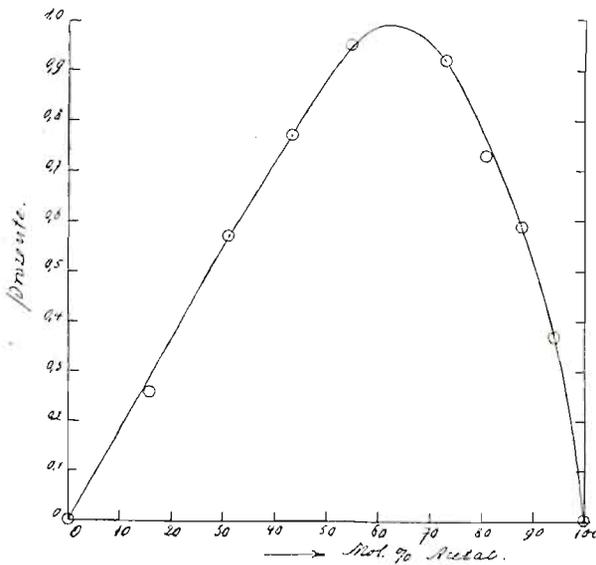


Fig. 5.

Temperatur 25.2°, die fünfte die Unterschiede zwischen dem Brechungskoeffizienten des Tetrachlorkohlenstoffs und denjenigen der betreffenden Gemische, die sechste giebt die molekularprozentische Zusammensetzung der Gemische, berechnet aus den Unterschieden ihrer Brechungskoeffizienten, unter der Voraussetzung, dass die Gehalte direkt proportional diesen Unterschieden sind; schliess-

lich in der Spalte 7 sind die Unterschiede der Zahlen der dritten und sechsten Kolumne angeführt worden.

Aus den Zahlen der 6. und 7. Spalte konstruiert man eine graphische Korrektions-tabelle (Fig. 5), indem man die linear berechneten

¹⁾ Als Molekularprocente bezeichne ich den mit 100 multiplizierten Molenbruch (vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 3, 612).

Molekulargehalte als Abscissen und ihre Unterschiede gegen die wahren Molekulargehalte als Ordinaten aufträgt.

Nun wird die Berechnung folgendermassen ausgeführt: Hat man für irgend ein Gemisch seinen Brechungskoeffizienten, z. B. = 1.42537 gefunden, so bildet man den Unterschied $1.45707 - 1.42537 = 3170$ und mit Hilfe desselben berechnet den angenäherten Molekulargehalt x , an Äthylacetat; $x = \frac{100 \cdot 3170}{8695} = 36.46\%$. Aus Fig. 5 entnehmen wir, dass bei 36.46% eine Korrektion von -0.65% anzubringen ist. Somit stellt sich der wahre Gehalt des Gemisches an Äthylacetat = $36.46 - 0.65 = 35.81$ Mol-%.

3. Fehlergrenzen der Messungen.

a. Der Dampfdrucke.

Bei der in Fig. 1 abgebildeten Anordnung konnten die Dampfdruckmessungen ziemlich genau ausgeführt werden. Da man jedesmal mit einer Lupe zwei Ablesungen, eine am Manometer, die andere am Barometer auszuführen hatte, und die Genauigkeit jeder einzelnen Ablesung auf ca. ± 0.15 mm zu schätzen war, so konnte der gesamte Ablesefehler im schlimmsten Falle höchstens ± 0.3 mm betragen. Man dürfte ihn aber noch höher schätzen aus folgenden Gründen: durch die Thätigkeit der Wasserstrahlpumpe, besonders aber einiger, auf demselben Tische postierten, Elektromotore geriet die Quecksilberkuppe in schwaches Zittern, was die Genauigkeit der Ablesungen beeinträchtigte. Ausserdem war es kaum möglich, die destillierenden Flüssigkeiten genau bei der betreffenden Temperatur sieden zu lassen. Meistenteils siedeten sie etwa 0.01 bis 0.03° höher oder niedriger, und bei Gemischen mit steilem Verlauf der Dampfdruckkurven (grosses $\frac{dp}{dx}$) änderte sich ihr Siedepunkt während der Dauer einer Destillation gewöhnlich um 0.03° und in manchen Fällen noch stärker. Wegen dieser kleinen Temperaturunterschiede wurden an den abgelesenen Druckwerten zwar entsprechende Korrekturen angebracht, aber dies konnte nur angenähert ausgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieser Umstände schätze ich den maximalen Fehler der Druckmessungen auf ca. ± 0.4 mm und den mittleren auf ± 0.2 mm.

Dies gilt aber nur für die letzten vier Versuchsreihen (Tab. 27 bis 30), welche mit dem Apparat Fig. 1 ausgeführt wurden. Bei den ersten zehn Versuchsreihen wurden dagegen andere Apparate benutzt, die sich in manchen Beziehungen von dem beschriebenen unterschieden.

Bei einigen war das Siedefäß, bei anderen der Kühler anders gestaltet. So z. B. bei den fünf Versuchsreihen, Tabelle 22 bis 26, benutzte ich einen Kühler, der folgende Gestalt hatte (Fig. 6). Diese Anordnung gestattete, für jede Destillation zwei Fraktionen gesondert aufzufangen, hatte sich aber im allgemeinen schlecht bewährt. Durch obige Änderungen wurde die Genauigkeit der Druckmessungen zwar nicht beeinträchtigt, aber ein anderer Umstand hatte dieselben stark beeinträchtigt.

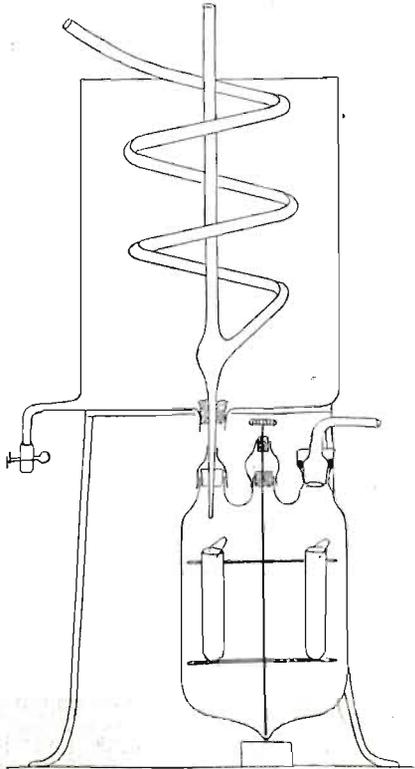


Fig. 6.

Berücksichtigend muss man ± 0.8 mm nicht als höchsten, sondern als den durchschnittlichen Fehler der genannten zehn Versuchsreihen auffassen.

b. Der prozentischen Zusammensetzung.

Mit der Neukonstruktion des Pulfrichschen Refraktometers lassen sich die Brechungswinkel bis auf eine halbe Minute genau bestimmen. Dadurch, dass die Flüssigkeitsgemische stets dieselbe Zeit im Refraktometer verblieben und dazu für die Konstanz der Temperatur durch Er-

Bei allen genannten zehn Versuchsreihen wurden nämlich die Drucke mittels eines ziemlich primitiven U-förmigen Manometers gemessen, das mit Millimeterskala auf Holz versehen war. Dazu befanden sich das Manometer und Barometer in verschiedenen Räumen, deren Temperatur manchmal bedeutend differierte (das Barometer war zunächst an einer geheizten Wand, später in der Nähe eines Fensters angebracht worden). Schätzt man nun jeden Ablesefehler am Manometer und dem Heberbarometer auf ca. ± 0.2 mm, so macht dies bereits in Summa etwa ± 0.8 mm aus. Diese Zahl erhöht sich aber bedeutend dadurch, dass die nicht geringen Temperaturkorrekturen der Quecksilbersäulen infolge einer Verschiedenheit der Millimeterskalen (hölzerne am Manometer, Milchglasskala am Barometer) nur schätzungsweise angebracht werden konnten. Dies be-

zeugung eines konstant temperierten Warmwasserstromes gesorgt wurde, konnten die Temperaturschwankungen derart herabgesetzt werden, dass die Messungsfehler kaum $\pm 1'$ übersteigen dürften. Diese eine Minute würde aber bei den betreffenden Versuchsreihen folgende Fehler der Gehaltsbestimmungen bewirken:

Tabelle 2.

Tabelle 4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
$\pm \%$	0.48	0.36	0.22	0.38	0.14	0.14	0.16	0.14	0.10	0.12	0.12	0.22	0.90

Dazu sind noch jene Fehler hinzuzuaddieren, welche bei der graphischen Interpolation begangen werden, und die bei den einzelnen Versuchsreihen folgende Grenzen kaum überschreiten dürften:

Tabelle 3.

Tabelle 4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
$\pm \%$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.10	0.05	0.01	0.05	0.60	0.05	0.05	0.02	0.02

Die Zahlen dieser beiden Tabellen geben nicht die relativen prozentischen Fehler jeder Analyse an, sondern die absoluten Beträge, um welche die berechneten Prozentgehalte vermindert oder vergrößert werden sollten; d. h. ist dieser Fehler beispielsweise $= \pm 0.5 \%$, so macht dies für ein 50-prozentiges Gemenge einen relativen Fehler von $\pm 1 \%$, dagegen für ein 5-prozentiges Gemisch bereits einen Fehler von 10% aus.

c. Die methodischen Fehler.

Ausser den genannten zufälligen Messungsfehlern sind noch die systematischen oder methodischen zu berücksichtigen. Deren Betrag lässt sich nicht genau angeben, höchstens können ihre wahrscheinlichen Ursachen genannt und der eventuelle Einfluss auf die Ergebnisse der Messungen kurz charakterisiert werden. Eine der Ursachen solcher systematischen Fehler bestand unzweifelhaft darin, dass man für die Destillationen noch viel zu kleine Flüssigkeitsquantitäten (100 bis 120 ccm) verwendete. Es hatte sich nämlich mit der Zeit herausgestellt, dass bei Gemischen mit steil verlaufenden Dampfdruckkurven die Zusammensetzung der Lösungen während der Dauer einer Destillation messbar verändert wurde, was durch das Steigen der Siedetemperatur (in manchen Fällen sogar bis um 0.08°) zum Vorschein kam. Zweitens war der Dampfraum bei den benutzten Apparaten verhältnismässig klein (etwa 100 ccm), und da das Sieden ziemlich stürmisch vor sich ging, so konnte der entweichende Dampf viel mitgerissene Flüssigkeitsteilchen enthalten. Dadurch wurde aber die Zusammensetzung der Destillate wesentlich verändert, besonders bei Gemischen, die grössere Unterschiede

in der Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase zeigten. Schliesslich war auch die Dauer einer jeden Destillation verhältnismässig kurz (etwa 1 bis 3 Minuten), um Sicherheit zu gewähren, dass sich während dieser Zeit der Dampf mit der Lösung ins Gleichgewicht gesetzt hatte. Besonders bezieht sich dies auf Lösungen von Stoffen mit abnormen Dampfdichten, und ebenfalls auf solche, die aufeinander chemisch einwirken und Minima der Totaldampfdruckkurven zeigen.

Durch diese Umstände wurde die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen besonders an derartigen Gemischen beeinträchtigt, in welchen der eine Bestandteil stark überwog, also deren Zusammensetzung sich den Molenbrüchen $x = 0$ und $x = 1$ näherte.

4. Das Untersuchungsmaterial.

Alle untersuchten Flüssigkeiten wurden von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen. Mit Ausnahme des Pyridins waren dies die sogenannten chemisch reinen Präparate. Vor dem Gebrauch wurden sie getrocknet (je nach den Umständen entweder mit Na , $CuSO_4$ oder $CaCl_2$) und darauf mit einem Hempelschen Dephlegmator¹⁾ fraktioniert destilliert. Zu den Messungen verwendete man nur diejenige Hauptfraktion der Flüssigkeit, welche in einem Temperaturintervall von 0.1 bis 0.2°, höchstens bis 0.3° überdestillierte. Eine Ausnahme bildete das Pyridin, dessen Hauptfraktion, trotz mehrfacher Reinigung und Trocknung, in einem Temperaturintervall von etwa 0.7° überging.

5. Die experimentellen Daten.

Der Raumersparnis wegen gebe ich gesondert die Tabellen für die Brechungskoeffizienten synthetischer Flüssigkeitsgemische und darauf diejenigen, welche sich auf die Dampfdruckmessungen beziehen. Sowohl die ersten wie die zweiten sind in ihrer chronologischen Reihenfolge angeführt worden.

a. Die Brechungskoeffizienten synthetischer Gemische.

In diesen Tabellen wurde der gesamte analytische Hilfsapparat zusammengestellt. Die Überschriften der einzelnen Kolumnen sind selbstverständlich und bedürfen somit keiner weiteren Erklärung.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 20, 502.

Tabelle 4.
Benzol + CCl_4 . $t = 25.2^\circ$

Nr.	CCl_4		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.49779
2	10.11	5.40	1.49542
3	17.79	9.90	1.49361
4	26.97	15.79	1.49132
5	34.82	21.33	1.48911
6	46.50	30.61	1.48544
7	58.76	42.03	1.48088
8	67.49	51.31	1.47711
9	74.71	60.00	1.47358
10	80.94	68.31	1.47028
11	86.90	77.09	1.46668
12	100	100	1.45767

Tabelle 5.
Benzol + Äthylenchlorid, $t = 25.2^\circ$

Nr.	$C_2H_4Cl_2$		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.49779
2	10.16	8.19	1.49294
3	23.25	19.29	1.48641
4	30.30	25.54	1.48273
5	41.35	35.74	1.47696
6	49.40	43.52	1.47270
7	60.07	54.27	1.46687
8	60.44	54.65	1.46643
9	71.04	65.94	1.46041
10	78.81	74.58	1.45572
11	90.80	88.63	1.44842
12	100	100	1.44225

Tabelle 6.
 CCl_4 + Äthylacetat. $t = 25.2^\circ$

Nr.	Acetat		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.45707
2	9.74	15.86	1.44305
3	20.10	30.26	1.43026
4	29.81	42.59	1.41936
5	39.99	53.78	1.40948
6	59.68	72.10	1.39362
7	69.44	79.88	1.38698
8	79.45	87.11	1.38082
9	89.98	93.75	1.37524
10	100	100	1.37012
11			

Tabelle 7.
 CCl_4 + C_2H_5J . $t = 25.2^\circ$

Nr.	Jodid		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.45707
2	12.78	12.63	1.46385
3	21.16	20.94	1.46782
4	29.35	29.08	1.47201
5	40.29	39.96	1.47755
6	49.35	49.01	1.48239
7	60.77	60.44	1.48858
8	70.15	69.86	1.49375
9	80.03	79.80	1.49901
10	90.23	90.11	1.50469
11	100	100	1.51009

Tabelle 8.
Äthylacetat + Äthyljodid.
 $t = 25.2^\circ$

Nr.	Jodid		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.37003
2	11.88	7.08	1.37683
3	20.93	13.00	1.38285
4	30.65	19.98	1.39024
5	40.82	28.04	1.39925
6	50.59	36.65	1.40948
7	60.37	46.26	1.42181
8	69.95	56.81	1.43628
9	80.03	69.35	1.45507
10	95.87	92.91	1.49598
11	100	100	1.51005
12			

Tabelle 9.
Essigsäure + Benzol.
 $t = 25.2^\circ$

Nr.	Gew. %	Mol %	n_D
	$C_2H_4O_2$	$2(C_2H_4O_2)$	
1	0	0	1.49797
2	4.92	3.28	1.49117
3	9.93	6.69	1.48438
4	19.73	13.78	1.47107
5	30.21	21.96	1.45727
6	40.05	30.28	1.44436
7	50.02	39.42	1.43151
8	60.03	49.41	1.41896
9	70.05	60.32	1.40622
10	80.04	72.27	1.39382
11	90.08	85.44	1.38176
12	100	100	1.36994

Tabelle 10.
Essigsäure und Toluol. $t = 25.2^\circ$

Nr.	$2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.49366
2	4.69	3.64	1.48785
3	9.20	7.21	1.48224
4	19.75	15.87	1.46910
5	29.75	24.52	1.45667
6	40.27	34.08	1.44360
7	49.90	43.31	1.43166
8	60.11	53.61	1.41921
9	69.94	64.09	1.40691
10	79.88	75.27	1.39469
11	89.84	87.15	1.38242
12	100	100	1.37003

Tabelle 11.
Essigsäure und Pyridin. $t = 25.2^\circ$

Nr.	$2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.50695
2	4.62	5.99	1.50170
3	10.21	13.03	1.49523
4	20.30	25.12	1.48399
5	30.40	36.53	1.47284
6	40.40	47.17	1.46235
7	50.05	56.89	1.45277
8	60.07	66.46	1.44335
9	70.24	75.67	1.43312
10	79.80	83.87	1.42051
11	90.35	92.50	1.39891
12	100	100	1.37015

Tabelle 12.
Pyridin und Wasser. $t = 25.2^\circ$

Nr.	Wasser		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.50677
2	3.86	14.98	1.50137
3	8.61	29.26	1.49475
4	18.57	50.03	1.47976
5	28.50	63.64	1.46295
6	39.64	74.24	1.44306
7	49.03	80.85	1.42591
8	58.46	86.06	1.40874
9	68.82	90.64	1.38981
10	79.01	94.29	1.37122
11	88.23	97.05	1.35433
12	100	100	1.33266

Tabelle 13¹⁾.
 CS_2 + Methylal. $t = 25.4^\circ$

Nr.	CS_2 Gew. u. Mol %	n_D
2	10.14	1.36739
3	20.24	1.38556
4	30.45	1.40622
5	40.45	1.42831
6	50.28	1.45247

Tabelle 14.
 CS_2 + Aceton. $t = 25.4^\circ$

Nr.	CS_2		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.35625
2	10.58	8.28	1.37145
3	20.22	16.18	1.38698
4	30.38	24.98	1.40528
5	40.25	33.94	1.42536
6	50.29	43.56	1.44842

¹⁾ Da die Molekulargewichte des Schwefelkohlenstoffs und Methylals fast identisch sind ($\text{CS}_2 = 76.12$; $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2 = 76.08$), so hatte ich die Molekularprozent = den Gewichtsprozent gesetzt.

Nr.	CS_2		CS_2		n_D
	Gew. u. Mol %	n_D	Gew. %	Mol %	
7	60.06	1.47892	60.21	53.57	1.47432
8	69.75	1.50863	70.23	64.25	1.50399
9	80.00	1.54264	79.78	75.08	1.53643
10	89.73	1.57937	89.94	87.20	1.57715
11	94.25	1.59829	95.30	93.96	1.60077
12	100	(1.62341)	100	100	(1.62341) ¹⁾

Tabelle 15.

Chloroform + Aceton.

 $t = 25.4^\circ$

Nr.	Chloroform		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.35625
2	10.75	5.54	1.36136
3	20.98	11.44	1.36675
4	31.22	18.09	1.37288
5	43.63	27.35	1.38148
6	52.84	35.28	1.38871
7	63.00	45.30	1.39784
8	73.10	56.93	1.40819
9	81.34	67.95	1.41772
10	92.12	85.06	1.43146
11	95.42	91.01	1.43603
12	100	100	1.44295

Tabelle 16.

Äthylen- und Propylenbromid.

 $t = 25.4^\circ$

Nr.	Propylenbromid		n_D
	Gew. %	Mol %	
1	0	0	1.53601
2	6.06	5.66	1.53466
3	19.74	18.63	1.53190
4	26.97	25.57	1.53048
5	32.10	30.55	1.52953
6	40.27	38.56	1.52797
7	51.64	49.83	1.52588
8	60.11	58.35	1.52430
9	69.72	68.17	1.52263
10	80.27	79.11	1.52081
11	90.64	90.01	1.51898
12	100	100	1.51745

b. Die Dampfdrucke der Gemische.

In folgenden Tabellen bedeutet t die Temperatur, bei welcher die Destillationen ausgeführt wurden. Die zweite Kolumne jeder Tabelle enthält die Brechungskoeffizienten und die dritte die daraus berechneten molekularprozentigen Gehalte der Flüssigkeitsgemische, ebenso die vierte Kolumne die Brechungskoeffizienten und die fünfte die Molekulargehalte der Destillate. Ferner sind in der sechsten Kolumne die beobachteten Totaldampfdrucke (π) und in der siebenten und achten die aus der Zusammensetzung der Destillate berechneten Teildrucke (P_1 , P_2) der beiden Bestandteile angegeben worden.

¹⁾ Da der Brechungskoeffizient des Schwefelkohlenstoffs im Pulfrichschen Refraktometer unmittelbar nicht bestimmt werden konnte, so hatte ich obigen Wert $n_{D25} = 1.62341$ einer Messung von Dufet (Bull. Soc. Minér. S, 271. 1885) entnommen.

Tabelle 17.
 Benzol und Tetrachlorkohlenstoff¹⁾.
 $t = 49.99^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CCl_4	n_D	Mol % CCl_4			
1	1.49779	0	—	—	268.0	0	268.0
2	1.49560	5.07	1.49485	6.93	272.2	18.9	253.3
3	1.49560	5.07	1.49494	6.70	271.6	18.2	253.4
4	1.49299	11.70	1.49189	14.57	277.6	40.5	237.1
5	1.49079	17.45	1.48935	21.14	281.3	59.5	221.8
6	1.49069	17.72	1.48930	21.26	281.7	59.9	221.8
7	1.48785	25.06	1.48636	28.83	285.6	82.4	203.2
8	1.48775	25.25	1.48621	29.22	285.2	83.4	201.8
9	1.48611	29.47	1.48448	33.65	288.3	97.0	191.3
10	1.48215	39.47	1.48059	43.57	295.2	128.6	166.6
11	1.48205	39.59	1.48048	43.85	293.9	128.9	165.0
12	1.47584	55.61	1.47466	58.60	301.3	176.6	124.7
13	1.47569	56.00	1.47466	58.60	301.0	176.4	124.6
14	1.47569	56.00	1.47466	58.60	300.7	176.2	124.5
15	1.47117	67.37	1.47038	69.26	305.5	211.5	94.0
16	1.47102	67.74	1.47028	69.60	305.0	212.2	92.8
17	1.46752	76.46	1.46702	77.68	306.7	238.2	68.5
18	1.46747	76.58	1.46697	77.83	306.9	238.9	68.0
19	1.45767	100	—	—	308.0	308.0	0

 Tabelle 18.
 Benzol und Äthylchlorid²⁾.
 $t = 49.99^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$			
1	1.49779	0	—	—	268.0	0	268.0
2	1.49351	7.16	—	—	265.5	—	—
3	1.49356	7.07	—	—	265.8	—	—
4	1.48887	15.00	1.49093	11.52	263.3	30.4	232.9
5	1.48887	15.00	1.49021	12.72	263.8	33.6	230.2
6	1.48059	29.27	1.48224	26.38	258.8	68.3	190.5
7	1.48059	29.27	1.48185	27.06	259.3	70.2	189.1
8	1.48030	29.79	1.48176	27.22	259.0	70.5	188.5
9	1.47373	41.56	1.47530	38.72	254.7	98.6	156.1
10	1.47368	41.65	1.47520	38.90	255.0	99.2	155.8
11	1.46791	52.15	1.46964	49.00	251.3	123.1	128.2
12	1.46781	52.34	1.46940	49.42	252.0	124.6	127.4
13	1.46056	65.66	1.46215	62.66	247.3	155.0	92.3
14	1.46056	65.66	1.46205	62.61	247.4	154.8	92.6

¹⁾ Für Benzol giebt Regnault (Mém. de l'Acad. 26, 339. 1862) $p_{60} = 271.4$, dagegen Young (Journ. Chem. Soc. 55, 486. 1889) $p_{60} = 269.0$.

Für Tetrachlorkohlenstoff ist nach Regnault $p_{60} = 314.4$, nach Young (Trans. Chem. Soc. 59, 911. 1891) $p_{60} = 308.1$.

²⁾ Aus Staedels (Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2559) Messungen hatte ich graphisch extrapoliert für Äthylchlorid $p_{60} = 236.0$, dagegen nach der von Bartoli und Stracciati (Atti Accad. di Catania (4) 2, 1. 1890) gegebenen Interpolationsformel ergibt sich $p_{60} = 231.0$.

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$	n_D	Mol % $C_2H_4Cl_2$			
15	1.45532	75.42	1.45662	72.96	244.1	178.1	66.0
16	1.45532	75.42	1.45657	73.07	243.9	178.1	65.7
17	1.44646	92.06	1.44702	91.00	238.7	217.2	21.5
18	1.44656	91.89	1.44707	90.72	238.3	216.2	22.1
19	1.44225	100	—	100	236.2	236.2	0

Tabelle 19.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat ¹⁾. $t = 49.99^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Acet.	n_D	Mol % Acet.			
1	1.45707	0	—	—	306.0	0	306.0
2	1.44852	9.65	1.44727	11.07	311.2	34.4	276.8
3	1.44892	9.20	1.44737	10.95	312.3	34.2	278.1
4	1.44646	11.97	1.44506	13.54	314.6	42.6	272.0
5	1.44651	11.93	1.44516	13.43	315.7	42.4	273.3
6	1.43954	19.78	1.43833	21.16	316.5	67.0	249.5
7	1.43959	19.72	1.43853	20.95	315.2	66.0	249.2
8	1.43803	21.49	1.43693	22.74	317.8	72.3	245.5
9	1.43823	21.27	1.43728	22.34	317.7	71.0	246.7
10	1.42816	32.65	1.42831	32.48	317.1	103.0	214.1
11	1.42811	32.69	1.42806	32.75	318.8	104.4	214.4
12	1.42811	32.57	1.42821	32.60	318.7	103.9	214.8
13	1.41941	42.50	1.42161	40.00	316.1	126.5	189.6
14	1.41931	42.61	1.42151	40.15	315.6	126.7	188.9
15	1.40420	59.84	1.40740	56.18	311.5	175.0	136.5
16	1.40391	60.17	1.40716	56.43	311.4	175.8	135.6
17	1.39682	68.38	1.40053	64.03	306.9	196.5	110.4
18	1.39663	68.59	1.40038	64.21	307.2	197.2	110.0
19	1.39130	74.81	1.39513	70.30	303.3	213.2	90.1
20	1.39101	75.14	1.39483	70.64	303.3	214.2	89.1
21	1.38631	80.64	1.38991	76.38	299.1	228.4	70.7
22	1.38603	80.98	1.38971	76.62	298.9	229.0	69.9
23	1.38272	84.88	1.38595	81.00	295.9	239.7	56.2
24	1.38247	85.16	1.38560	81.45	295.4	240.5	54.9
25	1.37012	100	—	—	280.5	280.5	0

¹⁾ Für Äthylacetat hatte ich aus Schumanns Messungen (Wied. Ann. 12, 40. 1881) graphisch interpoliert $p_{50} = 280.0$ und aus den Messungen von Naccari und Pagliani (Nuovo Cim. (3) 10, 49. 1881) ebenfalls graphisch interpoliert $p_{50} = 299.0$, dagegen nach der Interpolationsformel von Bartoli (l. c.) ergibt sich $p_{50} = 283.8$.

Anmerkung zu Tabelle 20 auf Seite 150:

Infolge eines Unfalles konnte diese Untersuchung nicht zu Ende geführt werden, da inzwischen die betreffenden Präparate verbraucht wurden. Für Äthyljodid bestimmte Regnault (loc. cit.) $p_{50} = 364.0$. Es scheinen aber die Regnaultschen Messungen für Äthyljodid ebenso wie für Chloroform falsch zu sein, da er dieselben an nicht genügend reinen Präparaten ausgeführt hatte.

Tabelle 20.
 Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid¹⁾.
 $t = 49.99^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Jodid	n_D	Mol % Jodid			
1	1.45707	0	—	0	306.3	0	306.3
2	1.45907	3.64	1.45977	4.92	311.1	15.3	295.8
3	1.45912	3.73	1.45977	4.92	310.8	15.3	295.5
4	1.46186	8.84	1.46335	11.69	319.0	37.3	281.7
5	1.46210	9.29	1.46370	12.38	319.6	39.6	280.0
6	1.46722	19.66	1.46940	24.04	329.0	79.1	249.9
7	1.46732	19.85	1.46979	24.81	331.0	82.1	248.9
8	1.47151	28.21	1.47382	32.71	338.5	110.7	227.8
9	1.47166	28.50	1.47392	32.90	337.9	111.2	226.7
10	1.47765	40.08	1.47980	44.14	345.7	152.6	193.1
11	1.47775	40.26	1.47990	44.33	346.7	153.7	193.0
12	1.48256	49.33	1.48419	52.37	350.7	183.7	167.0
13	1.48282	49.83	1.48409	52.19	351.2	183.2	168.0
14	1.51009	100	—	—	354.0	—	—

 Tabelle 21.
 Äthylacetat und Äthyljodid.
 $t = 49.99^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π_1	P_1	P_2
	n_D	Mol % Jodid	n_D	Mol % Jodid			
1	1.37003	0	—	—	280.4	0	280.4
2	1.37547	5.79	1.37921	9.51	294.1	28.0	266.1
3	1.37571	6.01	1.37978	10.07	294.5	29.6	264.9
4	1.38067	10.95	1.38736	17.28	305.0	52.7	252.3
5	1.38129	12.01	1.38832	18.18	304.6	55.4	249.2
6	1.38327	13.46	1.39092	20.58	308.9	63.6	245.3
7	1.38380	14.07	1.39168	21.27	308.6	65.6	243.0
8	1.38933	19.18	1.39867	27.50	319.1	87.7	231.4
9	1.39000	19.74	1.39955	28.26	320.1	90.4	229.7
10	1.39275	22.24	1.40283	31.09	324.2	100.8	223.4
11	1.39421	23.53	1.40425	32.30	326.2	105.4	220.8
12	1.40185	30.27	1.41210	38.75	335.2	129.9	205.3
13	1.40259	30.87	1.41285	39.28	335.8	131.9	203.9
14	1.41017	37.18	1.42051	45.27	343.3	155.4	187.9
15	1.41086	37.73	1.42061	45.35	343.7	155.9	187.8
16	1.42131	45.88	1.42991	52.24	350.7	183.2	167.5
17	1.43342	54.78	1.44039	59.67	357.5	213.3	144.2
18	1.43392	55.14	1.44064	59.82	357.3	213.7	143.6
19	1.44581	63.32	1.45022	66.21	361.4	239.3	122.1
20	1.44616	63.49	1.44992	66.04	362.0	239.1	122.9
21	1.46191	73.88	1.46275	74.00	363.5	268.9	94.6
22	1.47740	82.53	1.47589	81.68	363.5	296.9	66.6
23	1.47740	82.53	1.47510	81.28	363.5	295.4	68.1
24	1.49246	90.98	1.48963	89.45	360.7	322.5	38.2
25	1.51005	100	—	—	353.4	353.4	0

¹⁾ Siehe Anmerkung auf voriger Seite.

Tabelle 22.

Essigsäure und Benzol¹⁾. $t = 49.99^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1.49797	0	—	0	267.1
2	1.49541	1.70	1.49597	1.45	265.9
3	1.49227	4.13	1.49409	2.80	265.2
4	1.49094	5.04	1.49361	3.15	264.4
5	1.48399	9.96	1.49067	5.28	261.1
6	1.47912	13.77	1.48870	6.72	259.0
7	1.46959	20.88	1.48539	9.16	250.2
8	1.46365	25.35	1.48358	10.48	245.2
9	1.45007	35.66	1.47976	13.30	236.0
10	1.44265	41.36	1.47739	15.07	228.0
11	1.43969	43.65	1.47580	16.25	224.3
12	1.41220	65.30	1.46523	24.15	189.5
13	1.40879	68.01	1.46388	25.17	184.0
14	1.40327	72.42	1.45927	28.66	175.3
15	1.38403	85.09	1.43412	(47.97)	126.0
16	1.37168	98.51	1.38622	86.27	68.0
17	1.37054	99.49	1.37641	(94.46)	59.2
18	1.36994	100	—	100	55.4

Tabelle 23.

Essigsäure und Toluol²⁾. $t = 69.94^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1.49366	0	1.49366	0	201.0
2	1.49313	0.43	1.49170	1.58	202.0
3	1.49170	1.60	1.48901	3.75	206.2
4	1.49079	2.31	1.48742	5.03	207.4
5	1.48863	4.06	1.48418	7.64	211.1
6	1.48853	4.14	1.48399	7.79	210.7

¹⁾ Die Gehalte der Gemische an Essigsäure wurden in diesem Falle, ebenso wie auch in den folgenden Tabellen 23, 24 und 25 nur in Gewichtsprozenten angegeben, da der Essigsäure im Dampfe ein wechselndes Molekulargewicht zukommt. Den Dampfdruck der reinen Essigsäure bei 50° bestimmte Landolt (Lieb. Ann. Suppl.-Bd. 6 129. 1868) zu 66.0 mm, dagegen Schmidt (Diese Zeitschr. 7, 433. 1891) = 54.0 mm und Ramsay und Young (Journ. Chem. Soc. 49, 790. 1886) = 56.6 mm. Die Brechungskoeffizienten der Destillate in dieser, wie auch in den folgenden Tabellen 23—26 stellen das Mittel von zwei aufeinander folgenden Fraktionen dar.

²⁾ Für Essigsäure fanden: Landolt (loc. cit.) $p_{70} = 142.0$, Schmidt (loc. cit.) $p_{70} = 130.2$ und Ramsay und Young (loc. cit.) $p_{70} = 136.0$. Für Toluol hatte ich graphisch aus den Messungen von Neubeck (Diese Zeitschrift 1, 656. 1887) $p_{70} = 203.5$ interpoliert, dagegen aus den Messungen von Naccari und Pagliani (Nuovo Cim. (3) 10, 49) $p_{70} = 139.0$.

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
7	1.48525	6.78	1.47958	11.27	214.6
8	1.48491	7.05	1.47924	11.66	215.5
9	1.48350	8.18	1.47767	12.89	216.6
10	1.48185	9.51	1.47600	14.22	216.6
11	1.47559	14.55	1.47005	18.99	220.6
12	1.47147	17.85	1.46663	21.74	222.7
13	1.46474	23.26	1.46176	25.65	224.3
14	1.46414	23.74	1.46131	26.02	224.6
15	1.46215	25.34	1.46006	27.01	225.1
16	1.45547	30.71	1.45587	30.38	225.8
17	1.45052	34.69	1.45307	32.65	225.0
18	1.44345	40.38	1.44922	35.74	224.0
19	1.44004	43.15	1.44747	37.15	223.4
20	1.43282	48.96	1.44370	40.18	221.3
21	1.42666	53.95	1.44049	42.78	218.9
22	1.41622	62.38	1.43462	47.51	213.5
23	1.40543	71.14	1.42771	53.09	204.9
24	1.39586	78.91	1.41981	59.48	195.6
25	1.38375	88.79	1.40513	71.37	175.3
26	1.37003	100	1.37003	100	136.5

Tabelle 24.
Essigsäure und Toluol¹⁾. $t = 80.05^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1.49366	0	1.49366	0	294.0
2	1.49141	1.82	1.48805	4.55	302.2
3	1.48853	4.14	1.48330	8.34	308.4
4	1.48568	6.44	1.47952	11.38	313.7
5	1.48287	8.70	1.47623	14.02	317.5
6	1.47937	11.44	1.47280	16.79	321.7
7	1.47594	14.24	1.46960	19.35	324.2
8	1.46355	24.21	1.46016	26.94	331.7
9	1.45512	31.00	1.45487	31.19	333.3
10	1.45507	31.04	1.45492	31.17	333.6
11	1.45387	32.00	1.45427	31.67	333.0
12	1.44626	38.14	1.45007	35.06	332.1
13	1.43853	44.36	1.44636	38.01	331.0
14	1.42971	51.47	1.44190	41.64	326.8
15	1.42031	59.07	1.43723	45.40	320.5
16	1.41136	66.33	1.43202	49.61	312.1
17	1.38290	89.43	1.40523	71.30	260.5
18	1.37992	91.88	1.39965	75.82	250.1
19	1.37445	96.37	1.38543	87.39	229.3
20	1.37381	96.91	1.38351	88.97	225.3
21	1.37367	97.03	1.38253	89.77	224.4
22	1.37306	97.50	1.38139	90.71	222.6
23	1.37095	99.22	1.37376	96.96	210.4
24	1.37003	100	1.37003	100	206.0

¹⁾ Die Dampfdrucke der Essigsäure bestimmten: Landolt (loc. cit.) $p_{80} = 204.3$, Schmidt (loc. cit.) $p_{80} = 194.8$, Ramsay und Young (loc. cit.) $p_{80} = 202.3$.

Tabelle 25.
Essigsäure und Pyridin¹⁾. $t = 80.05^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π
	n_D	Gew. % Essigsäure	n_D	Gew. % Essigsäure	
1	1.50677	0	1.50677	0	238.9
2	1.48000	23.70	1.50399	2.43	153.6
3	1.47093	32.05	1.49930	6.52	123.5
4	1.46395	38.74	1.48912	15.50	104.1
5	1.45972	42.82	1.47863	24.90	94.6
6	1.45397	48.72	1.46232	40.34	86.4
7	1.44722	55.87	1.44454	58.70	84.6
8	1.44335	59.98	1.43415	69.19	87.0
9	1.44245	60.86	1.43242	70.80	88.9
10	1.43302	70.24	1.40141	89.20	104.0
11	1.42221	78.64	1.38025	96.74	128.2
12	1.41116	84.82	1.37367	98.75	153.2
13	1.40299	88.52	1.37228	99.17	169.6
14	1.39188	92.83	1.37122	99.56	186.4
15	1.38304	95.73	1.37086	99.67	196.7
16	1.37021	100	1.37021	100	206.5

Tabelle 26.
Pyridin und Wasser²⁾. $t = 80.05^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat ³⁾		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % H_2O	n_D	Mol % H_2O			
1	1.50677	0	1.50677	0	238.9	0	238.9
2	1.50273	10.82	1.49127	34.88	312.9	109.1	203.8
3	1.49976	18.53	1.48215	47.38	344.7	163.3	181.4
4	1.49674	25.27	1.47364	55.44	367.8	203.9	163.9
5	1.49551	27.58	1.47290	56.00	373.8	209.3	164.5
6	1.48351	45.87	1.45757	66.54	415.2	276.3	138.9
7	1.47097	57.59	1.44912	71.22	431.0	307.0	124.0
8	1.45787	66.36	1.44305	74.40	439.1	325.8	113.3
9	1.43257	78.42	1.43979	75.58	441.0	333.3	107.7
10	1.41612	83.95	1.43833	76.22	440.6	335.9	104.7
11	1.39780	89.12	1.43773	76.46	437.9	334.8	103.1
12	1.38015	92.68	1.43462	77.65	432.7	336.0	96.7
13	1.36521	95.42	1.43312	78.22	428.9	335.5	93.4
14	1.33351	99.82	1.35106	97.55	356.8	348.0	8.8
15	1.33266	100	1.33266	100	355.0	355.0	0

Meine Essigsäure stammte von der vorigen Messung, hatte also inzwischen etwas Feuchtigkeit angezogen und zeigte deshalb auch einen höheren Dampfdruck. Für Toluol hatte ich graphisch interpoliert aus den Messungen von Neubeck (loc. cit.) $p_{80} = 295.0$ und von Naccari und Pagliani (loc. cit.) $p_{80} = 203.5$.

¹⁾ Die Dampfdrucke des Pyridins hatte meines Wissens nur G. Kahlbaum (Siedetemperatur und Druck, Seite 67. Leipzig 1885) untersucht, seine Messungen gehen aber nur bis 50° und gestatten somit keine zuverlässige Extrapolation.

²⁾ Der Dampfdruck des Wassers beträgt nach Landolt-Börnstein (Phys. chem. Tabellen (2. Aufl.), Berlin 1894) bei 80° 354.9 mm.

³⁾ Die aufeinanderfolgenden Fraktionen zeigten meistens zu grosse Unterschiede in der Zusammensetzung, als dass man diese Messungen für exakt auffassen könnte.

Tabelle 27.
 Schwefelkohlenstoff und Methylal¹⁾.
 $t = 35.17^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CS_2	n_D	Mol % CS_2			
1	1.35064	0	—	0	587.7	0	587.7
2	1.35840	4.89	1.36521	8.90	612.8	54.5	558.3
3	1.35870	5.04	1.36553	9.06	613.9	55.6	558.3
4	1.36766	10.30	1.37977	17.13	638.4	109.3	529.1
5	1.36821	10.59	1.38081	17.66	639.4	112.9	526.5
6	1.37838	16.40	1.39324	24.18	659.9	159.5	500.4
7	1.37888	16.63	1.39435	24.73	660.3	163.2	497.1
8	1.39926	27.10	1.41438	34.23	686.0	234.8	451.2
9	1.39965	27.28	1.41508	34.55	686.1	237.0	449.1
10	1.41538	34.70	1.42686	39.80	696.6	277.6	419.0
11	1.41593	34.90	1.42751	40.08	696.8	279.4	417.4
12	1.42506	39.01	1.43322	42.51	700.5	297.8	402.7
13	1.42521	39.07	1.43387	42.78	700.3	299.5	400.8
14	1.44019	45.36	1.44230	46.22	702.8	324.8	378.0
15	1.44034	45.42	1.44245	46.27	703.5	325.6	377.9
16	1.44044	45.47	1.44305	46.53	703.3	327.3	376.0
17	1.45017	49.38	1.44797	48.51	701.8	340.4	361.4
18	1.45032	49.46	1.44802	48.55	701.0	340.2	360.8
19	1.46116	53.62	1.45417	50.94	701.3	357.2	344.1
20	1.46196	53.93	1.45447	51.06	699.4	357.2	342.2
21	1.48015	60.48	1.46375	54.60	695.9	380.0	315.9
22	1.48088	60.71	1.46464	54.93	695.2	381.9	313.3
23	1.50258	67.80	1.47589	59.00	686.0	404.8	281.2
24	1.50390	68.27	1.47716	59.44	684.8	407.0	277.8
25	1.52010	73.30	1.48636	62.59	676.4	423.4	253.0
26	1.52166	73.77	1.48742	62.90	674.4	424.3	250.1
27	1.53931	79.04	1.49821	66.44	663.3	440.8	222.5
28	1.54100	79.50	1.50019	67.06	660.0	442.6	217.4
29	1.55692	83.98	1.51161	70.65	646.2	456.4	189.8
30	1.55857	84.45	1.51338	71.23	643.0	458.1	184.9
31	1.56339	85.73	1.51853	72.81	634.7	462.2	172.5
32	1.58488	91.08	1.54100	79.50	606.0	481.8	124.2
33	1.58678	91.53	1.54427	80.47	600.5	483.4	117.1
34	1.60389	95.54	1.57453	88.52	566.1	501.0	65.1
35	1.60557	95.99	1.57650	89.94	562.3	500.0	62.3
36	(1.62341)	100	—	—	514.5	514.5	0

 Tabelle 28.
 Schwefelkohlenstoff und Aceton²⁾.
 $t = 35.17^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CS_2	n_D	Mol % CS_2			
1	1.35625	0	—	—	343.8	0	343.8
2	1.36771	6.24	1.40542	25.06	441.7	110.7	331.0

¹⁾ Für Schwefelkohlenstoff geben Regnault (loc. cit.) $p_{35} = 521.4$, Wüllner und Grotrian (Wied. Ann. **11**, 556) $p_{34.92} = 522.8$, und nach einer Interpolationsformel von Batteli (Physik. Revue **1**, 641. 1892) $p_{35} = 513.8$. Für Methylal existieren keine Messungen.

²⁾ Für Aceton bestimmte Regnault (loc. cit.) $p_{35} = 345.1$.

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % CS_2	n_D	Mol % CS_2			
3	1.36857	6.70	1.40913	26.74	447.5	119.7	327.8
4	1.36926	7.11	1.41027	27.24	451.8	123.1	328.7
5	1.37889	12.12	1.43482	37.94	505.2	191.7	313.5
6	1.38124	13.30	1.44004	40.12	514.8	206.5	308.3
7	1.39178	18.57	1.45637	46.66	553.8	258.4	295.4
8	1.39454	19.91	1.46066	48.34	562.5	271.9	290.6
9	1.39648	20.85	1.46503	50.05	567.3	283.9	283.4
10	1.41106	27.61	1.47559	54.03	598.5	323.3	275.2
11	1.41354	28.69	1.47691	54.52	602.9	328.7	274.2
12	1.42791	35.02	1.48525	57.59	622.2	358.3	263.9
13	1.42906	35.51	1.48621	57.95	623.4	361.3	262.1
14	1.44110	40.58	1.49151	59.86	634.1	379.6	254.5
15	1.44315	41.41	1.49237	60.15	635.1	382.1	253.0
16	1.45147	44.74	1.49456	60.94	640.6	390.4	250.2
17	1.45287	45.30	1.49589	61.41	641.8	394.2	247.6
18	1.46320	49.33	1.49882	62.42	646.0	403.2	242.8
19	1.46424	49.74	1.49915	62.54	646.2	404.1	242.1
20	1.48365	57.02	1.50418	64.33	652.0	419.4	232.6
21	1.48443	57.30	1.50445	64.41	652.5	420.3	232.2
22	1.49542	61.24	1.50705	65.29	653.9	426.9	227.0
23	1.49598	61.46	1.50742	65.43	653.6	427.7	225.9
24	1.49646	61.61	1.50761	65.50	653.6	428.1	225.5
25	1.51238	67.13	1.51147	66.88	655.0	438.0	217.0
26	1.51238	67.13	1.51138	66.77	654.9	437.3	217.6
27	1.52767	72.20	1.51579	68.27	654.6	446.9	207.7
28	1.52693	71.97	1.51614	68.36	654.6	447.5	207.1
29	1.56208	82.80	1.52728	72.07	645.1	464.9	180.2
30	1.59366	91.91	1.55229	79.89	614.1	490.7	123.4
31	1.59538	92.42	1.55352	80.29	610.3	490.0	120.3
32	1.59933	93.50	1.55876	81.81	601.3	491.9	109.4
33	1.60140	94.07	1.56143	82.61	595.5	492.0	103.5
34	1.60662	95.49	1.57036	85.23	582.1	496.2	85.9
35	1.60919	96.20	1.57728	87.23	574.2	500.8	73.4
36	1.61208	96.92	1.58338	89.02	564.0	502.0	62.0
37	(1.62341)	100	—	—	512.3	512.3	0

Tabelle 29.

Chloroform und Aceton¹⁾. $t = 35.17^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Chlor	n_D	Mol % Chlor			
1	1.35625	0	—	—	344.5	0	344.5
2	1.36166	5.88	1.35879	2.76	332.4	9.2	323.2
3	1.36180	6.03	1.35888	2.85	332.1	9.5	322.6
4	1.36730	12.03	1.36198	6.23	320.1	19.9	300.2
5	1.36757	12.32	1.36212	6.38	319.7	20.4	299.3
6	1.37297	18.18	1.36571	10.29	308.0	31.7	276.3
7	1.37330	18.53	1.36580	10.39	307.3	31.9	275.4

¹⁾ Für Chloroform giebt Regnault (loc. cit) $p_{35} = 303.5$. Diese Zahl ist sicher falsch, da Regnault selbst sagt, dass sein Chloroform nicht genügend rein war.

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Chlor	n_D	Mol % Chlor			
8	1.38072	26.57	1.37224	17.38	291.6	50.7	240.9
9	1.38115	27.04	1.37214	17.27	290.5	50.2	240.3
10	1.38280	28.84	1.37390	19.17	286.1	54.9	231.2
11	1.38304	29.10	1.37409	19.38	285.7	55.4	230.3
12	1.38909	35.68	1.38020	26.02	273.5	71.2	202.3
13	1.38943	36.06	1.38062	26.46	273.1	72.3	200.8
14	1.38996	36.64	1.38138	27.29	272.2	74.3	197.9
15	1.39270	39.66	1.38508	31.32	267.4	83.7	183.7
16	1.39348	40.50	1.38555	31.83	266.9	85.0	181.9
17	1.39513	42.32	1.38732	33.76	263.2	88.9	174.3
18	1.39527	42.48	1.38770	34.17	263.1	89.9	173.2
19	1.40141	49.30	1.39629	43.60	255.7	111.5	144.2
20	1.40151	49.39	1.39644	43.75	255.4	111.8	143.6
21	1.40278	50.83	1.39808	45.57	252.9	115.3	137.6
22	1.40318	51.28	1.39877	46.35	252.7	117.1	135.6
23	1.40332	51.43	1.39897	46.57	252.8	117.8	135.0
24	1.40662	55.16	1.40386	52.04	250.8	130.5	120.3
25	1.40676	55.31	1.40416	52.37	249.4	136.6	118.8
26	1.40923	58.12	1.40765	56.32	248.4	139.9	108.5
27	1.41617	66.10	1.41791	68.17	248.8	169.6	79.2
28	1.41637	66.35	1.41801	68.29	249.2	170.2	79.0
29	1.42751	79.97	1.43192	85.66	261.9	224.4	37.5
30	1.42791	80.47	1.43166	85.36	262.6	224.2	38.4
31	1.43658	91.75	1.43934	95.35	280.1	267.1	13.0
32	1.43663	91.79	1.43909	95.00	279.5	265.6	13.9
33	1.44295	100	—	—	293.1	293.1	0

Tabelle 30.

Äthylenbromid und Propylenbromid¹⁾. $t = 85.05^\circ$

Nr.	Lösung		Destillat		π	P_1	P_2
	n_D	Mol % Prop.	n_D	Mol % Prop.			
1	1.53601	0	—	—	172.6	0	172.6
2	1.53551	2.02	1.53555	1.85	171.0	3.2	167.8
3	1.53432	7.18	1.53457	6.06	168.8	10.2	158.6
4	1.53270	14.75	1.53326	12.09	165.0	19.9	145.1
3	1.53117	22.21	1.53198	18.22	161.6	29.4	132.2
6	1.52979	29.16	1.53091	23.50	158.7	37.3	121.4
7	1.52953	30.48	1.53082	23.96	158.9	38.1	120.8
8	1.52758	40.62	1.52880	34.25	154.6	52.9	101.7
9	1.52736	41.80	1.52875	34.51	153.4	52.9	100.5
10	1.52536	52.63	1.52671	45.28	149.6	67.7	81.9
11	1.52369	62.03	1.52487	55.35	143.3	79.3	64.0
12	1.52197	72.03	1.52303	65.86	140.5	92.5	48.0
13	1.52063	80.05	1.52148	74.94	136.8	102.5	34.3
14	1.51965	85.96	1.52023	82.45	133.9	110.4	23.5
15	1.51875	91.48	1.51907	89.50	130.9	117.1	13.8
16	1.51844	93.46	1.51862	92.31	130.2	120.1	10.1
17	1.51799	96.41	1.51799	96.41	128.4	123.8	4.6
18	1.51772	98.24	1.51754	99.39	127.3	126.5	0.8
19	1.51745	100	—	—	127.2	127.2	0

¹⁾ Für Äthylenbromid bestimmte Regnault (loc. cit.) $p_{35} = 172.9$, dagegen existieren für Propylenbromid keine Messungen.

Theoretischer Teil.

1. Geschichtliches.

Ausführlicher auf die Entwicklungsgeschichte unserer Kenntnisse von den Dampfdruckverhältnissen binärer Gemische einzugehen, würde heissen, von allbekannten Dingen zu reden. Denn bereits in den Abhandlungen von Duclaux¹⁾ und Konowalow²⁾ findet man derartige geschichtliche Übersichten, und kürzlich hat Ostwald³⁾ in seiner „Allgemeinen Chemie“ diesen Gegenstand so erschöpfend bearbeitet, dass zu seiner kritischen Schilderung kaum etwas Neues beizusteuern wäre. Somit will ich den historischen Entwicklungsgang ganz flüchtig skizzieren und nur bei den bis jetzt wenig hervorgehobenen Verdiensten Daltons etwas länger verweilen.

Nach allem dem, was in der älteren Litteratur zu finden war, scheint Dalton derjenige gewesen zu sein, welcher die ersten experimentellen Beiträge zur Erforschung der Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen geliefert hat. Angeregt durch meteorologische Fragen, hatte er das thermische Verhalten der Gas- und Dampfgemische experimentell untersucht und das nach ihm benannte „Partialdruckgesetz“ gefunden, welches er folgendermassen formulierte: „in einer Mischung verschiedener, chemisch nicht aufeinanderwirkender Gase setzt sich der gesamte von der Mischung auf die Gefässwände ausgeübte Druck einfach aus der Summe der Partialdrucke jedes einzelnen Bestandteils zusammen⁴⁾.“

Dieses Gesetz ist für die Frage nach der Erforschung der Dampfdruckverhältnisse von Flüssigkeitsgemischen insofern von grosser Bedeutung gewesen, da mit seiner Hilfe Gay-Lussac⁵⁾, gestützt auf die Beobachtungen von Liebig⁶⁾, die Dampfdruckverhältnisse heterogener Gemische vollkommen erklärt hatte. Die Gay-Lussacschen Überlegungen sind so einfach und streng logisch, dass ich sie wörtlich anführen möchte: „Nach dem Daltonschen Gesetze — sagt er — hat der Dampf einer Flüssigkeit, der sich in einer Gasatmosphäre ent-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 14, 305 (1878).

²⁾ Loc. cit., insbesondere die russische Dissertation, Seite 35. 40. Pt. Petersburg 1884.

³⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) 1, 643; 3, 687.

⁴⁾ J. Dalton, Gilb. Ann. 12, 385 (1803); 15, 21; ferner W. Whewell, Geschichte der induktiven Wissensch. 2, 536—567. Stuttgart 1840, und B. Galitzine, Über das Daltonsche Gesetz. Strassburg 1890.

⁵⁾ Ann. Chim. Phys. (1) 49, 393 (1832); Pogg. Ann. 25, 498 (1832).

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. (1) 49, 184 (1832).

wickelt, dieselbe Spannung, als wenn er sich ins Vakuum entwickelte. Ist der Raum abgeschlossen, so addiert sich die Spannung des Dampfes zu derjenigen des Gases; ist er ausdehnbar, so dehnt sich das Gas so lange aus, bis seine Spannkraft, hinzugefügt zu der konstanten Spannkraft des Dampfes, dem äusseren Drucke das Gleichgewicht hält.

Im Falle, dass zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, die nebeneinander geschichtet sind, zum Sieden gebracht werden, so geschieht folgendes: der aus der unteren flüchtigeren Schicht sich entwickelnde Dampf der einen Flüssigkeit, angelangt in die zweite Flüssigkeit, bietet für die Dampfentwicklung derselben ein Vakuum. Und nun erfolgt die Dampfentwicklung der zweiten Flüssigkeit so lange, bis ihre Spannkraft, hinzugefügt zu derjenigen der ersten Flüssigkeit, welche sich aber inzwischen durch Dilatation vermindert hatte — dem Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält. Die Folge davon ist, dass die Siedetemperatur der oberen Flüssigkeit und mithin auch der unteren vermindert wird.“

Die späteren experimentellen Untersuchungen von Magnus¹⁾, Regnault²⁾, Pierre und Puchot³⁾ und Konowalow⁴⁾ hatten die Gay-Lussacsche Erklärung und ihre Folgerungen vollkommen bestätigt, — und die theoretischen Betrachtungen von Gibbs⁵⁾, Konowalow⁴⁾, Duhem⁶⁾, Margules⁷⁾, und Ostwald⁸⁾ dieselbe erweitert und auf energetische Grundgesetze zurückgeführt⁹⁾. —

¹⁾ Pogg. Ann. **38**, 481 (1836).

²⁾ Relation des expériences etc. (Mém. de l'Acad. de l'Institut de France **26**, 715. 1862).

³⁾ Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 145 (1872).

⁴⁾ Wied. Ann. **14**, 219 (1881).

⁵⁾ Thermodynamische Studien, S. 117; ferner Duhem, Diese Zeitschrift **8**, 337 (1891).

⁶⁾ Dissolutions et mélanges. 3 Teile. Lille 1893—1894.

⁷⁾ Sitzungsber. der Wiener Akad. (2) **104**, 1243 (1895).

⁸⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 645 (1891). — Wied. Ann. **63**, 336 (1897).

⁹⁾ Neulichst wurden gegen den Konowalowschen Satz, nach welchem den Dämpfen zweier koexistenten Flüssigkeitsschichten dieselbe Spannkraft und Zusammensetzung zukommt, gewisse Bedenken von M. Cantor (Wied. Ann. **67**, 683. 1899) ausgesprochen. Ohne auf dieselben näher einzugehen, will ich nur bemerken, dass die von Cantor aufgestellte Bedingung für das Zustandekommen dieses Satzes, dass nämlich die Oberflächenspannungen beider Schichten einander gleich werden, und die Spannung in ihrer gemeinsamen Fläche verschwinden muss, — durchaus nicht notwendig ist. Es genügt den Gleichgewichtsbedingungen, wenn die Summe der Oberflächenspannungen beider Schichten gegen Luft (Dampf) und gegen einander verschwindet. Dass dies in der That zutrifft, zeigten einige grobe Messungen, die ich mit Herrn v. Szyszkowski auf Dr. Luthers Veranlassung an dem heterogenen Gemisch Äther—Wasser angestellt hatte.

Nun rühren von Dalton noch einige Beobachtungen her, welche sich direkt auf homogene Flüssigkeitsgemische beziehen. So fand er z. B.: „dass bei Destillation einer verdünnten Salpetersäure zuerst fast nur Wasser übergeht, und dass sich der Kochpunkt der Säure zunehmend erhöht, bis er auf $+120^{\circ}$ gestiegen ist, wo er stationär bleibt; das spezifische Gewicht der Säure ist dann 1.42, und sie destilliert nun unverändert über. Ist dabei der Kochpunkt der Säure niedriger als 120° , und ihr spezifisches Gewicht grösser als 1.42, so destilliert zuerst eine konzentriertere Säure über, indem der Kochpunkt bis zu 120° steigt, worauf die Säure in der Retorte wieder das spezifische Gewicht 1.42 hat. Eine Salpetersäure von diesem Wassergehalt enthält in runden Zahlen 60% Säure¹⁾.“

Dasselbe Verhalten beobachtete er auch bei den wässerigen Lösungen der Salzsäure²⁾.

Im Laufe der Zeit hatte man noch andere konstant siedende Säurelösungen kennen gelernt, und da die Konstanz des Siedepunktes damals als unzweideutiges Kriterium für das Vorhandensein eines chemischen Individuums galt, so wurden alle diese Gemische als lockere chemische Verbindungen, sogen. Hydrate, aufgefasst. Diese Meinung wurde besonders durch eine Untersuchung von Bineau³⁾ unterstützt, welcher gefunden hat, dass die Siedepunkte solcher Lösungen in der That genügende Konstanz zeigen, und ihre Zusammensetzung, sowie diejenige der Destillate, hestimmten atomistischen Verhältnissen entspricht. Zwar hatten diesbezügliche Dampfdruckbestimmungen auf einen vollständigen Zerfall dieser Hydrate in ihre Komponenten gedeutet⁴⁾, aber Bineau erklärt es in dem Sinne, dass die Hydrate sehr lockere Verbindungen wären und sich deshalb beim Übergang in die Gasphase zersetzen. Die Unzulässigkeit dieser Auffassung wurde später von Roscoe⁵⁾ dargethan, welcher auf Grund sehr sorgfältiger Versuche gezeigt hatte, dass die Zusammensetzung jener Hydrate weder einfachen atomistischen Formeln entspricht, noch konstant sei, denn sie ändert sich ziemlich stark mit dem Drucke, bei welchem die betreffenden Lösungen destilliert werden. Trotzdem giebt es noch heute manche eifrige Anhänger der sogen.

¹⁾ Nach J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie (5. Aufl.) 1, 512 (1843).

²⁾ Nach Berzelius, loc. cit. S. 780.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 7, 257 (1843).

⁴⁾ Später hatte ähnliche Dampfdruckmessungen Calm (Ber. d. d. chem. Ges. 12, 613. 1879) ausgeführt.

⁵⁾ Roscoe und Dittmar, Lieb. Ann. 112, 327 (1859). — Roscoe, Lieb. Ann. 116, 203 (1860); 125, 319 (1862); 121, 353 (1861).

„Hydrattheorie“¹⁾. Ohne auf diese Frage einzugehen, will ich nur bemerken, dass die Versuche von Roscoe keinen genügenden Aufschluss darüber geben, was eigentlich in der flüssigen Phase geschehe. Es ist wohl möglich, dass die beiden Stoffe *A* und *B* aufeinander wirken, unter Bildung einer chemischen Verbindung nach dem allgemeinen Schema $mA + nB \rightleftharpoons AmBn$, und dass das betreffende Gleichgewicht durch Temperaturänderungen stark beeinflusst wird. —

Was noch Dalton anbetrifft, so bleibt es zu erwähnen, dass er die Siedepunkte von Wasser-Schwefelsäuregemischen zuerst systematisch untersucht²⁾ und ausserdem die Siedepunkte von Äther-Alkoholgemischen gemessen hat³⁾. In betreff dieser letzteren giebt er an, dass die Siedepunkte der Gemische zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten liegen, sich aber aus dem Mischungsverhältnisse derselben nicht berechnen lassen. Wie man sieht, waren also Dalton bereits die meisten typischen Erscheinungen der Dampfdruckverhältnisse von Flüssigkeitsgemischen bekannt.

Die homogenen Flüssigkeitsgemische bildeten später den Gegenstand zahlreicher Experimentaluntersuchungen von Magnus⁴⁾, Regnault⁵⁾, Plücker⁶⁾, Berthelot⁷⁾, Wanklyn⁸⁾, Wüllner⁹⁾, Duclaux¹⁰⁾, Brown¹¹⁾ u. a., welche die Erforschung der Abhängigkeit der Totaldampfdrucke von der Zusammensetzung der flüssigen Phase bezweckten, ohne jedoch diese Frage befriedigend zu lösen.

Dies gelang erst Konowalow¹²⁾ in einer sowohl in theoretischer wie experimenteller Richtung ausgezeichneten Arbeit, welche im Kundtschen Laboratorium ausgeführt wurde. Konowalow wandte auf die Vorgänge der isothermen Destillation ein dem dritten Newtonschen Gesetz der Bewegung¹³⁾ (Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung)

¹⁾ Siehe z. B. Mendelejew, Grundlagen der Chemie, S. 113 ff. Leipzig 1892.

²⁾ Siehe Berzelius, Lehrbuch der Chemie (5. Aufl.) 1, 479.

³⁾ J. Dalton, Schweigg. Journ. 28, 363 (1820).

⁴⁾ Loc. cit., ferner Pogg. Ann. 112, 408 (1861).

⁵⁾ Loc. cit. ⁶⁾ Pogg. Ann. 92, 193 (1854).

⁷⁾ Ann. Chim. Phys. (4) 1, 384 (1864); Lieb. Ann. 128, 321 (1863).

⁸⁾ Proceed. London Royal Society 12, 53 (1863); Lieb. Ann. 128, 328 (1863); Phil. Mag. (4) 45, 129 (1873).

⁹⁾ Pogg. Ann. 129, 353 (1866).

¹⁰⁾ Loc. cit. und Ann. Chim. Phys. (5) 3, (1874).

¹¹⁾ Journ. Chem. Soc. 35, 547 (1879); 39, 517 (1881). Zusammengestellt im Chem. Centralblatt (3) 13, 62. 75, 90 (1882). ¹²⁾ Loc. cit.

¹³⁾ Siehe z. B. Maxwell Clerk, Substanz und Bewegung, S. 45 (1881). Es ist dies eine der ersten Anwendungen des später von van't Hoff (Études de Dynamique Chimique 1884, 162) formulierten Prinzips des beweglichen Gleichgewichts.

analoges Prinzip an, nämlich, dass bei einer isothermen Veränderung eines aus Dampf und Flüssigkeit bestehenden Gebildes, die Änderung des Druckes in entgegengesetztem Sinne der Änderung des Volumens erfolgen muss. Hieraus entwickelte er eine Theorie der Destillation, deren Konsequenzen experimentell bestätigt wurden.

Damit war die Frage, wenigstens in Bezug auf die Totaldampfdrucke, bis zu einem gewissen Grade erledigt. Dagegen hatte sich die experimentelle Forschung um die Beziehungen der Teildrucke zu einander und zu der Zusammensetzung der flüssigen Phase bis auf die letzten Zeiten nur wenig gekümmert. Die Aufklärung in dieser Richtung verdanken wir ausschliesslich der Thermodynamik.

Wie bereits früher erwähnt wurde, hatte Kirchhoff¹⁾ im Jahre 1858 den ersten erfolgreichen Versuch zur Begründung der Thermodynamik von Lösungen gethan. Unter anderem versuchte er, die Dampfdrucke des Wassers in Schwefelsäuregemischen aus den Mischungswärmen dieser Stoffe und ihren Dampfdrucken in reinem Zustande zu berechnen, wobei die Rechnung eine genügende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Regnault gezeigt hatte. Die thermodynamische Methode, welcher sich Kirchhoff zu diesem Zwecke bediente, war diejenige eines isothermen Kreisprozesses — nämlich der isothermen Destillation. Er stellte sich vor, die Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser auf zwei verschiedenen Wegen, das eine Mal direkt, — das andere Mal vermittelt der Destillation, ausgeführt zu haben, und ermittelte für beide Wege die betreffenden Energieänderungen²⁾. Später hatte sich diese Methode als ein zweckmässiges und sehr zuverlässiges Hilfsmittel zur Ermittlung quantitativer Beziehungen zwischen verschiedenen Naturerscheinungen erwiesen, und es wurden ihr einige weitere analoge Verfahren von Helmholtz, van't Hoff, Nernst u. a. nachgebildet. Bei den Zeitgenossen fand sie aber nur wenig Beachtung, und ausser Wüllner³⁾, der einen der Kirchhoffschen Sätze experimentell geprüft hatte, wurde von ihr kein weiterer praktischer Gebrauch gemacht.

Nun ist im Jahre 1873 die bahnbrechende Arbeit von Willard

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Die ziemlich umständliche analytische Ableitung der Kirchhoffschen Originalabhandlung wurde später wesentlich vereinfacht von C. Neumann (Theorie der Wärme. Leipzig 1875) und in einer besonders anschaulichen Weise von Nernst (Theoretische Chemie 1893, 101) und M. Rosenberg (Actualités chimiques 3, 109. 1898) entwickelt.

³⁾ Pogg. Ann. 129, 353 (1866).

Gibbs¹⁾ über das Gleichgewicht heterogener Stoffe erschienen, in welcher in die Thermodynamik neue Methoden eingeführt und die Thermodynamik chemischer Vorgänge auf breiter Grundlage entwickelt und durch die wichtigen Begriffe der Phase und des chemischen Potentials bereichert wurde²⁾. In dieser Arbeit hatte Gibbs auch eine allgemeine Theorie der Flüssigkeitsgemische entwickelt. Dagegen über die uns näher interessierende Theorie der Dampfdrucke findet man bei ihm nur skizzenhaft einige wichtige Sätze angegeben³⁾.

Es vergingen beinahe zwei Jahrzehnte, ehe die Gibbsschen Betrachtungen eine würdige Beachtung gefunden haben. Inzwischen hatte Helmholtz⁴⁾ in seiner „Thermodynamik chemischer Vorgänge“ den überaus fruchtbaren Begriff der freien Energie eingeführt, und kurz darauf begründete van't Hoff⁵⁾ die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen. Angeregt durch die glänzenden Erfolge derselben, versuchten Planck⁶⁾ und später Nernst⁷⁾ eine Theorie der Dampfdrucke verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe zu entwickeln, welche von Winkelmann⁸⁾ und Gerber⁹⁾, später nochmals von Guglielmo¹⁰⁾, einer experimentellen Prüfung unterzogen wurde.

Andererseits fanden die Helmholtzschen Ideen einen talentvollen Interpretator in Duhem¹¹⁾, welcher mit Hilfe des von ihm eingeführten Begriffes des „thermodynamischen Potentials“, die verschiedenen Zweige der Physik und Chemie zu beherrschen versuchte. Duhem gebührt auch das Verdienst, zuerst¹²⁾ eine vollkommene thermodynamische Theorie

¹⁾ Loc. cit., ferner französische Übersetzung von Le Chatelier. Paris 1899.

²⁾ Vergl. darüber bei Helm, Energetik. Leipzig 1898, ferner bei Duhem, Bull. des Scienc. mathem. (2) 11 (1887) und Mécanique chimique 4. Paris 1899. — Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) §.

³⁾ Vergl. Duhem, Diese Zeitschr. S, 337 (1891).

⁴⁾ Sitzungsber. der Berliner Akad. der Wissensch. 1882, 22.

⁵⁾ Loc. cit.

⁶⁾ Diese Zeitschr. 2, 405 (1888).

⁷⁾ Diese Zeitschr. S, 124 (1891).

⁸⁾ Wied. Ann. 39, 1 (1890).

⁹⁾ Über die Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen. Dissertation Wolfenbüttel 1892.

¹⁰⁾ Rend. della R. Accad. dei Lincei 1 (1892).

¹¹⁾ Potentiel Thermodynamique. Paris 1886.

¹²⁾ Im Jahre 1888 führte Le Chatelier in seiner Abhandlung: „Recherches sur les équilibres chimiques“, S. 129. Paris 1888 (auch Ann. des Mines 1888) einen komplizierten analytischen Ausdruck, welcher die Beziehungen der Teildrucke zur Zusammensetzung, Mischungswärme und Temperatur darstellen sollte, an, hatte aber unterlassen, denselben eingehender zu diskutieren.

der Dampfdrucke binärer Gemische entwickelt zu haben¹⁾. Seine allgemeinen Betrachtungen über die Beziehungen der Teildrucke zur Zusammensetzung der Gemische wurden von Margules²⁾ in eine der experimentellen Prüfung zugänglichere analytische Form gebracht und an konkreten Beispielen erläutert. Zu gleicher Zeit entwickelte ähnliche Differentialgleichungen Leffeldt³⁾, und später hatten noch Dolezalek⁴⁾, Luther⁵⁾ und Gahl⁶⁾ andere Ableitungen der Margules'schen Beziehung gegeben, von denen sich die Luthersche durch ihre Einfachheit und Anschaulichkeit besonders auszeichnet. Ferner versuchte Gahl⁶⁾ die Margules'sche Differentialgleichung auf Gemische von drei Stoffen mit zwei, resp. drei unabhängigen Komponenten auszudehnen.

Zum Schluss muss noch auf die Fundamentaluntersuchungen von van der Waals⁷⁾ über die Theorie der Gemische zweier Körper hingewiesen werden. Leider lässt sich aus seinen Betrachtungen kein einfacher analytischer Ausdruck für die Beziehungen der Teildrucke ableiten.

2. Diskussion der Resultate.

Die von Margules abgeleitete Beziehung zwischen den Partialdrucken und der Zusammensetzung der Gemische lautet folgendermassen:

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

In derselben bedeuten p_1 und p_2 die Teildrucke der Flüssigkeiten A und B und x und $(1-x)$ die Gehalte der flüssigen Phase an diesen Stoffen, ausgedrückt in Molenbrüchen⁸⁾.

¹⁾ Compt. rend. **102**, 1449 (1886); Ann. de l'École Normale (3) **4**, 9 (1887); (3) **6**, 152 (1889); ausführlich in Dissolutions et Mélanges, drei Teile. Lille 1893—1894 und im vierten Bande der Mécanique chimique. Paris 1899.

²⁾ Sitzungsber. der Wiener Akad. (2) **104**, 1243 (1895).

³⁾ Phil. Mag. (5) **40**, 402 (1895).

⁴⁾ Diese Zeitschr. **26**, 321 (1898).

⁵⁾ in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Au.) **3**, 639.

⁶⁾ Diese Zeitschr. **33**, 178 (1900).

⁷⁾ Diese Zeitschr. **5**, 133 (1890); **8**, 189 (1891); ferner: Versl. der K. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam (4) **3**, 133 (1895); (4) **4**, 20. 82 (1896); (4) **5**, 342 (1897); (4) **7**, 239. 270. 404. 469 (1899).

⁸⁾ Über die Definition des Molenbruches siehe Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Aufl.) **3**, 612. Hier muss nur beachtet werden, dass die Molenbrüche auf das jeweilige Molekulargewicht (Normalgewicht) der betreffenden Stoffe in der Gasphase zu beziehen sind. Dies folgt unmittelbar aus der thermodynamischen Ableitung der Gleichung (1), weil dabei keine Oberflächenarbeiten, sondern allein

Für experimentelle Prüfung lässt sich diese Gleichung direkt verwenden, wenn man statt mit Differentialen mit endlichen Differenzen rechnen will, oder wenn man für eine Reihe korrespondierender Punkte der beiden Partialdruckkurven ihre Tangenten auf graphischem Wege ermittelt. Beide Verfahren sind aber ziemlich ungenau, und ihre Resultate können durch vorgefasste Meinungen in hohem Grade beeinflusst werden. Aus diesem Grunde hatte ich vorgezogen, die integrierte Form der Gleichung (1) zu prüfen.

Margules hatte bereits gezeigt, dass diese Differentialgleichung im allgemeinen nur dann integrierbar wird, wenn der funktionelle Zusammenhang zwischen den Grössen p_1 , p_2 und x , $(1-x)$ gegeben ist. Ein Funktionenpaar, welches die Gleichung (1) erfüllt, wäre z. B.:

$$p_1 = P_1 \cdot x^\alpha; \quad p_2 = P_2 (1-x)^\alpha, \quad (2)$$

worin P_1 und P_2 die Dampfdrucke der reinen Stoffe A und B bedeuten.

In dieser Form wurde die Gleichung (1) von Lehfeldt¹⁾ einer experimentellen Prüfung unterzogen, der in einzelnen Fällen eine genügende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten gefunden hat. Nun zeigte aber Margules²⁾, dass diese Lösung der Gleichung (1) den physikalischen Bedingungen nicht vollkommen entspricht, und gab statt ihrer folgende, ganz allgemeine:

$$\begin{aligned} p_1 &= P_1 \cdot x^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3}, \\ p_2 &= P_2 (1-x)^{\beta_0} e^{\beta_1 x + \frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3}. \end{aligned} \quad (3)$$

In derselben bedeuten α und β Konstanten, zwischen denen zufolge der Differentialgleichung (1) die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \beta_0 &= \alpha_0 - \alpha_1 & \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 \\ \beta_1 &= -\alpha_1 & \beta_3 &= -\alpha_3 \end{aligned}$$

bestehen, und wenn man noch die Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes voraussetzt, durch folgende:

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1; \quad \alpha_1 = \beta_1 = 0$$

ergänzt werden. In den meisten Fällen kann man bereits mit zwei Konstanten eine genügende Annäherung an die Erfahrung erreichen, und somit bekommen die experimentell zu prüfenden Gleichungen fol-

Verdünnungsarbeiten in Betracht kommen, wird aber meistens nicht genügend betont. Diesem Umstände sind gewiss auch manche Missverständnisse, wie z. B. bei Raoult und Recoura (Diese Zeitschr. 5, 425. 1890) u. a. zuzuschreiben.

¹⁾ Lehfeldt, Phil. Mag. (5) 46, 42 (1898).

²⁾ Loc. cit. Seite 1266.

gende Gestalt:

$$p_1 = P_1 x \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3},$$

$$p_2 = P_2 (1-x) e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3}. \quad (4)$$

Zur Berechnung der Konstanten α , β kann entweder eine von den gemessenen Partialdruckkurven, z. B. diejenige für p_1 , verwendet werden (mit diesen Konstanten berechnete Zahlenwerte der Teildrucke werden im Folgenden als „berechnet I“ bezeichnet), oder man bestimmt dieselben nach Margules aus den Tangenten an die Totaldampfdruckkurve (π) in den Punkten $x = 0$ und $x = 1$, vermittelt folgender Gleichungen:

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right) \log e = \log \left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_0 + P_2 \right] - \log P_1$$

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}\right) \log e = \log \left[P_1 - \left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_1 \right] - \log P_2 \dots \dots (5)$$

(im Folgenden unter „Berechnet II“ angeführte Werte).

Nun stellen die Gleichungen (4) nichts anderes vor als einfache Interpolationsformeln, und die genannten zwei Verfahren zur Ermittlung ihrer Konstanten (α , β) sind nur angenähert. Meistenteils kann man mit dieser ersten Annäherung auskommen, ist dies aber nicht der Fall, so bleibt nichts übrig, als die Zahlengrößen der Konstanten durch stufenweise Anpassung an die gemessenen Druckwerte zu ermitteln. Kommt man dabei mit einer einzigen Konstante aus, so lässt sich diese Anpassung sehr bequem und genau durchführen, dagegen bei zwei oder drei Konstanten wird sie umständlich und zeitraubend, weshalb ich dieses Verfahren nur in wenigen Fällen angewandt hatte. (Im Folgenden als „berechnet III“ gekennzeichnete Werte.)

a. Die einfachsten Fälle.

Verschwinden in den Gleichungen (4) die Konstanten α und β , so bekommt man folgende Ausdrücke:

$$p_1 = P_1 x$$

$$p_2 = P_2 (1-x),$$

welche zu der Beziehung:

$$\frac{\frac{p_1}{x}}{1-x} = \frac{P_1}{P_2} = \text{Konst.} = K \dots \dots (6)$$

führen, d. h., dass das Konzentrationsverhältnis in der Dampfphase zu

demjenigen in der flüssigen Phase in einem konstanten Verhältnis steht. Wie Ostwald¹⁾ gezeigt hat, tritt dieser Fall dann ein, wenn der Löslichkeitskoeffizient dem Verhältnis der Konzentrationen (Dichten) der reinen Flüssigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande gleich wird. Solche Fälle wurden bereits von Linebarger²⁾ und Hartmann³⁾ beobachtet, und ich konnte sie für die Gemische von Benzol mit Äthylenchlorid (Tab. 18, 31 und Fig. 7) und Propylenbromid mit Äthylenbromid (Tab. 30, 32, Fig. 8) konstatieren.

Tabelle 31.
Benzol⁴⁾ und Äthylenchlorid⁵⁾.
 $t = 49.99^\circ$.

Nr.	Mole Chlorid	k
1	0.1500	(0.738)
2	0.1500	(0.826)
3	0.2927	0.866
4	0.2927	0.896
5	0.2979	0.881
6	0.4156	0.888
7	0.4165	0.892
8	0.5215	0.882
9	0.5234	0.889
10	0.6566	0.878
11	0.6566	0.876
12	0.7542	0.879
13	0.7542	0.884
14	0.9206	0.872
15	0.9189	0.863
Mittel 0.880		
$P_1 : P_2$ 0.881		

Tabelle 32.
Propylen- und Äthylenbromid⁶⁾.
 $t = 85.05^\circ$.

Nr.	Mole Propylen	k
1	0.0202	(0.914)
2	0.0718	(0.834)
3	0.1475	0.795
4	0.2221	0.780
5	0.2916	0.746
6	0.3048	0.719
7	0.4062	0.761
8	0.4180	0.733
9	0.5263	0.745
10	0.6203	0.759
11	0.7203	0.749
12	0.8005	0.745
13	0.8596	0.767
14	0.9148	0.794
15	0.9346	(0.840)
16	0.9641	(1.000)
17	0.9254	(2.918)
Mittel 0.758		
$P_1 : P_2$ 0.737		

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 3, 613.

²⁾ Loc. cit.

³⁾ Communication from the Physik. Laboratorium Leiden Nr. 43, 1898.

⁴⁾ Für Benzol fand A. Grabowski (Berichte der Wiener Akad. (2) 53, 84; Lieb. Ann. 138, 17) die Dampfdichte = 2.675 (ber. 2.70), und auch im flüssigen Zustande wurde seine Molekulargröße von Ramsay und Shields (Diese Zeitschr. 12, 442. 1893) normal gefunden.

⁵⁾ Die Dampfdichte des Äthylenchlorids wurde von Dumas (Ann. Chim. Phys. 48, 185; 56, 145) und Regnault (Ann. Chim. Phys. 58, 301; 69, 151; Lieb. Ann. 14, 22; 28, 85) zu 3.46—3.48 (ber. 3.422) bestimmt.

⁶⁾ Für die Dampfdichte des Äthylenbromids giebt Ch. Gerhardt (Lehrbuch der organ. Chemie, deutsche Ausgabe 1854—1857, 2, 244) den Wert 6.485 (ber. 6.50) an, und nach den Messungen von Eötvös (Wied. Ann. 27, 452. 1886) ist auch seine Molekulargröße im flüssigen Zustande normal. Über Propylenbromid liegen keine Messungen vor.

Wie man sieht, sind die Zahlen der dritten Kolumne für beide Gemische ziemlich konstant, und ihr Mittelwert nähert sich dem Verhältnis der Dampfdrucke reiner Flüssigkeiten. Bei den Bromiden (Tabelle 32) sind die Abweichungen vom Mittelwerte zwar bedeutend, zeigen aber keinen Gang. Bei diesem Flüssigkeitspaar waren aber auch die Messungsfehler viel grösser als bei den übrigen. Ich verfügte nämlich über geringe Quantitäten dieser Stoffe und hatte somit jedesmal höchstens 30—40 ccm derselben destilliert. Dazu waren noch die Brechungskoeffizienten beider Bromide nur wenig voneinander verschieden.

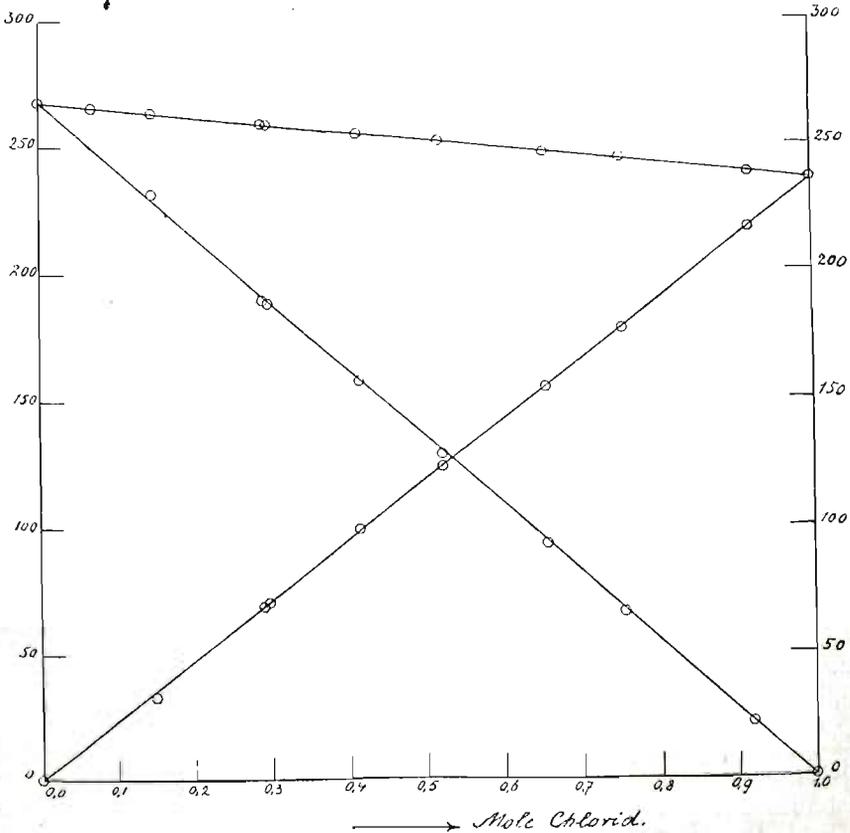


Fig. 7.

Benzol und Äthylchlorid.

Aus den Tabellen 2, 3 lässt sich entnehmen, dass der absolute Fehler der Gehaltsbestimmungen bis $\pm 0.92\%$ betragen konnte. Betrachten wir nun den extremen Versuch Nr. 17 und setzen voraus, dass der Gehalt der Lösung um 0.75% zu niedrig, dagegen derjenige des

Destillats um 0.75% zu hoch gefunden wurde, und bringen diese Korrekturen in Rechnung, so bekommt man:

$$k = \frac{98.64.1.01}{98.99.1.36} = 0.740.$$

Daraus folgt, dass die grossen Abweichungen der k -Werte vom Mittel in der Gegend von $x = 0$ und $x = 1$, vollkommen in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen.

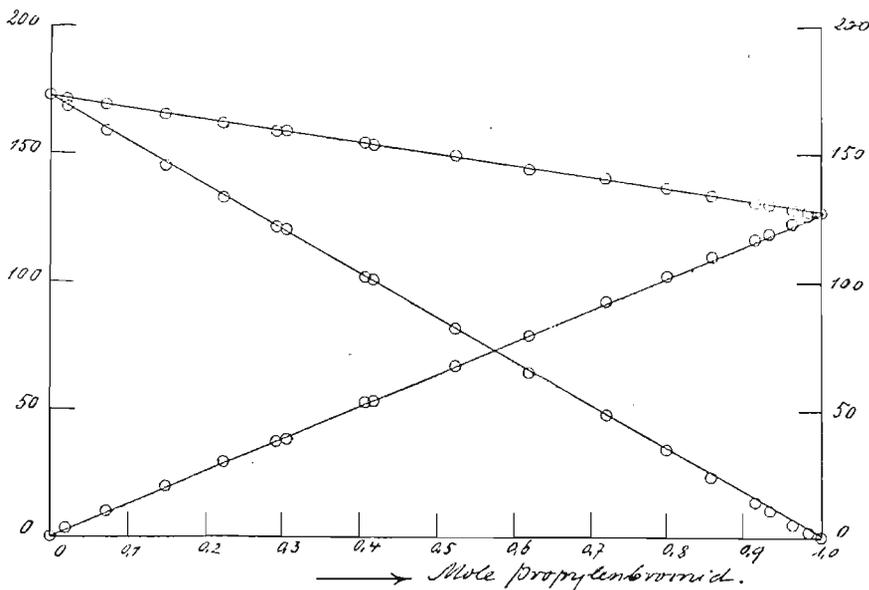


Fig. 8.

Propylenbromid und Äthylenbromid.

Die Untersuchung des Flüssigkeitspaares Äthylenpropylenbromid war in so fern vom besonderen Interesse, da seinerzeit Bauer¹⁾ behauptet hatte, dass diese Stoffe ein konstant siedendes Gemisch liefern, welches sich durch Destillation nicht trennen lasse und einen Siedepunkt zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten zeige²⁾. Nach meinen Messungen ist dies sicher nicht der Fall. Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, hatte ich noch eine grössere Menge dieses Gemisches der fraktionierten Destillation (mit Benutzung des Hempelschen Dephlegmators) unter-

¹⁾ Lieb. Ann. Suppl.-Bd. 1, 250 (1861).

²⁾ Einen ähnlichen Fall glaubt H. Kreis (Lieb. Ann. 224, 259. 1884) bei den Gemischen des Diphenylamins mit α -Naphtol beobachtet zu haben, Da nun aber die Siedepunkte dieser Stoffe sehr hoch (275—290°) liegen, so hatte ich es unterlassen, obige Angabe zu prüfen.

worfen. Nach achtfacher Wiederholung der ganzen Manipulation ist es gelungen, ca. $\frac{3}{4}$ des Gemisches in die beiden fast reinen Komponenten zu trennen.

b. Gemische von Flüssigkeiten mit normaler Dampfdichte.

Von denselben habe ich sieben Paare untersucht und die Resultate der Messungen und Berechnungen in folgenden Figuren (9—15) und Tabellen (33—39) zusammengestellt.

Zur Erläuterung der Figuren genügt es mitzuteilen, dass als Abscissen die Gehalte der Lösungen, ausgedrückt in Molenbrüchen, als Ordinaten die gemessenen Totaldrucke und die aus der Zusammensetzung der Destillate berechneten Teildrucke in mm gewählt wurden. Die punktierten Verbindungslinien sind zu dem Zwecke angebracht worden, um die Symmetrie der Teildruckkurven mehr hervortreten zu lassen. In manchen Figuren wurde neben der eigentlichen Totaldampfdruckkurve noch eine zweite Totaldampfdruckkurve als Funktion der Zusammensetzung des Dampfes punktiert aufgezeichnet¹⁾.

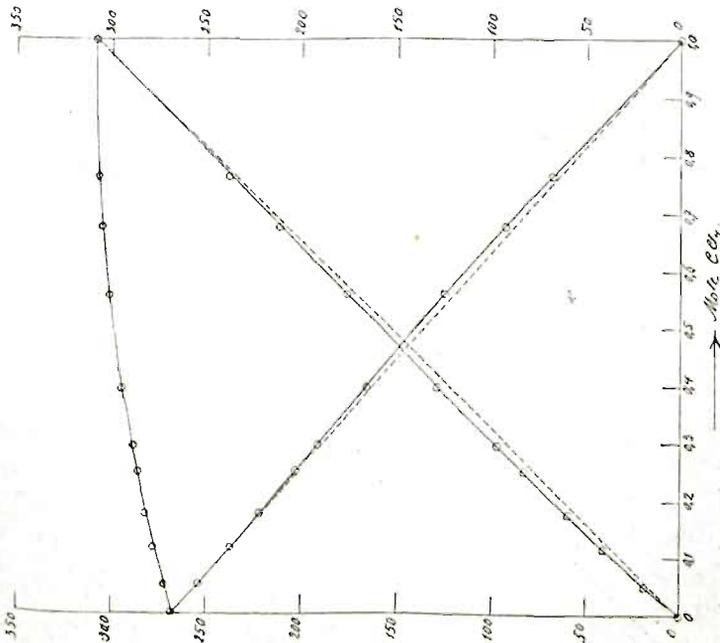
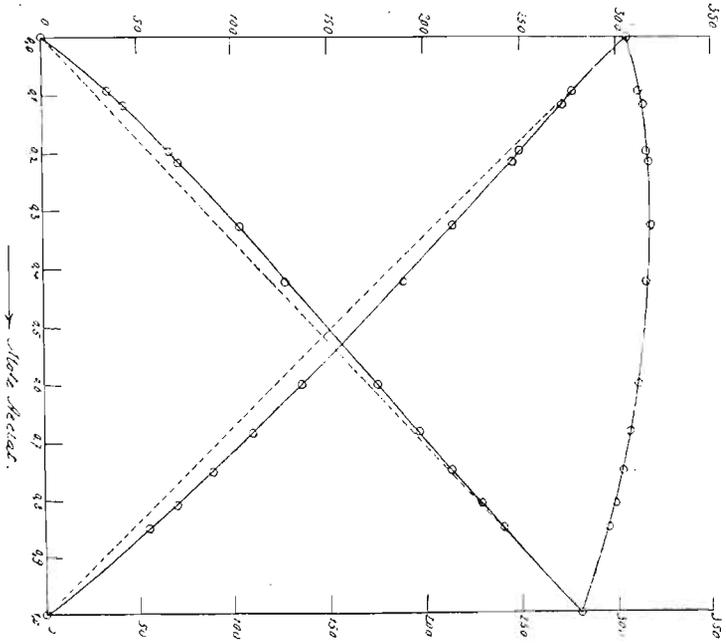


Fig. 9.
Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

¹⁾ Über die theoretische Verwertung derartiger Kurvenpaare vergleiche man Bakhuis Roozeboom (Diese Zeitschr. 30, 385. 1899).

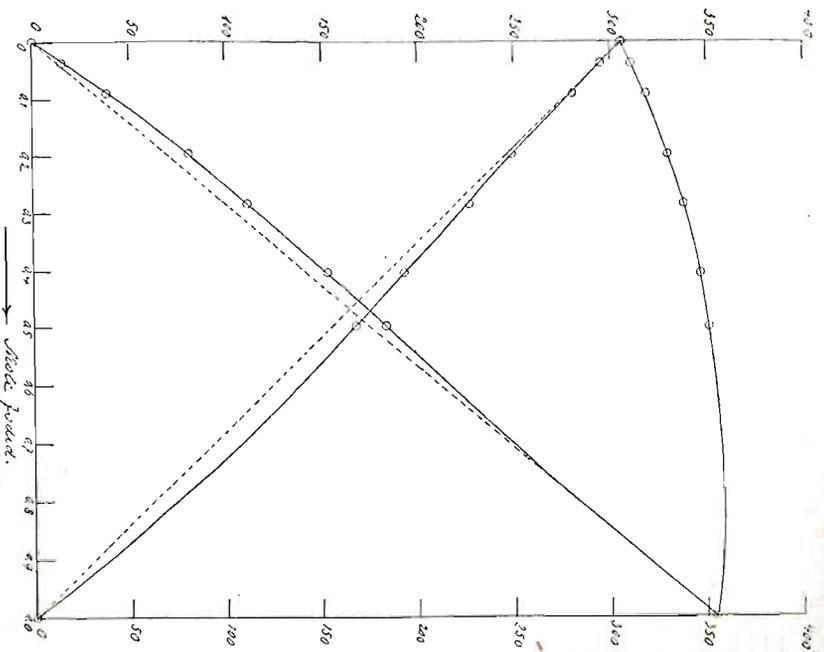
Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat.

Fig. 10.



Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid.

Fig. 11.



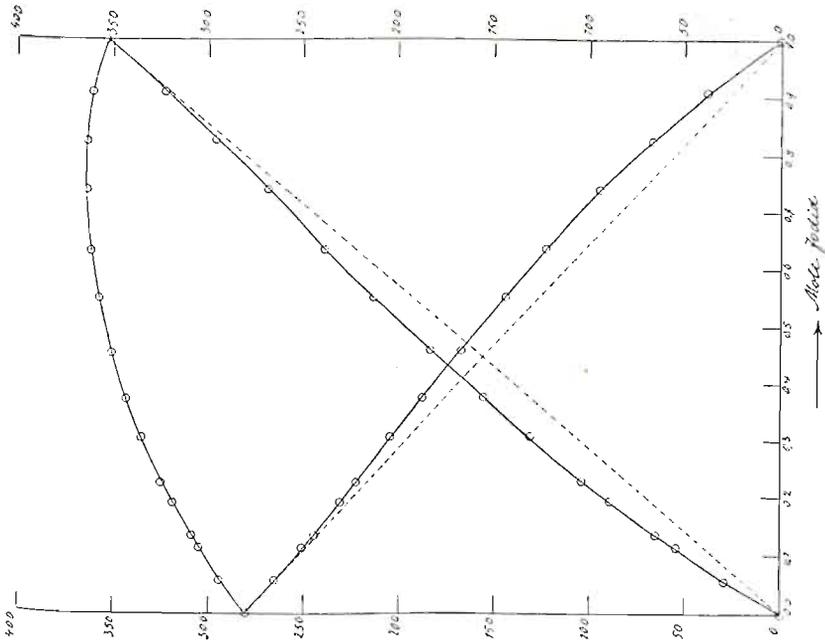


Fig. 12.
Äthyljodid und Äthylacetat.

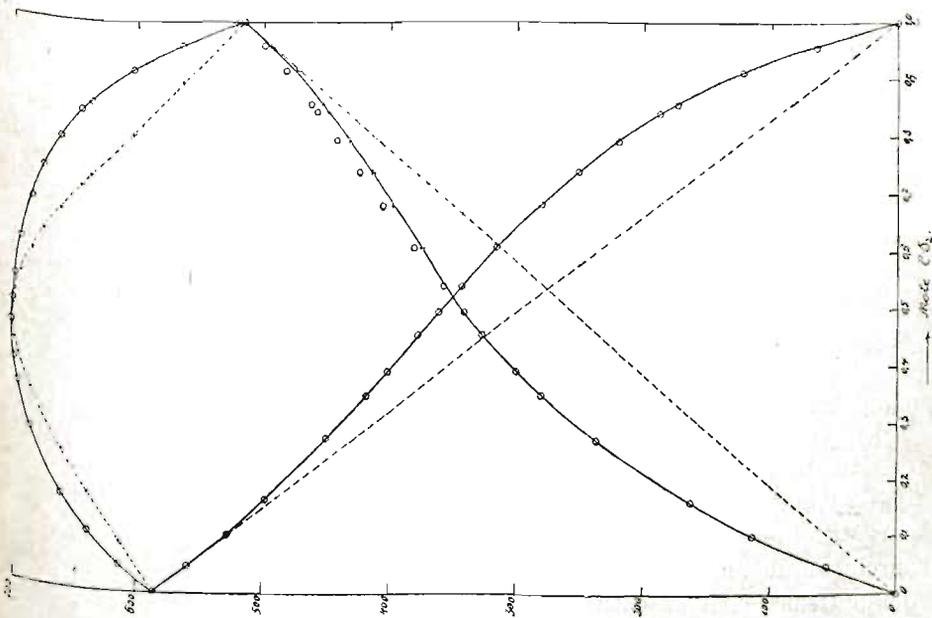


Fig. 13.
Schwefelkohlenstoff und Methylal.

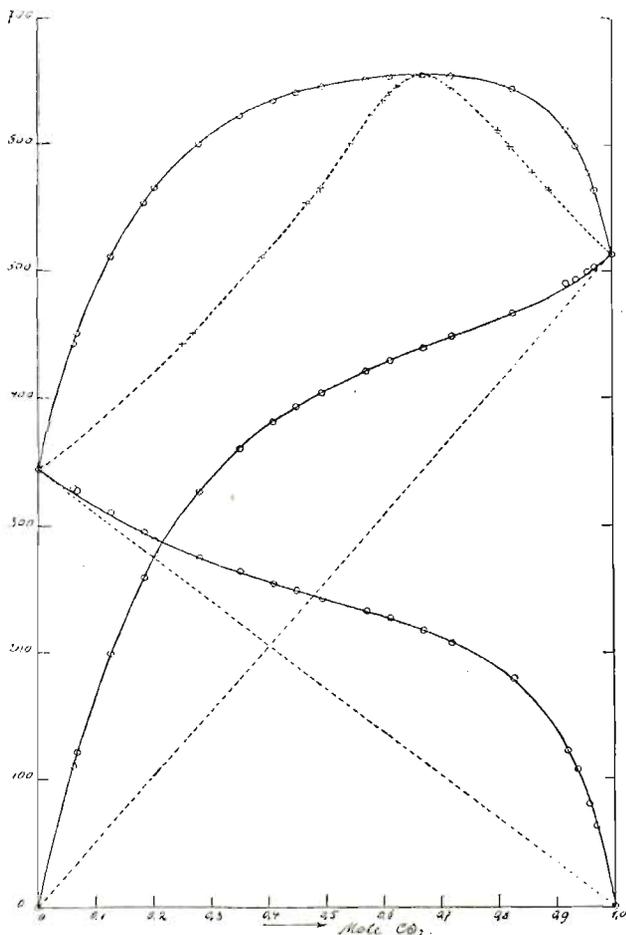


Fig. 14.

Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Die Tabellen 33—39 führen neben den gemessenen Teil- und Totaldampfdrücken auch die nach den Gleichungen (4) berechneten.

In die Kolumne „beobachtet“ sind nicht alle von den in Tabellen 17—29 mitgeteilten Zahlen aufgenommen worden, sondern meistens nur Mittelwerte für Gemische mit sehr nahe liegenden Gehalten. Dadurch wurde an den umständlichen Rechnungen etwas gespart, ohne deren Genauigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. — Die Bedeutung der einzelnen Kolumnen der Tabellen ist folgende:

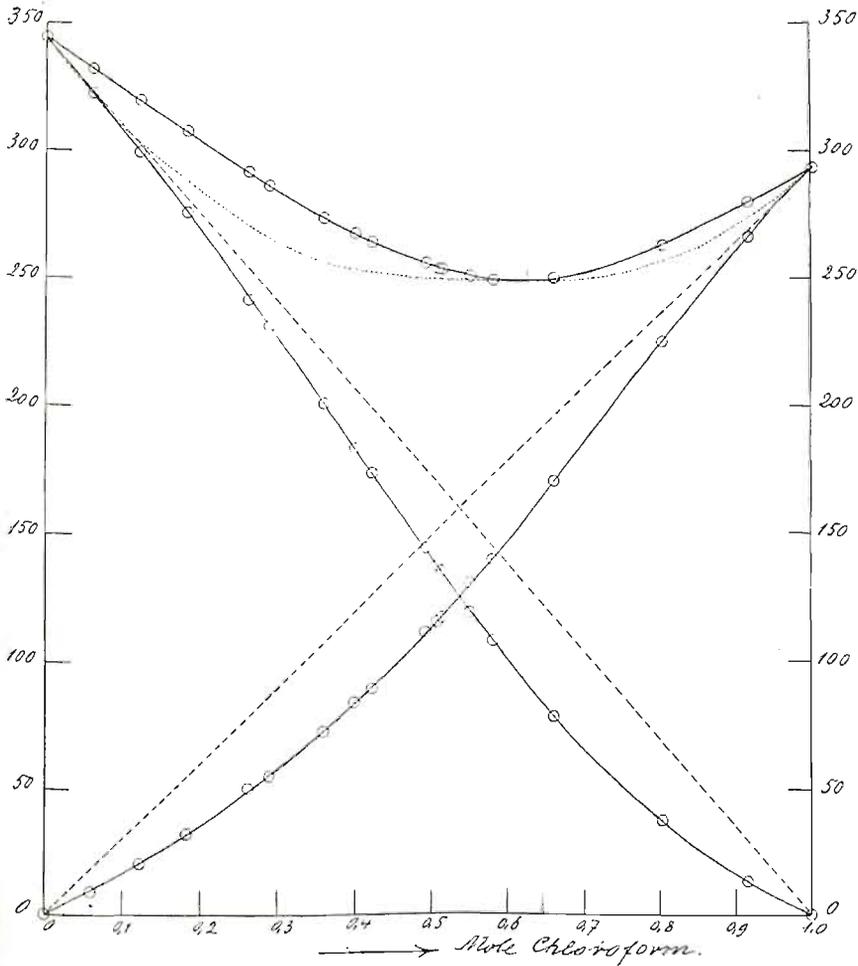


Fig. 15.

Aceton und Chloroform.

- Unter x stehen die Gehalte der Lösungen ausgedrückt in Molenbrüchen;
 „ P_1, P_2, π , „beob.“ die gemessenen Teil- und Totaldrucke;
 „ „berech. I“ dieselben Grössen berechnet mit der Konstanten α_2 ,
 α_3 , welche aus der Partialdruckkurve für p_1 gewonnen wurden;
 „ „berech. II“ dieselben, berechnet mit den Konstanten α_2, α_3 ,
 welche mittelst der Tangenten (T_0, T_1) an die Totaldampfdruckkurve erhalten wurden.

Tabelle 33.

Benzol und Tetrachlorkohlenstoff¹⁾. $t = 49.99^\circ$

Nr.	x CCl_4	beobachtet			berechnet I			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0507	18.5	253.4	271.8	17.9	254.5	272.4	17.9	254.5	272.4
2	0.1170	40.5	237.1	277.6	40.6	237.1	277.7	40.5	237.1	277.6
3	0.1758	59.7	221.8	281.5	60.0	221.9	281.9	60.0	221.9	281.9
4	0.2515	82.9	202.5	285.4	84.4	202.5	286.9	84.3	202.5	286.8
5	0.2947	97.0	191.3	288.3	97.9	191.5	289.4	97.9	191.4	289.3
6	0.3953	128.7	165.8	294.5	128.7	165.9	294.6	128.7	165.9	294.6
7	0.5587	176.4	124.6	301.0	177.2	124.0	301.2	177.3	124.0	301.3
8	0.6755	211.8	93.4	305.2	211.4	93.2	304.6	211.4	93.2	304.6
9	0.7652	238.5	68.3	306.8	237.8	68.8	306.6	237.8	68.8	306.6

berechnet I: $\alpha_2 = 0.308$, $\alpha_3 = 0.00733$;berechnet II: $T_0 = +90$, $T_1 = -4.3$, $\alpha_2 = 0.312$, $\alpha_3 = -0.0168$.

Tabelle 34.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat²⁾. $t = 49.99^\circ$

Nr.	x Acetat	beobachtet			berechnet I			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0942	34.3	277.4	311.7	33.3	277.7	311.0	35.6	278.3	313.9
2	0.1195	42.5	272.6	315.1	41.7	270.5	312.2	44.2	271.2	315.4
3	0.1975	66.5	249.3	315.8	66.5	248.2	314.7	68.9	250.0	318.9
4	0.2138	71.6	246.1	317.7	71.5	243.5	315.0	73.7	245.6	319.3
5	0.3264	103.8	214.4	318.2	104.2	212.2	316.4	105.3	215.6	320.9
6	0.4256	126.6	189.2	315.8	131.3	184.8	316.1	131.0	189.0	320.0
7	0.6000	175.4	136.0	311.4	176.4	135.4	311.8	175.0	139.4	314.4
8	0.6848	196.8	110.2	307.0	197.8	110.1	307.9	196.4	113.2	309.6
9	0.7497	213.7	89.6	303.3	214.2	89.8	304.0	213.1	91.9	305.0
10	0.8081	228.7	70.3	299.0	229.2	70.7	299.9	228.3	72.0	300.3
11	0.8502	240.1	55.5	295.6	240.1	56.4	296.5	239.5	57.1	296.6

berechnet I: $\alpha_2 = +0.601$, $\alpha_3 = -0.0655$;berechnet II: $T_0 = +106$, $T_1 = -119.3$, $\alpha_2 = 0.302$, $\alpha_3 = +0.70$.

¹⁾ Für CCl_4 hat Regnault (Ann. Chim. Phys. (2) 71, 377) die Dampfdichte = 5.24—5.41 (ber. 5.32) gefunden, seine Dämpfe sollen aber nach Troost und Hautefeuille (Compt. rend. 83, 333) zwischen 100° und 180° kleine Abweichungen (bis 1.3%) vom Boyleschen Gesetze zeigen. Seine Molekulargröße im flüssigen Zustande wurde von Ramsay und Shields (loc. cit.) und Ramsay und Aston (Diese Zeitschrift 15, 89. 1894) normal gefunden. Auch fanden Ramsay und Aston (loc. cit.), dass die molekulare Oberflächenenergie der Benzol- CCl_4 -Gemenge ungefähr das Mittel der Energien beider Bestandteile bildet, was mit obigen Messungen insofern übereinstimmt, da auch der Verlauf der Totaldampfdruckkurve nur wenig von einer geraden Linie abweicht. Die Dampfdruckkurve dieses Flüssigkeitspaares wurde bereits früher von Lehfeldt (loc. cit.) gemessen.

²⁾ Äthylacetat hat nach Gerhardt (Lehrbuch der organ. Chemie 1, 830) normale Dampfdichte = 3.067 (ber. 3.047), und auch im flüssigen Zustande behält es das normale Molekulargewicht (Ramsay und Shields, loc. cit.).

Tabelle 35.

Tetrachlorkohlenstoff und Äthyljodid¹⁾. $t = 49.99^\circ$

Nr.	x Jodid	beobachtet			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0368	15.3	295.6	310.9	16.1	295.2	311.3
2	0.0906	38.4	280.8	319.3	38.7	279.9	318.6
3	0.1975	80.6	249.4	329.5	80.5	251.1	331.6
4	0.2835	110.9	227.2	338.2	112.0	229.2	341.2
5	0.4017	153.1	193.0	346.2	153.1	199.5	352.6
6	0.4958	183.4	167.5	350.9	184.7	173.8	358.5

berechnet II: $T_0 = +140$, $T_1 = -20.4$, $\alpha_2 = +0.341$, $\alpha_3 = +0.184$.

Tabelle 36.

Äthylacetat und Äthyljodid.

 $t = 49.99^\circ$

Nr.	x Jodid	beobachtet			berechnet I			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0590	28.8	265.5	294.3	28.9	264.1	293.0	29.4	264.1	293.5
2	0.1148	54.0	250.7	304.7	54.5	249.2	303.7	55.6	249.1	304.7
3	0.1376	64.6	244.1	308.7	64.5	243.2	307.7	65.9	243.1	309.0
4	0.1946	89.0	230.5	319.5	88.5	228.5	317.0	90.7	228.3	319.0
5	0.2288	103.1	222.1	325.2	102.3	219.9	322.2	104.7	219.7	324.4
6	0.3057	130.9	204.5	335.4	131.4	200.7	332.1	134.6	200.5	335.1
7	0.3745	155.6	187.8	343.4	155.9	184.0	339.9	159.4	183.9	343.3
8	0.4588	183.2	167.5	350.7	184.0	163.5	347.5	187.7	163.7	351.4
9	0.5486	213.5	143.9	357.4	212.3	141.4	353.7	215.7	142.1	357.8
10	0.6340	239.2	122.5	361.7	238.3	119.6	357.9	241.1	121.0	362.1
11	0.7388	268.9	94.6	363.5	269.8	90.9	360.7	271.6	93.0	364.6
12	0.8253	296.2	67.3	363.5	296.1	64.8	360.9	297.1	67.0	364.1
13	0.9098	322.5	38.2	360.7	322.9	35.9	358.8	323.2	37.8	361.0

berechnet I: $\alpha_2 = 1.031$, $\alpha_3 = -0.469$;berechnet II: $T_0 = +232$, $T_1 = -113.6$, $\alpha_2 = 1.297$, $\alpha_3 = -0.832$.

¹⁾ Äthyljodid hat nach den Messungen von Gay-Lussac (Ann. Chim. Phys. 91, 89 (1815) und Marchand (Journ. f. prakt. Chemie 33, 186) normale Dampfdichte = 5.475, resp. 5.417 (ber. 5.391), und auch im flüssigen Zustande verhält es sich normal (Ramsay und Shields, loc. cit.).

Anmerkungen ¹⁾ und ²⁾ zu Tabelle 37 und ³⁾ zu Tabelle 38 auf Seite 176:

¹⁾ Nach Regnaults Messungen (Relation des expériences etc. Paris 1847, 1862) ist die Dampfdichte des $CS_2 = 2.67$ (ber. 2.63) und nach Herwig (Pogg. Ann. 137, 19; 141, 83; 147, 161) folgt sein Dampf dem Boyleschen Gesetze. Im flüssigen Zustande zeigt CS_2 bei niederen Temperaturen eine Tendenz zur Association (Ramsay und Shields, loc. cit.).

²⁾ Nach Malaguti (Ann. Chim. Phys. (2) 70, 390) und Kane (Lieb. Ann. 19, 175) ist die Dampfdichte des Methylals = 2.625 (ber. 2.631).

³⁾ Nach Dumas (Ann. Chim. Phys. 49, 208; Pogg. Ann. 26, 190) ist die Dampfdichte des Acetons = 2.002 (ber. 2.009); dagegen im flüssigen Zustande sind seine Molekeln associiert (Ramsay und Shields, loc. cit.).

Tabelle 37.

Schwefelkohlenstoff¹⁾ und Methylal²⁾. $t = 35.17^\circ$

Nr.	x CS_2	beobachtet			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0496	55.0	558.3	613.3	55.0	559.3	614.2
2	0.1044	111.1	527.8	638.9	109.1	529.5	638.6
3	0.1651	161.3	498.8	660.1	161.4	498.9	660.3
4	0.2719	235.9	450.1	686.0	236.3	449.6	685.9
5	0.3480	278.5	418.2	696.7	278.3	418.1	696.4
6	0.3904	298.6	401.8	700.4	298.3	401.5	699.8
7	0.4542	325.9	377.3	703.2	324.8	377.4	702.2
8	0.4942	340.3	361.1	701.4	339.4	362.6	702.0
9	0.5377	357.2	343.1	700.3	354.3	346.5	700.8
10	0.6060	380.9	314.6	695.5	375.7	320.4	696.1
11	0.6803	405.9	279.5	685.4	397.6	289.3	686.9
12	0.7353	423.8	251.6	675.4	413.8	262.3	676.1
13	0.7927	441.7	219.9	661.6	431.6	228.8	660.4
14	0.8421	457.2	187.4	644.6	448.1	193.2	641.3
15	0.8573	462.2	172.5	634.7	453.5	180.6	634.1
16	0.9130	482.6	120.6	603.2	474.7	125.6	600.3
17	0.9576	500.5	63.7	564.2	494.0	68.7	562.7

berechnet II: $T_0 = +578$, $T_1 = -1310$, $\alpha_2 = 2.9$, $\alpha_3 = -1.89$.

Tabelle 38.

Schwefelkohlenstoff und Aceton³⁾. $t = 35.17^\circ$

Nr.	x CS_2	beobachtet			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0624	110.7	331.0	441.7	112.9	323.4	436.3
2	0.0690	121.4	328.2	449.6	123.4	321.5	444.9
3	0.1271	199.1	310.9	510.0	204.7	304.8	509.5
4	0.1857	258.4	295.4	553.8	268.5	290.0	558.5
5	0.2038	277.9	287.0	564.9	285.0	286.1	571.1
6	0.2815	326.0	274.7	600.7	340.7	270.5	611.2
7	0.3526	359.8	263.0	622.8	374.1	259.0	633.1
8	0.4100	380.8	253.7	634.6	392.8	251.5	644.3
9	0.4502	392.3	248.9	641.2	402.3	246.9	649.2
10	0.4953	403.6	242.4	646.1	410.3	242.5	652.8
11	0.5716	419.8	232.4	652.2	420.1	236.1	656.2
12	0.6144	427.6	226.1	653.7	424.6	232.7	657.3
13	0.6713	437.6	217.3	655.0	430.1	227.2	657.3
14	0.7208	447.2	207.4	654.6	435.7	220.5	656.2
15	0.8280	464.9	180.2	645.1	453.2	191.2	644.4
16	0.9216	490.3	121.8	612.2	479.0	125.4	604.4
17	0.9378	492.0	106.4	598.4	484.9	106.5	591.4
18	0.9584	498.5	79.6	578.1	493.2	78.1	571.3
19	0.9692	502.0	62.0	564.0	497.7	60.7	558.4

berechnet II: $T_1 = 1675$, $T_0 = -1765$, $\alpha_2 = 4.82$, $\alpha_3 = -3.12$.

Tabelle 39.
Chloroform und Aceton¹⁾.

 $t = 35.17^\circ$

Nr.	x Chlor.	beobachtet			berechnet II		
		P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	0.0595	9.3	322.9	332.2	8.9	323.3	332.2
2	0.1217	20.1	299.7	319.9	19.5	299.8	319.3
3	0.1835	31.8	275.8	307.6	31.2	276.0	307.2
4	0.2650	50.4	240.6	291.0	48.5	243.5	292.0
5	0.2897	55.1	230.7	285.9	54.8	232.4	287.2
6	0.3613	72.6	200.3	272.9	73.3	201.9	275.2
7	0.4008	84.3	182.8	267.1	84.4	185.1	269.5
8	0.4240	89.4	173.7	263.1	91.2	175.4	266.6
9	0.4934	111.6	143.9	255.5	112.8	146.4	259.2
10	0.5083	115.3	137.6	252.9	117.7	140.3	258.0
11	0.5135	117.4	135.3	252.7	119.4	138.2	257.6
12	0.5523	130.5	119.5	250.1	132.5	122.7	255.2
13	0.5812	139.9	108.5	248.4	142.7	111.4	254.1
14	0.6622	169.9	79.1	249.0	172.2	81.8	254.0
15	0.8022	224.3	37.9	262.2	225.1	38.8	263.9
16	0.9177	266.3	13.4	279.8	266.8	12.9	279.7

berechnet II: $\alpha_2 = -2.434$, $\alpha_3 = +1.478$.

Bereits ein flüchtiger Blick auf die mitgeteilten Figuren genügt vollständig, um die Gültigkeit der von Margules abgeleiteten Beziehung im grossen und ganzen darzuthun. Dass aber die genannte Differentialgleichung¹⁾ thatsächlich den quantitativen Ausdruck für die zwischen den Teildrücken herrschenden Beziehungen bildet, beweist die genügende Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gemessenen. Bei den meisten Flüssigkeitspaaren stimmen die Zahlen der entsprechenden Kolonnen bis auf 1% überein. In einzelnen Fällen sind die Abweichungen etwas grösser, dürften aber die Grenzen der Beobachtungs- und Rechenfehler kaum überschreiten. Nur bei den drei letzten Gemischen ist die Übereinstimmung im allgemeinen nicht so befriedigend; die Ursache davon lässt sich aber ungezwungen erklären. Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung erscheinen am grössten gegen die Enden der Totaldampfdruckkurven, wo auch die Steigung dieser letzteren am grössten ist. Nun verwendete ich als Kühlflüssigkeit auch bei diesen Gemischen Eiswasser. Die dadurch erzielte Temperatur des Kühlbades war aber bei so flüchtigen Stoffen wie Methylal, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform nicht genügend niedrig, um die Kondensatiou

¹⁾ Nach Dumas (Ann. Chim. Phys. (2) 56, 113) beträgt die Dampfdichte des Chloroforms 4.185—4.191 (ber. 4.128) und nach Herwig (Pogg Ann. 137, 37) folgt sein Dampf dem Boyleschen Gesetze. Auch im flüssigen Zustande wurde seine Molekulargrösse, loc. cit., und Ramsay und Aston, loc. cit., normal gefunden.

ihrer Dämpfe quantitativ zu bewerkstelligen. Das Destillat verdampfte zum Teil, und seine Zusammensetzung änderte sich in dem Sinne, dass sein Totaldampfdruck kleiner wurde. Je nachdem also Gemisch von der Zusammensetzung in der Nähe von $x = 0$ oder $x = 1$ destilliert wurden, fand man im Destillate den Stoff II oder I in einem grösseren Verhältnis vor, als es nach dem Raoult'schen Gesetz zu erwarten wäre. Durch den methodischen Fehler¹⁾ einer zu schnellen Destillation wurden diese Wirkungen noch verstärkt, und deshalb kamen sie deutlich zum Vorschein besonders auf den Figuren 13 und 14.

Schliesslich muss noch betont werden, dass den berechneten Zahlen kein so grosses Gewicht gegeben werden darf, da dieselben eigentlich nur die erste Annäherung an die Erfahrung darstellen. Ich hatte bereits früher erwähnt, dass die meisten Rechnungen mit Konstanten (α, β) ausgeführt waren, die man aus den Tangenten an die Totaldampfdruckkurven ermittelt hatte. Dieses Verfahren ist aber kein exaktes, denn die Werte der Tangenten lassen sich auf graphischem Wege nur angenähert bestimmen, und die dabei begangenen Fehler haben grossen Einfluss auf die Zahlenwerte der betreffenden Konstanten. Leider kann man diese Konstanten genauer nur durch allmähliche Anpassung an die beobachteten Dampfdrucke ermitteln, was sehr umständliche und zeitraubende Rechnungen beansprucht, besonders wenn man dieselben für ein so grosses Versuchsmaterial ausführen will.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so darf behauptet werden, dass die berechneten Teil- und Totaldampfdrucke mit den gemessenen innerhalb der Grenzen der Beobachtungs- und Rechenfehler genügend übereinstimmen. Damit ist auch die Gültigkeit der Margules'schen Differentialgleichung für binäre Gemische von Flüssigkeiten mit normalen Dampfichten, welche alle bis jetzt bekannten Typen der Totaldampfdruckkurven zeigen, experimentell bewiesen. Diese Thatsache hat für die physikalisch-chemische Forschung ausser theoretischer Bedeutung noch den praktischen Wert, dass sie uns gestattet, aus wenigen Bestimmungen des Totaldampfdruckes eines Flüssigkeitsgemisches in der Nähe von $x = 0$ und $x = 1$, den ganzen Verlauf sowohl der Teildruckkurven seiner Bestandteile wie auch denjenigen der Totaldampfdruckkurve im voraus zu berechnen.

c. Gemische von Flüssigkeiten mit abnormen Dampfichten.

Wenn eine von den Komponenten eines binären Flüssigkeitsgemenges im Dampfzustande gleichzeitig in zwei verschiedenen Modifika-

¹⁾ Siehe Seite 143.

tionen auftreten kann, wie dies z. B. der Fall mit der Essigsäure ist, deren Dampf aus einem Gemisch von einfachen und doppelten Molekeln besteht, so lässt sich zeigen, dass auch in diesem Spezialfall die Margules'sche Fundamentalgleichung ihre Gültigkeit behält.

Zu diesem Zweck betrachten wir ein Gemisch von Benzol und Essigsäure und bezeichnen mit:

p_1' den Partialdruck der CH_3COOH Molekel,

p_1'' „ „ „ $2(CH_3COOH)$ „

p_2 „ „ „ Benzolmolekel,

$\pi = p_1' + p_1'' + p_2$ — den Totaldruck des Gemisches,

E_1 und E_2 die Molekulargewichte der einfachen und doppelten Essigsäuremolekeln und mit B das Mol.-Gew. des Benzols.

Nun denken wir uns folgenden umkehrbaren und isothermen Kreisprozess ausgeführt¹⁾. Ein Benzolessigsäuregemisch aus m_1 Gewichtsteilen Essigsäure und m_2 Gewichtsteilen Benzol wird auf zwei Gefäße I und II verteilt. Mittels einer halb durchlässigen Wand lassen wir jetzt Δm_1 Gewichtsteile der einfachen Essigsäuremolekeln aus I nach II überdestillieren. Dadurch steigt der Partialdruck der einfachen Essigsäuremolekeln in II um $\Delta p_1'$, und wenn wir Δm_1 genügend klein annehmen, damit die Zunahme von p_1' linear erfolgt, so wird für die Kondensation eines jeden überdestillierten Moles die Arbeit $\frac{1}{2} \Delta p_1' v = \frac{1}{2} RT \frac{\Delta p_1'}{p_1}$ und für $\frac{\Delta m_1}{E_1}$ Mole $= \frac{1}{2} \frac{\Delta m_1}{E_1} RT \frac{\Delta p_1'}{p_1}$ betragen.

Durch den Übergang der Essigsäure nach II wird dort der Partialdruck des Benzols um Δp_2 verringert, und um denselben auf seine ursprüngliche Höhe zu bringen, müssen von I $\frac{\Delta m_2}{B}$ Mole Benzol nachdestilliert werden. Da nun aber diesmal zu Gunsten der Destillation der Druckunterschied Δp_2 besteht, so wird dabei die Arbeit $\frac{1}{2} \frac{\Delta m_2}{B} RT \frac{\Delta p_2}{p_2}$ gewonnen. Damit die betreffenden Partialdrucke ihre ursprünglichen Werte erhalten, muss auch die Zusammensetzung der Lösung dieselbe bleiben, also die überdestillierten Anteile beider Stoffe müssen in demselben Verhältnis stehen, wie sie in der ursprünglichen Lösung vor-

handen waren, d. h. es muss $\frac{\frac{\Delta m_1}{E_1}}{\frac{\Delta m_2}{B}} = \frac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_2}{B}}$ sein.

¹⁾ Ganz in derselben Weise, wie es Luther in Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 3, 639 gethan hat.

Wie man sieht, wird dabei die molekulare Zusammensetzung der Lösung derart berechnet, als ob in derselben nur einfache Essigsäuremolekeln vorhanden wären. Ist nun das betrachtete System in seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt worden, so muss auch die Summe der geleisteten und gewonnenen Arbeiten verschwinden, d. h.:

$$\left(\frac{\Delta m_1}{E_1}\right) \frac{dp_1'}{p_1'} + \left(\frac{\Delta m_2}{B}\right) \frac{dp_2}{p_2} = 0 \text{ sein,}$$

oder:

$$\frac{m_1}{E_1} \cdot \frac{dp_1'}{p_1'} + \frac{m_2}{B} \frac{dp_2}{p_2} = 0,$$

woraus wegen:

$$\frac{\frac{m_1}{E_1}}{\frac{m_1}{E_1} + \frac{m_2}{B}} = x'; \quad \frac{\frac{m_2}{B}}{\frac{m_1}{E_1} + \frac{m_2}{B}} = 1 - x',$$

die ursprüngliche Margulesche Beziehung:

$$\frac{d \ln p_1'}{d \ln x'} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x')} \quad (7)$$

resultiert, wobei nur zu beachten ist, dass die Molenbrüche x' und $(1-x')$ nicht auf die jeweilige Molekulargrösse der Essigsäure in Lösung, abgeleitet aus der Oberflächenarbeit, zu beziehen sind, sondern auf das einfache Molekulargewicht, das man der Essigsäure in Lösung im voraus erteilt hat.

In derselben Weise kann man eine analoge Beziehung für die Partialdrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure und diejenigen des Benzols ableiten, nämlich:

$$\frac{d \ln p_1''}{d \ln x''} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x'')}, \quad (8)$$

wobei x'' und $(1-x'')$ Molenbrüche darstellen, die sich ergeben, wenn man der Essigsäure in Benzollösungen das doppelte Molekulargewicht erteilt. Auch ist in diesem Falle $p_1'' + p_2$ nicht mit dem beobachteten Totaldampfdrucke zu verwechseln.

Schliesslich gilt auch für die thatsächlichen Partialdrucke der Essigsäure, welche die Summen der Partialdrucke einzelner Molekelgattungen darstellen ($p_1 = p_1' + p_1''$) dieselbe Differentialgleichung:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x_1)}, \quad (9)$$

wenn nur die Molenbrüche x_1 und $(1-x_1)$ für jede einzelne Lösung auf das jeweilige mittlere Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfe bezogen werden.

Auf diese interessanten Folgerungen der Margules'schen Fundamentalgleichung wurde ich von Dr. R. Luther aufmerksam gemacht und versuchte, dieselben in einigen Fällen experimentell zu prüfen.

Sehr geeignet für diesen Zweck schienen Gemische der Essigsäure mit anderen Flüssigkeiten zu sein, da für Essigsäure die zuverlässigsten Angaben über die Abhängigkeit ihrer Dampfdrucke vom Druck und Temperatur vorliegen. Ich hatte von denselben Benzol-Essigsäuregemische bei 50° und Toluol-Essigsäuregemische bei 70° und 80° (unkorr.) untersucht.

Damit aber an den experimentell bestimmten Totaldampfdrücken und der Zusammensetzung der Dämpfe die Prüfung der Gleichungen 7, 8 und 9 vorgenommen werden konnte, war es erforderlich, für jede untersuchte Lösung noch die entsprechende Dichte der Essigsäure im Dampfe zu ermitteln. Dies geschah auf rechnerischem Wege mittels einer von Willard Gibbs¹⁾ angegebenen Interpolationsformel.

Aus Messungen von Bineau²⁾, Playfair und Wanklyn³⁾, Horstmann⁴⁾ und Naumann⁵⁾ leitete Gibbs folgende allgemeine Interpolationsformel ab, welche die Dichte (D) der Essigsäure bei gegebener Temperatur (t) und Druck (p) im voraus zu berechnen gestattet:

$$\log \frac{2.073(D - 2.073)}{(4.146 - D)^2} = \frac{3520}{t_c + 273} + \log p - 11.349.$$

Die Handhabung dieser Formel ist nicht besonders bequem, und deshalb schlägt Gibbs statt ihrer folgenden einfacheren Ausdruck vor:

$$L = \log \frac{1000(\Delta - 1)}{(2 - \Delta)^2} = \frac{3520}{t_c + 273} + \log p - 8.349,$$

in welchem $\Delta = \frac{D}{D_1}$ und $D_1 = 2.073$ bedeuten. Mit demselben werden nur die numerischen Werte von L berechnet und darauf die ihnen entsprechenden Δ -Werte aus einer von Gibbs zusammengestellten Interpolationstabelle entnommen.

Um mich von der Zuverlässigkeit dieser letzten Interpolationsformel zu überzeugen, hatte ich die Angaben derselben mit den neuesten und sehr exakten Messungen von Ramsay und Young⁶⁾ über die Dampf-

¹⁾ Americ. Journ. of Science (3) 18, 277, 371 (1879).

²⁾ Compt. rend. 19 (1844); Ann. Chim. Phys. 18, 226 (1846).

³⁾ Trans. Roy. Soc. Edinb. 22, III, 455; Lieb. Ann. 122, 247 (1862).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 3, 78 (1870); 11, 1287 (1878); Lieb. Ann. Suppl.-Bd. 6, 51 (1868).

⁵⁾ Lieb. Ann. 155, 325 (1870).

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 49, 790 (1886).

dichten der Essigsäure bei niederen Drucken verglichen, wobei sich herausgestellt hatte, dass die berechneten Werte mit den beobachteten bis auf zwei, meistens sogar bis auf 1% übereinstimmen. —

Zur Benutzung der Gibbsschen Formel war es erforderlich, noch die Grösse der Partialdrucke der Essigsäure in Lösungen, wenigstens angenähert, im voraus kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke nahm ich

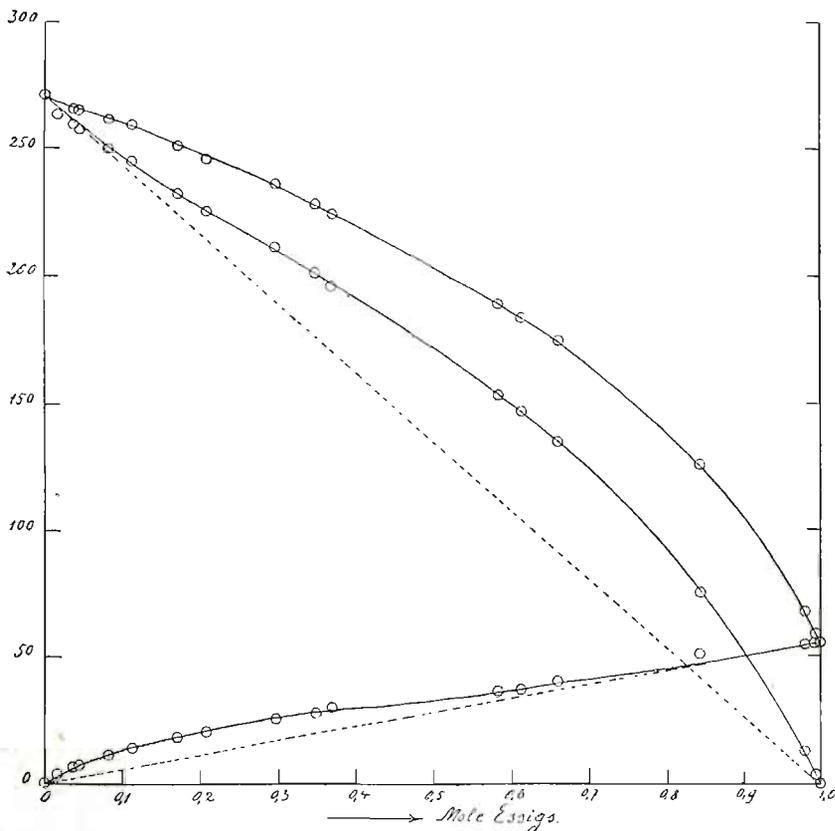


Fig. 16.

Essigsäure und Benzol.

für die Essigsäure im Dampfe vorläufig das doppelte Molekulargewicht an, und unter dieser Voraussetzung berechnete ich aus der Zusammensetzung der Destillate die angenäherten Partialdrucke. Die Werte derselben wurden dann in die Gibbssche Formel eingesetzt, und auf diese Weise wieder die angenäherten Dichten der Essigsäuredämpfe für jedes einzelne Gemenge ermittelt. Unter Zugrundelegung dieser Dichten wurde die Zusammensetzung der Destillate nochmals auf Molenbrüche umgerechnet,

woraus sich bereits wahrscheinlichere Teildrucke der Essigsäure ergaben, mit welchen die ganze Rechnung noch einmal wiederholt wurde. —

An den Benzol-Essigsäuregemischen hatte ich nur die Prüfung der Gleichung (9) vorgenommen, da wegen zu kleiner Gesamtpartialdrucke der Essigsäure die Verhältnisse für die Gleichungen 7 und 8 sehr ungünstig waren. Der Vergleich der berechneten Werte mit den gemessenen, welche in der Tab. 40 zusammengestellt wurden, zeigt eine genügende Übereinstimmung. Graphisch sind die Resultate der Messungen noch durch die Fig. 16 veranschaulicht worden.

Was die Bedeutung der einzelnen Kolumnen der Tab. 40, sowie aller folgenden anbetrifft, so ist zu erwähnen, dass in der 1. Spalte

Tabelle 40.

Essigsäure und Benzol¹⁾. $t = 49.99^\circ$
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol- Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet III		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	82.99	1.70	1.60	1.45	1.36	3.63	262.3	265.9	2.84	262.9	265.7
2	89.06	4.13	3.64	2.80	2.46	6.53	258.7	265.2	6.01	258.0	264.0
3	90.07	5.04	4.39	3.15	2.74	7.25	257.2	264.4	7.07	256.3	263.4
4	94.75	9.96	8.35	5.28	4.39	11.51	249.6	261.1	11.8	247.7	259.5
5	97.07	13.77	11.38	6.72	5.47	14.2	244.8	259.0	14.4	241.9	256.3
6	99.33	20.88	17.14	9.16	7.35	18.4	231.8	250.2	19.0	232.1	251.1
7	100.4	25.35	20.89	10.48	8.34	20.5	224.7	245.2	21.2	226.4	247.6
8	102.0	35.66	29.79	13.30	10.51	24.8	211.2	236.0	25.2	213.6	238.8
9	102.5	41.36	34.93	15.07	11.91	27.1	200.9	228.0	27.1	206.3	233.4
10	103.1	43.65	36.96	16.25	12.80	28.7	195.6	224.3	27.8	203.3	231.1
11	104.8	65.30	58.34	24.15	19.16	36.3	153.2	189.5	35.3	162.9	198.2
12	105.0	68.01	61.25	25.17	20.01	36.8	147.2	184.0	36.4	155.4	191.8
13	105.4	72.42	66.04	28.66	22.92	40.2	135.1	175.3	38.4	141.9	180.3
14	107.0	88.09	84.35	47.97	40.21	50.7	75.3	126.0	47.0	73.9	120.9
15	107.9	98.51	97.97	86.27	81.00	54.7	13.3	68.0	54.3	10.0	64.3
16	107.9	99.49	99.31	94.46	92.49	54.7	3.5	59.2	55.0	3.4	58.4

$$\frac{\alpha_s}{2} = 0; \quad \frac{\alpha_s}{3} = 1.22.$$

¹⁾ Nach den Messungen von Eötvös (Wied. Ann. 27, 452. 1886) soll der Essigsäure in dem Temperaturintervall von 27 — 107° angenähert das doppelte Molekulargewicht zukommen, wogegen Ramsay und Shields (Diese Zeitschr. 12, 464. 1893) ihre Molekulargröße zwischen 46—70° gleich dem 3.3-fachen der normalen fanden. Nach den Gefrierpunktmessungen von Raoult (Ann. Chim. Phys. (6) 2, 77. 1884), Hentschell (Diese Zeitschr. 2, 308. 1888) und Beckmann (Diese Zeitschr. 2, 729. 1888) zeigt die Essigsäure in Benzollösungen auch in den grössten Verdünnungen die doppelte Molekulargröße. Man vergleiche darüber noch Nernst (Diese Zeitschr. 8, 132. 1891). — Das Molekulargewicht des Benzols in Essigsäurelösungen hat Beckmann (Diese Zeitschr. 2, 734. 1888) normal gefunden.

unter „Mol.-Gew. Essigs.“ die nach der Gibbsschen Interpolationsformel berechneten Molekulargewichte der Essigsäure im Dampfe angeführt sind, welche der Umrechnung der Zusammensetzung der Lösungen und Destillate auf Molenbrüche zu Grunde gelegt wurden. In den folgenden Kolumnen sind der Reihe nach die Zusammensetzungen der Lösungen zunächst in Gewichtsprozenten, dann in Molen, die Zusammensetzungen der Destillate in Gewichtsprozenten und Molen, schliesslich die gemessenen und berechneten Teil- und Totaldrucke angegeben.

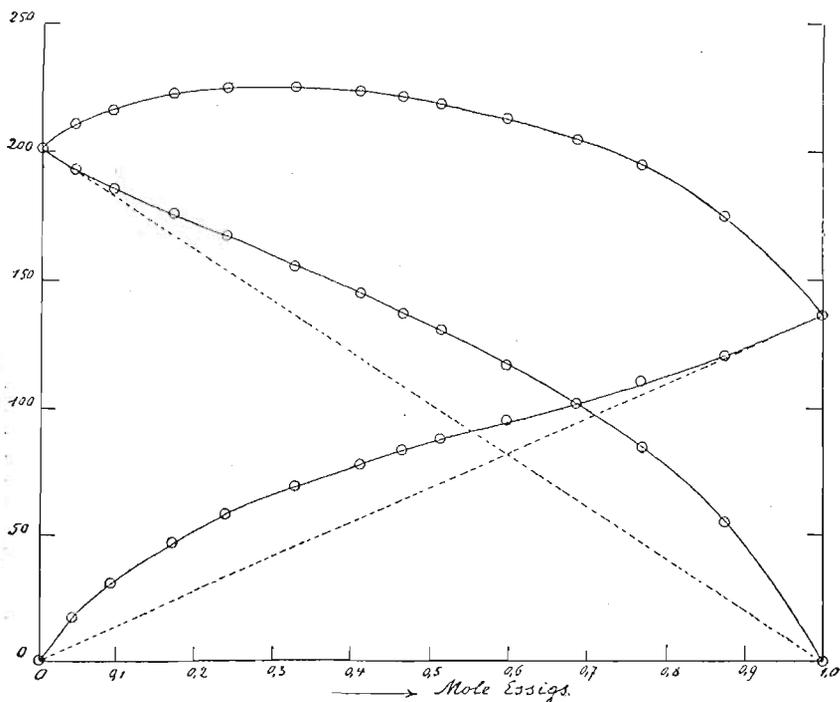


Fig. 17.

Essigsäure und Toluol bei 69.94°.
(Gesamtdrucke der Essigsäure.)

Die Dampfdrucke der Toluol-Essigsäuregemische hatte ich bei zwei verschiedenen Temperaturen gemessen und an beiden Versuchsreihen die Gültigkeit der Beziehungen 7, 8 und 9 geprüft. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Figuren 17 bis 22 veranschaulicht und die gemessenen und berechneten Zahlenwerte in den Tabellen 41 bis 46 zusammengestellt worden.

Ferner will ich noch erwähnen, dass, um an den mühsamen Rechnungen etwas zu sparen, zur Prüfung der genannten drei Differential-

gleichungen nur ein Teil der früheren in den Tabellen 23 und 24 angeführten Messungen verwendet wurde.

Tabelle 41.

Essigsäure und Toluol bei $t = 69.94^\circ$.

(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol-Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet II		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	87.7	4.15	4.35	7.79	8.15	17.2	193.5	210.7	17.5	192.9	210.4
2	93.1	9.51	9.42	14.22	14.08	30.5	186.1	216.6	33.0	184.5	217.5
3	96.9	17.85	17.11	21.74	20.87	46.5	176.2	222.7	49.5	173.9	223.4
4	98.8	25.34	24.03	27.01	25.65	57.8	167.3	225.1	59.9	165.5	225.4
5	100.2	34.69	32.80	32.65	30.82	69.3	155.7	225.0	69.8	156.1	225.9
6	101.1	43.15	40.88	37.15	34.99	78.2	145.2	223.4	77.1	147.2	224.3
7	101.6	48.96	46.51	40.18	37.83	83.7	137.6	221.3	81.8	140.6	222.4
8	102.1	53.95	51.40	42.78	40.28	88.2	130.7	218.9	85.7	134.4	220.1
9	102.7	62.38	59.81	47.51	44.82	95.7	117.8	213.5	92.7	121.7	214.4
10	103.1	71.14	68.79	53.09	50.25	103.0	101.9	204.9	100.8	104.7	205.5
11	103.6	78.91	76.90	59.48	56.61	110.8	84.8	195.6	108.7	85.1	193.8
12	104.2	88.79	87.50	71.37	68.77	120.5	54.8	175.3	120.5	52.0	172.5

$$T_1 = +260, T_2 = -338.5, \frac{\alpha_2}{2} = 0.503, \frac{\alpha_3}{3} = 0.714.$$

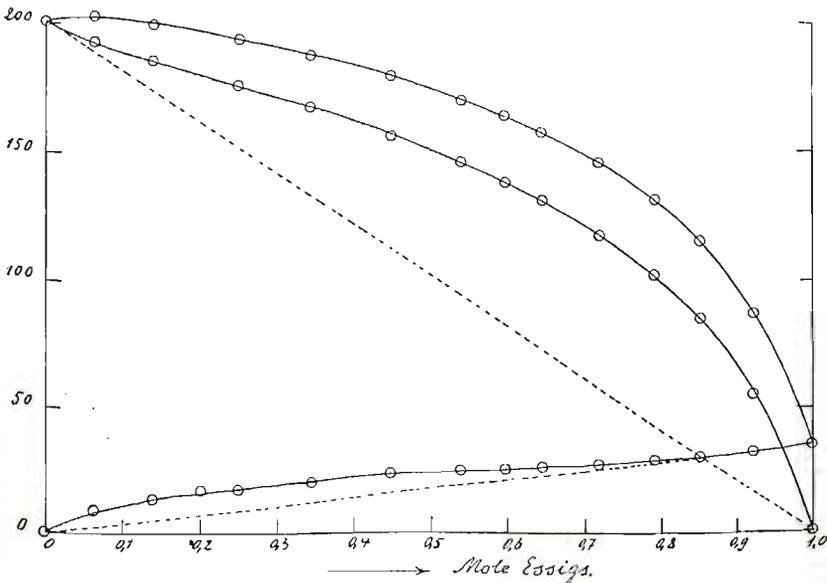


Fig. 18.

Essigsäure und Toluol bei 69.94° .

(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekeln.)

Tabelle 42.

Essigsäure und Toluol bei $t = 69.94^\circ$.

(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekel.)

Nr.	Lösung		beobachtet			berechnet III		
	Gew. % (CH_3COOH)	Mol %	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	4.15	6.18	9.27	193.5	202.8	9.9	190.3	200.2
2	9.51	13.82	13.7	186.1	199.8	16.2	181.0	197.2
3	17.85	24.98	17.9	176.2	194.1	20.0	172.5	192.5
4	25.34	34.27	20.5	167.3	187.8	21.5	167.5	189.0
5	34.69	44.69	23.0	155.7	178.7	22.7	161.7	184.4
6	43.15	53.76	24.6	145.2	169.8	23.9	153.9	177.8
7	48.96	59.56	25.8	137.6	163.5	24.8	146.8	171.6
8	53.95	64.32	26.4	130.7	157.1	25.6	139.0	164.6
9	62.38	71.86	27.7	117.8	145.5	27.2	122.4	149.6
10	71.14	79.12	29.2	101.9	131.1	28.9	100.3	129.2
11	78.91	85.14	30.5	84.8	115.3	30.6	77.2	107.8
12	88.79	92.33	31.9	54.8	86.8	32.9	43.1	76.0

$$\frac{\alpha_2}{2} = 0.4; \quad \frac{\alpha_2}{3} = 1.4.$$

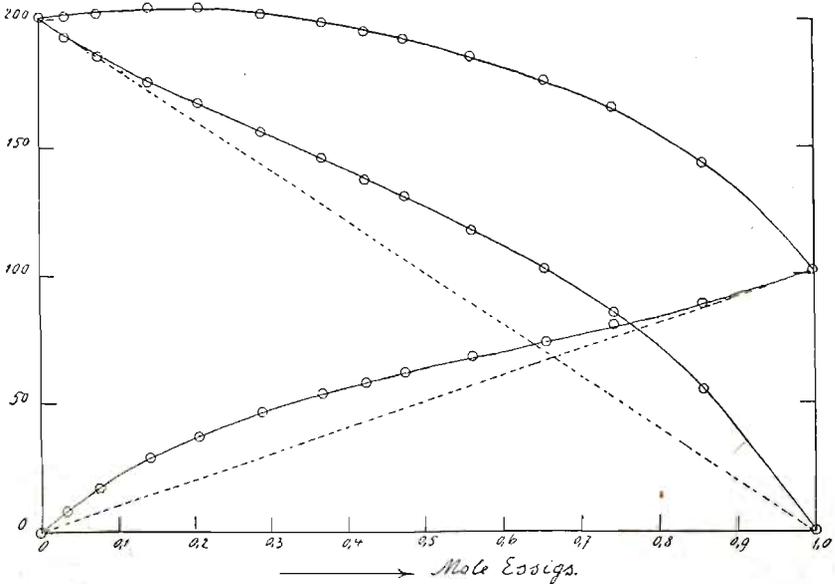


Fig. 19.

Essigsäure und Toluol bei 69.94° .

(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

Tabelle 43.

Essigsäure und Toluol bei $t = 69.94^\circ$.
(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

Nr.	Lösung		beobachtet			berechnet III		
	Gew. %	Mol %	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
	2 (CH ₃ COOH)							
1	4.15	3.25	7.93	193.5	201.4	7.78	194.6	202.4
2	9.51	7.48	16.78	186.1	202.9	16.6	186.7	203.3
3	17.85	14.25	28.56	176.2	204.8	28.3	175.6	203.9
4	25.34	20.64	37.28	167.3	204.6	37.2	165.9	203.1
5	34.69	28.97	46.29	155.7	202.0	46.6	154.3	200.9
6	43.15	36.80	53.57	145.2	198.8	53.7	143.9	197.6
7	48.96	42.41	57.84	137.6	195.4	58.1	136.7	194.8
8	53.95	47.38	61.75	130.7	192.4	61.8	130.1	191.9
9	62.38	56.08	67.95	117.8	185.7	67.6	118.0	185.6
10	71.14	65.47	73.84	101.9	175.7	73.8	103.0	176.8
11	78.91	74.24	80.30	84.8	165.1	79.7	86.0	165.7
12	88.79	85.86	88.55	54.8	143.3	88.3	56.0	144.3
13	100	100	101.0	0	101.0	101.0	0	101.0

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = 0.921.$$

Tabelle 44.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80.05^\circ$.
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol- Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet II		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	84.71	4.14	4.48	8.34	9.01	27.8	280.6	308.4	25.5	281.5	307.0
2	89.84	8.70	8.90	14.02	14.32	45.4	272.1	317.5	45.9	270.4	316.3
3	92.83	14.26	14.16	19.35	19.23	62.3	261.9	324.2	65.5	258.3	323.8
4	95.92	24.21	23.46	26.94	26.14	86.7	245.0	331.7	91.3	239.8	331.1
5	97.14	31.04	29.91	31.17	30.02	100.2	233.4	333.6	104.5	228.4	332.9
6	98.06	38.14	36.67	35.06	33.64	111.7	220.4	332.1	115.8	217.0	332.8
7	99.33	51.47	49.58	41.64	39.81	130.1	196.7	326.8	133.2	195.2	328.4
8	100.3	66.33	64.40	49.61	47.46	148.1	164.0	312.1	151.1	165.0	316.1
9	102.1	91.88	91.07	75.82	73.91	184.8	65.3	250.1	189.1	63.2	252.3
10	102.5	96.37	95.98	87.39	86.16	197.5	31.8	229.3	197.6	31.2	228.8
11	102.6	97.50	97.23	90.71	89.76	199.8	22.8	222.6	200.4	22.0	222.4

$$\text{berechnet II: } T_1 = +338, T_2 = -630; \frac{\alpha_2}{2} = 0.97, \frac{\alpha_3}{3} = 0.15.$$

Ein Vergleich der mitgeteilten Zahlenwerte zeigt uns in manchen Fällen eine auffallend gute Übereinstimmung der berechneten Druckwerte mit den beobachteten (besonders bei den Tabellen 43, 46), dagegen in anderen, insbesondere bei den Teildruckkurven der einfachen Essigsäuremolekeln bedeutende Abweichungen. Wahrscheinlich ist es dem Umstande zuzuschreiben, dass die Teildrucke der einfachen Essig-

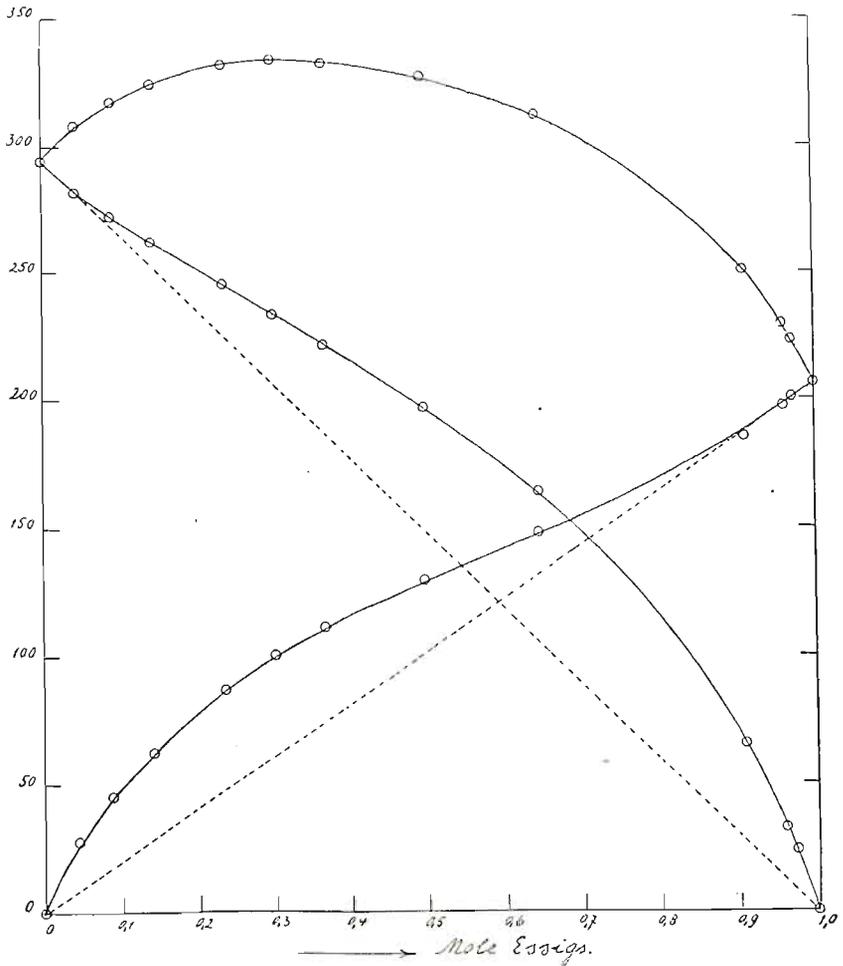


Fig. 20.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80.05^\circ$.

(Gesamtdrucke der Essigsäure.)

säuremolekeln bei den betreffenden Versuchstemperaturen verhältnismässig klein waren und infolge dessen durch die Versuchs- und Rechenfehler in höherem Grade beeinträchtigt wurden. Durch eine sorgfältigere Anpassung der Konstanten α , β der Integralgleichungen (4) an die gemessenen Druckwerte könnten diese Unterschiede vielleicht teilweise zum Verschwinden gebracht werden, dennoch würde sich eine vollständig befriedigende Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung auf diesem Wege kaum erreichen lassen. Es ist dies auch ganz einleuchtend, da obigen Rechnungen ein verschiedenartiges Ver-

Tabelle 45.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80.05^\circ$.
(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekeln.)

Nr.	Lösung		beobachtet			berechnet III		
	Gew. % (CH_3COOH)	Mol %	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	4.14	6.20	16.35	280.6	296.9	13.4	277.3	290.7
2	8.70	12.75	22.84	272.1	294.8	23.1	262.6	285.7
3	14.26	20.26	28.24	261.9	290.1	30.5	249.0	279.5
4	24.21	32.88	34.82	245.0	279.8	37.6	231.3	268.9
5	31.04	40.86	38.22	233.4	271.6	40.4	222.2	262.6
6	38.14	48.56	40.79	220.4	261.2	42.3	213.9	256.2
7	51.47	61.97	44.87	196.7	241.6	45.3	196.6	241.9
8	66.33	75.18	48.60	164.0	212.6	48.6	167.5	216.1
9	91.88	94.48	55.2	65.3	120.5	56.1	60.3	116.4
10	96.37	97.17	57.5	31.8	89.3	57.5	33.3	90.8
11	97.50	98.22	57.9	22.8	80.7	58.1	21.6	79.7
12	100	100	59.1	0	59.1	59.1	0	59.1

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = 0.147.$$

Tabelle 46.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80.05^\circ$.
(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

Nr.	Lösung		beobachtet			berechnet III		
	Gew. % $2(\text{CH}_3\text{COOH})$	Mol %	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	4.14	3.25	11.4	280.6	292.0	11.1	284.6	295.7
2	8.70	6.82	22.6	272.1	294.7	21.9	275.1	297.0
3	14.26	11.33	34.1	261.9	296.0	33.8	263.6	297.4
4	24.21	19.97	51.9	245.0	296.9	52.2	243.9	296.1
5	31.04	25.66	62.0	233.4	295.4	62.0	231.8	293.8
6	38.14	32.09	70.9	220.4	291.3	71.4	219.1	290.5
7	51.47	44.90	85.2	196.7	281.9	86.7	194.2	280.9
8	66.33	60.26	99.5	164.0	263.5	102.1	161.9	264.0
9	91.88	89.72	129.6	65.3	194.9	133.0	62.4	195.4
10	96.37	95.30	140.0	31.8	171.8	140.3	31.3	171.6
11	97.50	96.74	141.9	22.8	164.7	143.2	22.3	165.5

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{\beta_2}{2} = 0.90.$$

suchsmaterial zu Grunde gelegt wurde, nämlich einerseits meine Destillationsversuche und andererseits die Gibbssche Interpolationsformel.

Was die Beeinflussung der Messungen durch die zufälligen Beobachtungsfehler anbetrifft, so verweise ich darüber auf das vorhin Gesagte (S. 143) und will hier nur den Umstand besonders betonen, dass durch den methodischen Fehler einer zu kurzen Destillationszeit (siehe

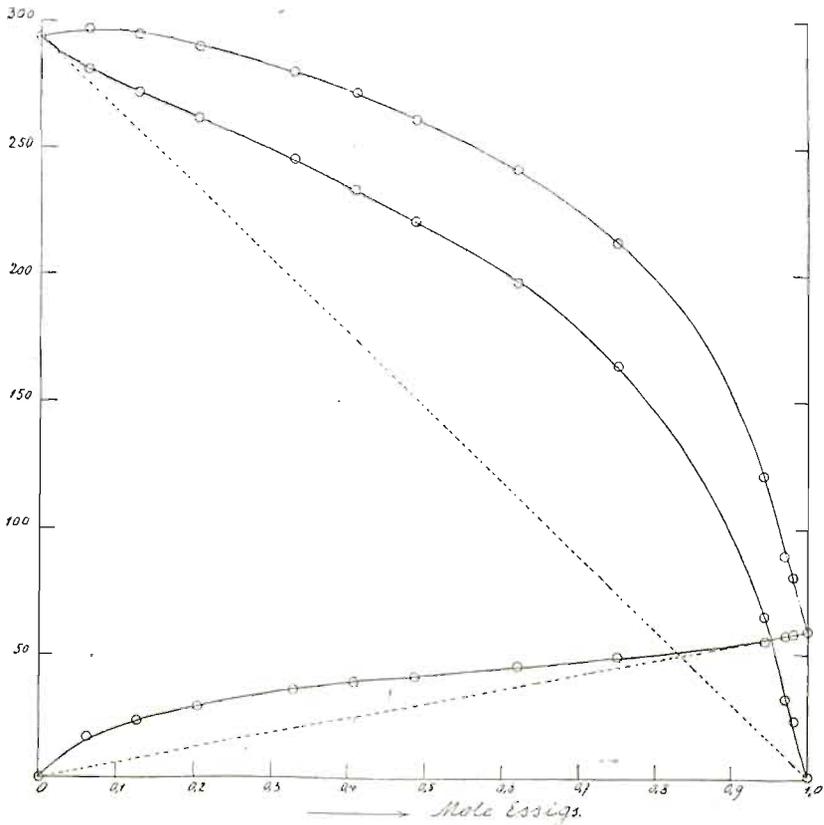


Fig. 21.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80.05^\circ$.
(Teildrucke der einfachen Essigsäuremolekeln.)

S. 143) gerade bei Essigsäuregemischen die Zusammensetzung der Destillate wesentlich beeinflusst werden konnte. Es hatten nämlich Ramsay und Young¹⁾ beobachtet, dass beim Zusammendrücken der Essigsäuredämpfe bei beginnender Verflüssigung der Kondensationsdruck nicht konstant bleibt, sondern mit der Zeit etwas zunimmt. Sie deuteten diese Erscheinung in dem Sinne, dass sich Essigsäuredampf wie ein Gemenge zweier Gase CH_3COOH und $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ verhält, von denen der letztere sich zu verflüssigen anfängt, ehe der erstere seinen Sättigungsdruck erreicht hat.

Die Zunahme des Verflüssigungsdruckes widerspricht dem, was W. Gibbs²⁾ über die Änderungen der Oberflächenspannung bei Bildung

¹⁾ Phil. Mag. (5) 23, 129.

²⁾ Thermodynam. Studien, Seite 320.

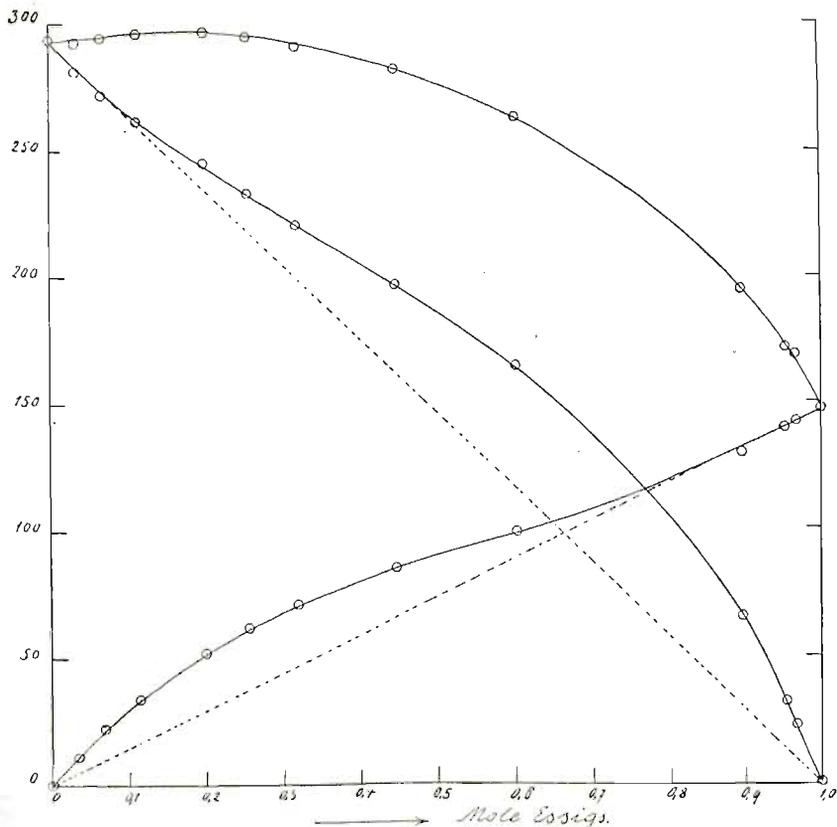


Fig. 22.

Essigsäure und Toluol bei $t = 80.05^\circ$.

(Teildrucke der Doppelmolekeln der Essigsäure.)

frischer Unstetigkeitsflächen sagt, und was sich allgemein auf die Änderungen der Intensitätsgrößen bei plötzlichen Gleichgewichtsstörungen bezieht. Es wäre also sehr interessant, die Ramsaysche Beobachtung einmal genauer zu prüfen. Für unsere Überlegungen ist es aber ziemlich gleichgültig, ob die Änderung des Verflüssigungsdruckes tatsächlich in diesem oder anderem Sinne verläuft, — denn es genügt vollständig die Thatsache, dass irgend eine Änderung stattfindet. Dieselbe deutet nämlich darauf, dass bei Essigsäure das Gleichgewicht zwischen der dampfförmigen und flüssigen Phase in Bezug auf die verschiedenen Molekelgattungen sich nicht momentan herstellt, sondern messbare Zeit erfordert. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes würden sich die Vorgänge bei einer schnellen Destillation folgendermassen gestalten.

Destilliert man eine sehr konzentrierte Essigsäurelösung in der Gegend von $x = 1$ (wo x Mole Essigsäure bedeutet), so wird der Dampf im allgemeinen etwas reicher an Essigsäure sein, als er sein dürfte, und noch dazu infolge des Überwiegens von Doppelmolekeln der Essigsäure in der Lösung dieselben auch im grösseren Verhältnis enthalten, d. h. der beobachtete Teildruck der Essigsäure wird grösser erscheinen, als es das Raoult'sche Gesetz verlangt. Destilliert man andererseits eine sehr verdünnte Essigsäurelösung, also in der Gegend von $x = 0$, so wird das Entgegengesetzte stattfinden, aber nur in Bezug auf die Gesamtkonzentration der Essigsäure im Dampfe, denn bei unseren Versuchstemperaturen waren auch die verdünntesten Essigsäurelösungen reicher an Doppelmolekeln; somit werden die Abweichungen der Teildrucke vom Henry'schen Gesetze verhältnismässig kleiner sein als diejenigen vom Raoult'schen Gesetze. Im ersten Falle würde der methodische Fehler (bedingt durch kurze Destillationszeit) verstärkt, im zweiten vermindert werden.

Da nun alle diese Umstände bei den ausgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt werden konnten, so darf der erreichte Anschluss der Rechnung an die Erfahrung als genügend betrachtet werden, um die Gültigkeit der Margules'schen Differentialbeziehung auch für Gemische von Körpern mit anomalen Dampfdichten zu beweisen. Dieser Schluss erscheint uns um so mehr berechtigt, als bereits früher Nernst¹⁾ die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für die einzelnen Molekül-gattungen der Essigsäure in sehr verdünnten Benzollösungen experimentell bewiesen hat.

d. Pyridingemische.

Die Messungen an Pyridingemischen wurden durch die mangelhafte Reinheit des benutzten Pyridinpräparates sehr beeinträchtigt, und deswegen dürfen sie nur als vorläufige Orientierungsversuche angesehen werden.

Durch Versuche von Gardner²⁾ und André³⁾ wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, dass sich Essigsäure mit Pyridin chemisch verbindet. Aus dem Verhalten der Gemische dieser Stoffe bei fraktionierter Destillation schloss Gardner auf die Existenz einer komplexen Verbindung von der Zusammensetzung: $2 C_6H_5N, 3 CH_3COOH$. Dieselbe zeigt einen konstanten Siedepunkt ($139-140^\circ$), zersetzt sich aber teilweise

¹⁾ Diese Zeitschr. 8, 132 (1891).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1587 (1890).

³⁾ Compt. rend. 125, 1187 (1897); 126, 1105 (1898).

bei der Destillation und den Dampfdruckbestimmungen nach scheint im gasförmigen Zustande kaum existenzfähig zu sein. Gardners Beobachtungen wurden später von André bestätigt und insofern erweitert, als er noch die Bildungswärme dieser hypothetischen Verbindung zu $+5.75$, resp. $+5.9$ Kal. bestimmt hatte.

Es war somit sehr interessant zu prüfen, ob die Margules'sche Beziehung auch in diesem komplizierten Falle, wo ausser abnormen Dampfdrücken der einen Komponente noch chemische Wirkungen ins Spiel kommen, ihre Gültigkeit behalten würde. Aus thermodynamischen Gesichtspunkten konnte daran nicht gezweifelt werden, da die Pyridin-Essigsäureverbindung im Dampfzustande in messbaren Mengen kaum vorkommen dürfte¹⁾. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen auch unzweideutig die in Fig. 23 und Tab. 47 mitgeteilten Resultate der Messungen und Berechnungen, obwohl der Verlauf der beobachteten Teildruckkurven nur in groben Zügen durch die Rechnung wiedergegeben wird.

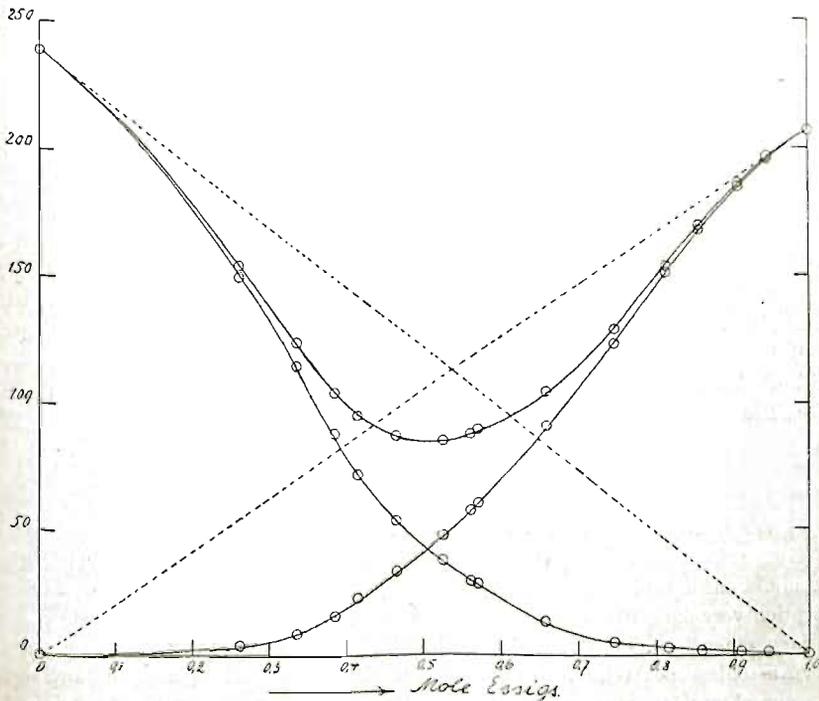


Fig 23. Essigsäure und Pyridin bei $t = 80.05^\circ$.
(Gesamtteildrucke der Essigsäure.)

¹⁾ Nach den Dampfdruckmessungen von Gardner, loc. cit.
Zeitschrift f. physik. Chemie, XXXV.

Tabelle 47.

Essigsäure¹⁾ und Pyridin²⁾ bei $t = 80.05^\circ$.
(Gesamtdrucke der Essigsäure.)

Nr.	Mol- Gewicht Essig	Lösung		Destillat		beobachtet			berechnet III		
		Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	Gew. % Essigsäure	Mol % Essigsäure	P_1	P_2	π	P_1	P_2	π
1	68.39	23.70	26.43	2.43	2.80	4.30	149.3	153.6	7.6	136.3	143.9
2	73.62	32.05	33.62	6.52	6.97	8.61	114.9	123.5	13.9	105.2	119.2
3	79.32	38.74	38.68	15.50	15.45	16.10	88.0	104.1	20.3	85.0	105.3
4	82.75	42.82	41.72	24.90	24.06	22.7	71.8	94.6	25.0	73.9	98.9
5	86.40	48.72	46.51	40.34	38.23	33.0	53.4	86.4	33.9	58.1	92.0
6	89.97	55.87	52.66	58.70	55.54	47.0	37.6	84.6	48.1	41.2	89.3
7	91.79	59.98	56.36	69.19	65.95	57.4	29.6	87.0	58.2	32.8	91.0
8	92.30	60.86	57.12	70.80	67.50	60.0	28.9	88.9	60.4	31.2	91.6
9	96.14	70.24	66.01	89.20	87.16	90.6	13.4	104.0	89.5	16.6	106.1
10	98.77	78.64	74.66	96.74	95.96	123.0	5.2	128.2	122.1	7.9	130.1
11	100.4	84.82	81.51	98.75	98.19	150.4	2.8	153.2	148.7	3.9	152.6
12	101.3	88.52	85.80	99.17	98.95	167.8	1.8	169.6	164.6	2.3	166.9
13	101.8	92.83	90.97	99.56	99.42	185.3	0.9	186.2	182.4	1.06	183.5
14	102.2	95.73	94.56	99.67	99.56	195.9	0.8	196.7	193.2	0.5	193.7

$$\frac{\alpha_3}{2} = \frac{\beta_3}{2} = -3.64.$$

Ähnlich gestalten sich die Verhältnisse bei den Gemischen des Pyridins mit Wasser. Goldschmidt und Constam³⁾ hatten aus Destillationsversuchen auch bei diesen Körpern auf die Existenz einer „Molekularverbindung“: $C_6H_5N \cdot 3H_2O$ geschlossen, welche einen konstanten Siedepunkt ($92-93^\circ$) zeigt, aber im Dampfzustande beinahe vollständig (wenigstens bis auf 96%) in ihre Komponenten zerfällt. Für die Bildung eines Hydrats spricht ferner noch die von Prof. Drude⁴⁾ beobachtete starke Absorption der elektrischen Schwingungen⁵⁾ durch

¹⁾ Den Berechnungen wurde ebenso wie bei Essigsäure-Toluolgemischen das jeweilige Molekulargewicht der Essigsäure im Dampfe zu Grunde gelegt.

²⁾ Die Dampfdichte des Pyridins wurde von Thenius (Dissert. Göttingen 1861) etwas grösser als die theoretische gefunden, nämlich 2.916 statt 2.736.

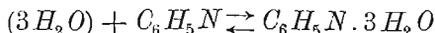
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2976 (1883).

⁴⁾ Nach einer Privatmitteilung von Dr. Bredig.

⁵⁾ Vergl. hierüber Drude, Diese Zeitschr. 23, 266 (1897).

Bemerkung. Bei den Gemischen der Essigsäure sowohl mit Pyridin wie auch mit Benzol und Toluol hatte ich gelegentlich ein ausserordentlich starkes Absorptionsvermögen derselben für atmosphärische Luft beobachtet. Wurde nämlich nach einer beendeten Destillation das Siedegefass mit Kühler und Manometer (unter Ausschluss des Windkessels) auf kurze Zeit in Verbindung mit der äusseren Luft gebracht und darauf in sich selbst abgeschlossen, so hatte sich in einigen Stunden der Druck im Inneren des Apparates von etwa 750 mm bis auf 150 mm, resp. 100 mm gesenkt. Daraus ergibt sich schätzungsweise das Verhältnis der Konzentration der Luft in Lösung zu derjenigen im Dampftraume zu 5 und sogar 10.

wässrige Pyridinlösungen. Somit erscheint es sehr wahrscheinlich, dass in den Lösungen obiger Körper sich folgende Reaktion:



abspielt. Ich versuchte deshalb zunächst, die Gleichgewichtskonstante (K) derselben aus den Messungen der Brechungskoeffizienten (siehe Tab. 12) zu berechnen. Zu diesem Zwecke wurde vorausgesetzt, dass die gebildete Menge der fraglichen Verbindung einfach den Abweichungen der beobachteten Brechungskoeffizienten von den nach der Mischungsregel berechneten proportional sei¹⁾; also in der Gleichung:

$$\frac{y}{(x-y)(1-x-y)} = K \quad (I)$$

wurde $y = \alpha \cdot A_n$ gesetzt, wo α den unbekanntem Proportionalitätsfaktor bedeutet. Derselbe wurde aus 23 paarweisen Zusammenstellungen der Gleichungen (I) ziemlich konstant = 1.343 gefunden. Darauf hatte man die in Tab. 48 mitgeteilten Werte von K berechnet, welche genügend konstant zu sein scheinen, um für die Goldschmidtsche Auffassung eine weitere Stütze zu bilden.

Tabelle 48²⁾.

Nr.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
k	1.60	1.70	1.67	1.56	1.50	1.50	1.57	1.69	1.90	(2.20)

Was die Gültigkeit der Marguleschen Beziehung für das betreffende Flüssigkeitspaar anbetrifft, so ist es mir nicht gelungen, dieselbe auf unzweideutige Weise nachzuweisen.

Wie bereits aus der Fig. 24 zu ersehen ist, wurde das betreffende Versuchsmaterial durch besonders grosse analytische Fehler und die mangelhafte Beschaffenheit des einen Präparates zu stark beeinträchtigt, als dass man mit demselben die Prüfung der Integralgleichungen (4) mit Erfolg hätte vornehmen können. Zwar hatte ich bei der direkten Prüfung der Differentialgleichung (1) [in der Form: $K = - \frac{dp_1}{dp_2} \cdot \frac{p_2}{p_1}$. $\frac{x}{1-x} = 1$] auf graphischem Wege nicht stark von 1 differierende Werte erhalten, wie es die Tab. 49 zeigt, aber diese Art der Rechnung ist nicht genügend exakt, um aus obigem Resultat sichere Schlüsse ziehen zu können. Deshalb möchte ich die endgültige Beantwortung dieser Frage weiteren Experimentaluntersuchungen überlassen. —

¹⁾ Auf die Zulässigkeit solcher Rechnungen hatte van't Hoff bereits im Jahre 1881 in seinem Werke: Ansichten der organischen Chemie 1, 34 hingewiesen.

²⁾ Die Zahlen dieser Kolumne entsprechen denjenigen der Tabelle 12.

Tabelle 49.

Mole H_2O	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
<i>k</i>	0.85	0.86	0.89	1.03	1.01	1.15	1.17	1.10	1.00

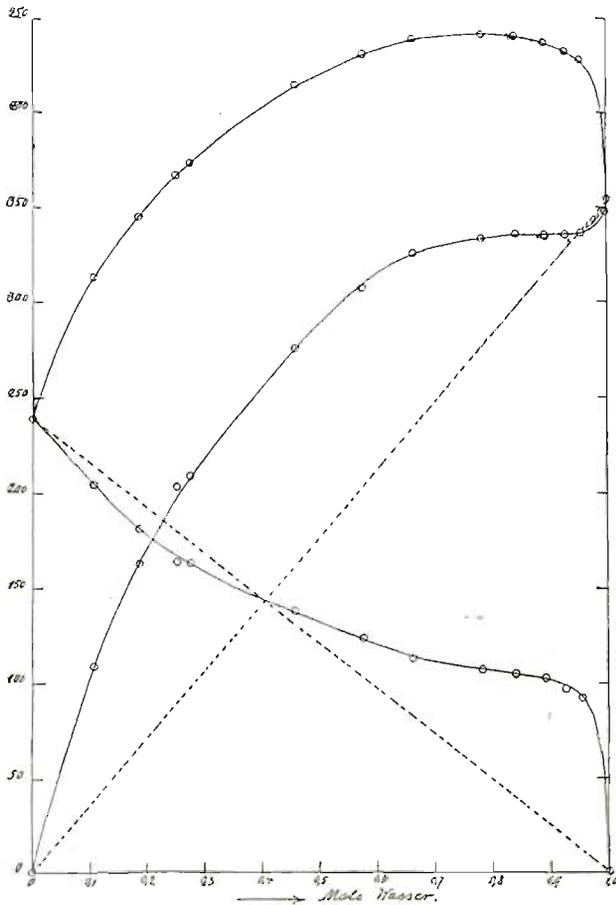


Fig. 24.

Pyridin und Wasser.

3. Übersicht der bis jetzt untersuchten Flüssigkeitsgemische.

Zum Schluss dieser Arbeit möchte ich eine Zusammenstellung der bis jetzt in Bezug auf die Dampfdruckverhältnisse untersuchten Flüssigkeitsgemenge geben. In der folgenden Tabelle sind in der zweiten Kolonne die betreffenden Flüssigkeitskombinationen angegeben, wobei die im flüssigen Zustande „associierenden“ Stoffe kursiv gedruckt wurden. Die Buchstaben und Zahlen der dritten Kolonne beziehen sich auf die

Litteraturnachweise, wobei die Buchstaben angeben sollen, auf welchem Wege der Charakter der Totaldampfdruckkurven festgestellt wurde, es bezeichnen: *S* die Siedemethode,
D isopiestiche Destillation,
T Druckmessungen.

Minima des Totaldampfdruckes.

- (1) *Wasser* mit *HCl* — D 10, 3, 26.
- (2) „ „ *HFl* — D 27.
- (3) „ „ *HBr* — D 27.
- (4) „ „ *HJ* — D 27.
- (5) „ „ *HNO₃* — D 3, 10, 26, 27.
- (6) „ „ *H₂SO₄* — D 27.
- (7) „ „ *HClO₄* — D 28.
- (8) „ „ *Ameisensäure* — D 29, T 19.
- (9) *Pyridin* „ *Ameisensäure* — D 1, 13.
- (10) „ „ *Essigsäure* — D 1, 13.
- (11) „ „ *Propionsäure* — D 1, 13.
- (12) *Aceton* „ *Chloroform* — S 16, 30, T 34.
- (13) *HCl* „ *CH₃OCH₃* — T 12.
- (?) (14) *Methylalkohol* mit Äthyljodid — D 33.

Maxima des Totaldampfdruckes.

- (15) *Wasser* mit *Propylalkohol* — D 16, T 19.
- (16) „ „ *Isopropylalkohol* — D 11, 23.
- (17) „ „ *Trimethylkarbinol* — D 7.
- (18) „ „ *Allylalkohol* — D 20.
- (19) „ „ *Buttersäure* — D 20, T 19.
- (20) „ „ *Pyridin* — D 14, T 34.
- (21) *Äthylalkohol* mit *Chloroform* — S 16, 24, 30.

(1) André, Compt. rend. 125, 1187 (1897); 126, 1105 (1898). — (2) Alluard, Ann. Chim. Phys. (4) 1, 243 (1864). — (3) Bineau, Ann. Chim. Phys. (3) 7, 257 (1843). — (4) Berthelot, Compt. rend. 57, 430 (1863); Lieb. Ann. 128, 321. — (5) Brown, Journ. Chem. Soc. 35, 547 (1879). — (6) Brown, Journ. Chem. Soc. 39, 517 (1881); Chem. Centralbl. 13, 6 (1882). — (7) Butlerow, Journal der Russ. Physik.-chem. Ges. 1871, 155; Lieb. Ann. 162, 229. — (8) Chancel, Lieb. Ann. 151, 298. — (9) Carveth, Journ. of Phys. Chem. 3, 193 (1899). — (10) Dalton, Berzelius Jahresber. 11, 71 (1832). — (11) Erlenmeyer, Lieb. Ann. 126, 307. — (12) Friedel, Bull. Soc. Chim. 24, 160 (1875). — (13) Gardner, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1587 (1890). — (14) Goldschmidt und Constam, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2976 (1883). — (15) Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 110. — (16) Haywood, Journ. of Phys. Chem. 3, 317 (1899). — (17) Haywood, Am. Chem. Soc. 21, 994 (1899). — (18) Hartmann, Commun. Phys. Laborat. Leiden, Nr. 43 (1898). — (19) Konowalow, Wied. Ann. 14, 34 (1881). — (20) Konowalow, Dissertation St. Petersburg 1884 (russ.). — (21) Lehfeldt, Phil. Mag. (5) 40, 397 (1895); (5) 46,

- (22) *Äthylalkohol* mit *Tetrachlorkohlenstoff* — S 16.
 (23) „ „ *Schwefelkohlenstoff* — S 2, D 4.
 (24) „ „ *Methylcyanid* — S 32.
 (25) „ „ *Benzol* — S 16, 30, T 21.
 (26) „ „ *Toluol* — T 21.
 (27) *Methylalkohol* mit *Aceton* — S 24.
 (28) „ „ *Chloroform* — S 16.
 (29) „ „ *Tetrachlorkohlenstoff* — S 17, D 31.
 (30) „ „ *Methylcyanid* — S 32.
 (31) „ „ *Benzol* — S 17.
 (32) *Essigsäure* „ *Toluol* — T 34.
 (33) *Aceton* mit *Schwefelkohlenstoff* — T 34.
 (34) *Methylal* mit *Schwefelkohlenstoff* — T 34.
 (35) *Äthylacetat* mit *Äthyljodid* — T 34.
 (36) „ „ *Tetrachlorkohlenstoff* — T 34.

Abwesenheit ausgezeichneter Punkte.

- *(37) *Wasser* mit *Methylalkohol* — T 19.
 *(38) „ „ *Äthylalkohol* — S 16, T 19.
 (39) „ „ *Glycerin* — S D 15.
 *(40) „ „ *Essigsäure* — T 19.
 *(41) „ „ *Propionsäure* — T 19.
 *(42) „ „ *Aceton* — S 9, 16.
 (43) *Äthylalkohol* mit *Methylalkohol* — S 17.
 *(44) „ „ *Aceton* — S 16, 30.
 *(45) „ „ *Äther* — S 16, 24.
 *(46) „ „ *Schwefelkohlenstoff* — S 2.
 *(47) *Methylalkohol* mit *Aceton* — S 16.
 (48) „ „ *Äther* — S 17.
 *(49) *Aceton* mit *Äther* — S 16.
 *(50) „ „ *Tetrachlorkohlenstoff* — S 16.
 (51) *Aceton* mit *Benzol* — S 17.
 *(52) *Essigsäure* mit *Benzol* — T 34.
 (53) *Schwefelkohlenstoff* mit *Benzol* — S 9, D 5.

42 (1898). — (22) Linebarger, *Journal of American Chem. Soc.* **17** (1895). — (23) Linnemann, *Lieb. Ann.* **136**, 40. — (24) Pettit, *Journ. of Phys. Chem.* **3**, 349 (1899). — (25) Regnault, *Mém. de l'Académie de France* **26**, 715 (1862). — (26) Roscoe und Dittmar, *Lieb. Ann.* **112**, 327 (1859). — (27) Roscoe, *Lieb. Ann.* **116**, 203 (1860). — (28) Roscoe, *Lieb. Ann.* **121**, 353 (1861). — (29) Roscoe, *Lieb. Ann.* **125**, 319 (1862). — (30) Thayer, *Journ. of Phys. Chem.* **3**, 36 (1899). — (31) Thorpe, *Chem. Soc. Journ.* **35**, 544 (1879). — (32) Vincent et Delachanel, *Ann. Chim. Phys.* (5) **20**, 207. — (33) Wanklyn, *Proceed. Roy. Soc.* **12**, 534 (1863). — (34) Zawidzki, Diese Arbeit.

*) Die Dampfdruckkurve verläuft konkav gegen die Abscissenaxe.

- (54) Schwefelkohlenstoff mit CCl_4 — D 6.
 *(55) „ „ Äther — S 2, D 25.
 (56) Äther und Benzol — S 17.
 (57) Chloroform mit Benzol — T 22.
 (58) „ „ Toluol — T 22, S 17.
 *(59) Tetrachlorkohlenstoff mit Äthyljodid — T 34.
 *(60) „ „ Chloroform — S 16.
 *(61) „ „ Benzol — S 17, T 21, 34.
 *(62) „ „ Toluol — T 21, 22.

Geradlinige Dampfdruckkurven.

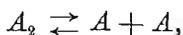
- (63) Benzol mit Chlorbenzol — T 22.
 (64) „ „ Brombenzol — T 22.
 (65) „ „ Äthylchlorid — T 34.
 (66) Toluol mit Chlorbenzol — T 22.
 (67) „ „ Brombenzol — T 22.
 (68) Äthylbromid mit Propylenbromid — T 34.
 (69) Methylchlorid mit CO_2 — T 18.

Diese Tabelle zeigt uns, dass es fast ausschliesslich associierende Stoffe sind, welche in Gemengen einen von gerader Linie abweichenden Verlauf der Totaldampfdruckkurven aufweisen. Es hätte somit den Anschein, als ob die Association und die chemische Wechselwirkung die einzigen Faktoren wären, welche die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Totaldampfdruckkurven binärer Gemische bedingen.

Geht man nämlich von den Gasen aus und setzt die Gültigkeit des Boyle-Mariotteschen Gesetzes voraus, so darf das Daltonsche Partialdruckgesetz für Gasgemische folgendermassen graphisch veranschaulicht werden.

In dieser Figur sind als Abscissen die Konzentrationen der Gase (A und B), ausgedrückt in Molenbrüchen, als Ordinaten ihre Partialdrucke bezogen auf den Druck des reinen Stoffes als Einheit, gewählt worden.

Erfahren die beiden Gase A und B eine teilweise Dissociation, z. B. in dem Sinne:



so werden ihre Partialdrucke im allgemeinen folgende Gestalt annehmen:

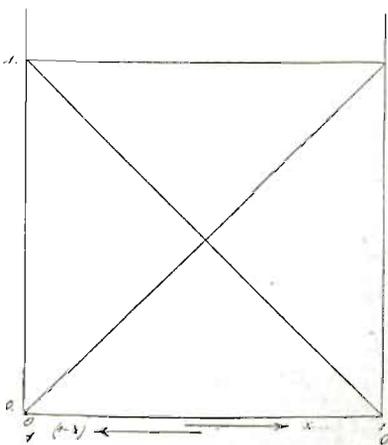


Fig. 25.

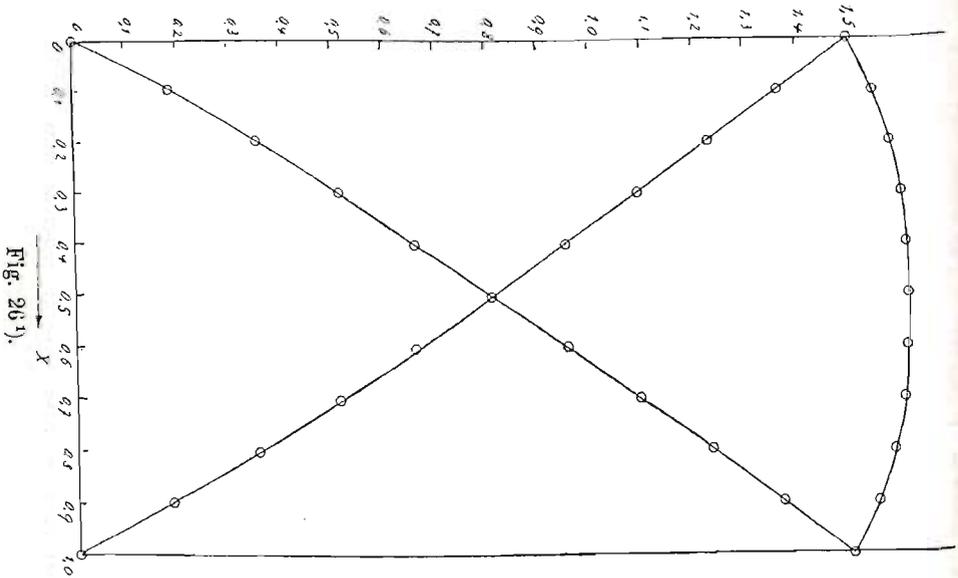


Fig. 26 1.

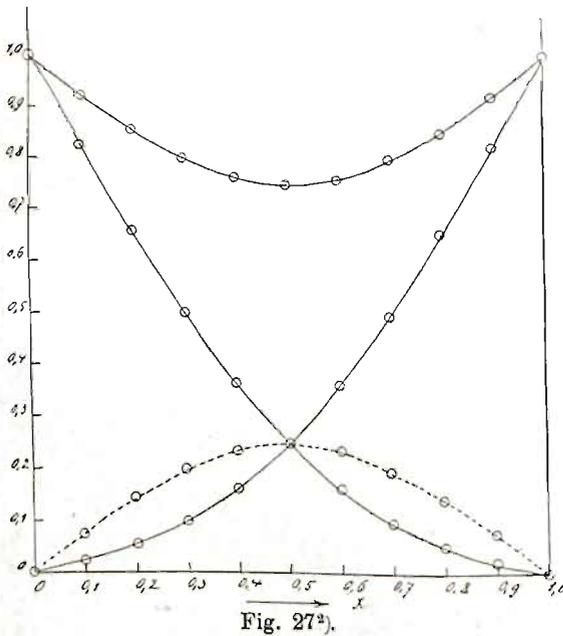
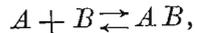


Fig. 27²⁾.

Würden sie dagegen aufeinander chemisch einwirken, z. B. in Sinne der Gleichung:



dann würden ihre Partialdrucke durch die nebenstehende Fig. 27 dargestellt, in welcher die dritte (punktirte) Kurve den Partialdruck der Verbindung AB entspricht.

Wie man sieht, besteht zwischen diesen idealen Verhältnissen und denjenigen, welche hauptsächlich bei Flüssigkeitsgemischen beobachtet werden, eine gewisse Ana-

logie. Dem ersten Typus entspricht z. B. das Verhalten der Flüssig-

1] Diese Kurven wurden unter der Annahme berechnet, dass die Gleichgewichtskonstante $k = 0.5$ sei.

2) Die Gleichgewichtskonstante $k = 4$ angenommen.

keitsgemische Nr. 63—69, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Totdampfdrucklinie statt der Abscissenaxe parallel zu verlaufen mit derselben einen bestimmten Winkel bildet. Dies ist aber kein prinzipieller Unterschied, da sich für jedes Flüssigkeitsgemisch eine bestimmte Temperatur ermitteln lässt, bei welcher beide reinen Substanzen denselben Dampfdruck besitzen. Weiter lässt sich über die unter Nr. 63—69 genannten Stoffe sagen, dass sie weder im flüssigen Zustande associiert sind, noch bei ihrer Vermischung messbare Wärmetönungen zeigen.

Dem Typus III würden die Gemische Nr. 1—14 entsprechen, bei welchen Minima der Dampfdrucke vorkommen. Dass bei allen diesen Gemischen irgend welche chemische Wirkungen stattfinden müssen, dafür sprechen die grossen Wärmemengen, die sich bei ihrer Herstellung entwickeln. Es genügt, auf die bedeutenden Lösungswärmen anorganischer Säuren im Wasser hinzuweisen. Dass dabei die Molekeln der Säuren in Ionen gespalten werden, ist eine allgemein bekannte Thatsache. Ausserdem giebt es aber noch zahlreiche Thatsachen, welche dafür sprechen, dass die Säuremolekeln mit dem Wasser bestimmte Verbindungen, sogen. Hydrate bilden. Ebenso sind die Mischungswärmen des Pyridins mit organischen Fettsäuren ziemlich gross, und der entgegengesetzte chemische Charakter dieser Stoffe macht es sehr wahrscheinlich, dass bei ihrem Zusammentreffen chemische Wirkungen stattfinden. — Auch beim Vermischen des Acetons mit Chloroform findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt, und die Fähigkeit der Ketone, verschiedene Additionsreaktionen einzugehen, macht auch in diesem Falle das Zustandekommen einer wenig beständigen Verbindung sehr plausibel. Bei dem Gemische $HCl + CH_3OCH_3$ wurde von Friedel die Bildung einer chemischen Verbindung ganz unzweideutig festgestellt. Schliesslich was das Gemisch Nr. 14 anbetrifft, so existieren über dasselbe so spärliche experimentelle Angaben, dass man darüber nichts sicheres aussagen kann.

Dem Typus II entsprechen die Flüssigkeitspaare Nr. 15—36, die Maxima der Dampfdrucke zeigen, und zum grossen Teil die Gemenge Nr. 37—62, deren Dampfdruckkurven gegen die Abscissenaxe konkav verlaufen. Es sind dies meistens Gemische associierender Stoffe wie z. B. des Wassers, der Fettalkohole, Fettsäuren, Ketone u. s. w. Eine Ausnahme scheinen nur die Gemische der Äther, Ester, des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs zu bilden, für welche bis jetzt kein messbarer Betrag der Association festgestellt werden konnte.

Tritt zugleich Association und chemische Wirkung auf, wie dies z. B. bei den meisten angeführten Gemengen mit Minima der Dampf-

druckkurven der Fall ist, so können je nach den Umständen entweder ein Minimum oder ein Minimum mit zwei Maxima zu gleicher Zeit auftreten. Ich glaube somit, dass die von Ostwald vorhergesehene Möglichkeit eines gleichzeitigen Auftretens mehrerer (stets in ungerader Zahl) ausgezeichneter Punkte in Dampfdruckkurven binärer Gemische am wahrscheinlichsten bei derartigen Gemengen zu realisieren wäre (insbesondere bei den Pyridinsäuregemischen¹⁾).

Die eben geschilderte Analogie in dem Verhalten der Gas- und Flüssigkeitsgemenge, obwohl sehr verlockend, erscheint mir dennoch nicht ganz stichhaltig, insbesondere da sie in weiterer Entwicklung zu Konsequenzen führt, welche mit der Margules'schen Beziehung nicht vereinbar zu sein scheinen. Es wäre also voreilig, noch mehr darüber zu reden, ehe das massgebende Thatsachenmaterial zusammengebracht ist. Zum Schlusse will ich nur erwähnen, dass ähnliche Betrachtungen zum Teil bereits von Le Chatelier²⁾ angestellt wurden. — Er weist nämlich auf die Thatsache hin, dass bis jetzt die Erscheinungen der teilweisen Mischbarkeit von Flüssigkeiten ausschliesslich bei Gemengen associirender Stoffe (Wasser, Fettalkohole, Fettsäuren, Schwefel³⁾) beobachtet wurden. Andererseits ist es aber bekannt, dass die Teildruckkurven associirender Flüssigkeiten stets konkav gegen die Abscissenaxe verlaufen und dabei gewöhnlich einen Wendepunkt aufweisen. Deshalb meint Le Chatelier, dass es für jeden associirenden Stoff eine bestimmte Temperatur giebt, bei welcher der Wendepunkt seiner Teildruckkurve in ein Maximum und Minimum übergeht, und somit das

¹⁾ Zur Aufsuchung dieser vielfachen ausgezeichneten Punkte, besonders bei niedrig siedenden Gemischen, würde sich vielleicht folgendes einfache Verfahren eignen, das mit ganz geringen Flüssigkeitsmengen (es genügen 10—15 ccm) in kurzer Zeit auszuführen ist. Man bestimmt zu diesem Zwecke bei einer konstanten Temperatur die Brechungskoeffizienten beider Flüssigkeiten *A* und *B*, beschickt darauf den Pulfrich mit 1—2 ccm der Flüssigkeit *A*, setzt zu derselben etwas von der Flüssigkeit *B* hinzu, bestimmt den Brechungskoeffizienten dieses Gemisches und lässt darauf einen Teil desselben verdampfen. Bestimmt man nun den Refraktionskoeffizienten des Rückstandes, so lässt sich daraus die Richtung angeben, in welcher die Zusammensetzung des Gemisches infolge der Verdampfung eine Änderung erfahren hat. Wird in dieser Weise eine grössere Zahl von Gemengen der Stoffe *A* und *B* untersucht, so lässt sich daraus das Vorhandensein und ungefähr auch die Lage des eventuellen Maximums oder Minimums der Dampfdruckkurve feststellen. Das Verfahren hat sich in der Praxis sehr gut bewährt.

²⁾ Ann des Mines 11, 216 (1897).

³⁾ Man vergleiche darüber: Abacheff, Recherches sur la dissolubilité mutuelle des Liquides, Seite 14. Moscou 1857. — W. Alexejew, Wied. Ann. 28, 305 (1886). — V. Rothmund, Diese Zeitschr. 26, 433 (1898); besonders S. 488.

bis dahin homogene Gemenge heterogen wird. Leider konnte diese Erscheinung bis jetzt nur in einem einzigen Falle beobachtet werden. Duclaux¹⁾ giebt nämlich an, dass Benzoesäuregemenge bei -11° heterogen werden. Andererseits hatte Nernst²⁾ beobachtet, dass diese Gemische oberhalb 80° ein Maximum der Totaldampfspannung zeigen. Bei den Essigsäuretoluolgemischen wird das Maximum der Totaldampfspannung mit steigender Temperatur immer ausgeprägter, also dürfte man erwarten, dass diese Gemenge bei genügend hoher Temperatur heterogen werden. Diesbezügliche Versuche in zugeschmolzenen Röhren führten aber zu keinen eindeutigen Resultaten, da beim starken Erhitzen nur ein schwaches Opalisieren, aber keine deutliche Trübung beobachtet wurde. Ebenso konnte ich beim Abkühlen keine Entmischung konstatieren.

4. Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde:

1. eine bequeme Methode zur experimentellen Bestimmung der Teildrucke von Komponenten binärer Flüssigkeitsgemische ausgearbeitet, und
2. die Gültigkeit der Margules'schen Beziehung für 13 binäre Gemenge von Flüssigkeiten, sowohl mit normalen, wie auch mit abnormen Dampfichten, experimentell bewiesen.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor W. Ostwald im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch bin ich Herrn Dr. Bredig und insbesondere Herrn Dr. R. Luther für ihre stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zum grossen Dank verpflichtet.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 7, 265 (1876).

²⁾ Diese Zeitschr. 8, 132 (1891).