

### 13. Über retrograde Mischung und Entmischung; von J. v. Zawidzki und M. Centnerszwer.

1. In der großen Mannigfaltigkeit der Gleichgewichtserscheinungen, welche durch das Gibbssche Phasengesetz beherrscht werden, nehmen die kritischen Erscheinungen eine besondere Stellung ein. Wegen der durch die Definition des kritischen Zustandes geforderten Gleichheit der spezifischen Kapazitätsfaktoren zweier kritischen Phasen tritt zu den für jedes Gleichgewicht gültigen Bedingungsgleichungen noch eine Gleichung hinzu, wodurch die vorhandene Anzahl der Freiheitsgrade um eine Einheit vermindert wird.

Das Phasengesetz nimmt demnach für *kritische* Gleichgewichte folgende Form<sup>1)</sup> an:

$$F = n + 1 - P.$$

2. Es ist unsere Absicht, hier auf eine Folgerung dieser Beziehung hinzuweisen, welche zu einer besonderen Art von Erscheinungen in ternären Systemen führt.

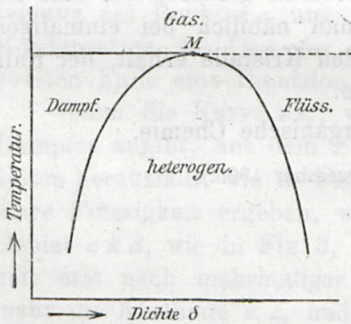


Fig. 1.

Aus der angegebenen Gleichung ergibt sich ohne weiteres eine Analogie zwischen den kritischen Gleichgewichtserscheinungen in Systemen aus zwei Bestandteilen und zwei Phasen und in Systemen aus drei Bestandteilen und drei Phasen. In beiden ist der Freiheitsgrad gleich 1, und in der Tat lassen

sich die kritischen Erscheinungen in beiden Fällen formal in gleicher Weise behandeln.

1) Nach W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übers. v. Ostwald, p. 154. Leipzig 1892.



3. Die kritischen Erscheinungen in *binären* Systemen sind dank den Untersuchungen von Kuenen und Caubet wohlbekannt. Bedient man sich zur Darstellung der betreffenden Gleichgewichte der Koordinaten: Dichten als Abszissen und Temperaturen als Ordinaten, so erhält man eine in Fig. 2 u. 3 wiedergegebene Kurve, die sogenannte „Sättigungskurve“.

Die Sättigungskurve eines binären Systemes von konstanter mittlerer Konzentration (Fig. 2) unterscheidet sich von der Sättigungskurve einer einheitlichen Flüssigkeit (Fig. 1) wesentlich

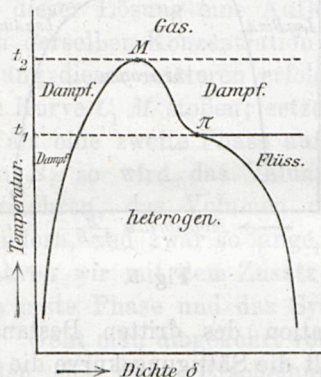


Fig. 2.

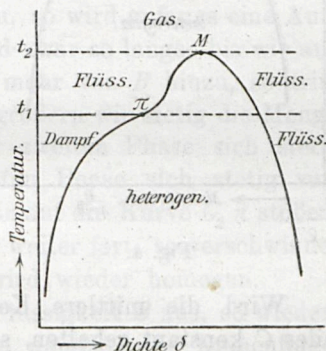


Fig. 3.

lich dadurch, daß der kritische Punkt  $\pi$  nicht im *Maximumpunkt* der Sättigungskurve liegt. Je nachdem, ob er auf dem rechten (Fig. 2) oder auf dem linken Zweige (Fig. 3) der Sättigungskurve liegt, erhalten wir eine *retrograde Kondensation erster oder zweiter Art*.

4. Die Verhältnisse in *ternären* Systemen, welche aus drei Phasen (zweier flüssigen und einer dampfförmigen) zusammengesetzt sind, geben zu ganz analogen Erscheinungen Anlaß.

Betrachten wir zunächst das binäre System: zwei teilweise mischbare Flüssigkeiten (mit einem oberen kritischen Mischungspunkt) und ihren Dampf.

Wenden wir eine analoge graphische Darstellung an, wie im vorigen Fall und zeichnen als Abszissen die Konzentrationen, als Ordinaten die Temperaturen, so erhalten wir die wohlbekannten Kurven von Alexejew und Rothmund, deren



eine in Fig. 4 dargestellt ist. Auch hier liegt der kritische Mischungspunkt  $\pi$  im Maximum der Sättigungskurve.

Setzen wir jetzt den beiden Flüssigkeiten  $A$  und  $B$  einen dritten Stoff  $C$  hinzu, der in Lösung geht, so wird der kritische Mischungspunkt im allgemeinen verschoben werden.

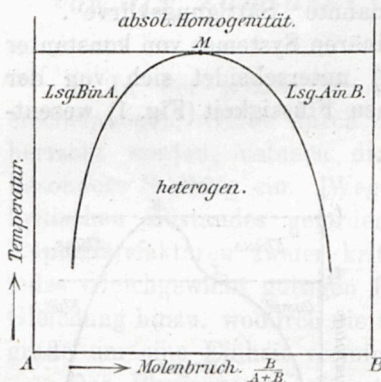


Fig. 4.

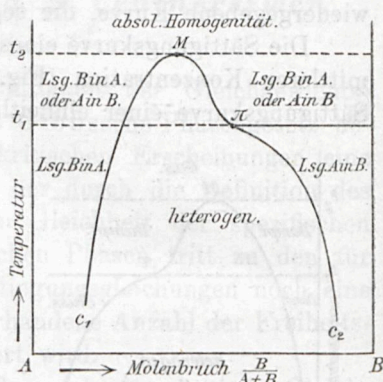


Fig. 5.

Wird die mittlere Konzentration des dritten Bestandteiles  $C$  konstant gehalten, so erhält die Sättigungskurve die in Fig. 5 angegebene Gestalt.

Das, was an dieser Kurve im Vergleich mit der Kurve Fig. 4 einfällt, ist, daß der kritische Mischungspunkt  $\pi$  nicht mehr mit dem Maximumpunkt der Kurve zusammenfällt, wie dies aus mehreren von Schreinemakers und seinen Schülern<sup>1)</sup> ermittelten Sättigungskurven zu ersehen ist.

In unserer Kurve 5 liegt der Punkt  $\pi$  auf dem rechten Zweige der Sättigungskurve. Infolgedessen müssen zwischen  $\pi$  und  $M$  Erscheinungen der *retrograden Mischung und Entmischung* eintreten. Dieselben wurden von Ostwald<sup>2)</sup> vorausgesagt.

5. Je nach der Art des Arbeitens, bei konstanter Menge oder bei konstanter Temperatur, werden sich die Erscheinungen in verschiedener Weise kundtun.

1) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. phys. Chem. 27. p. 121. 1898; 29. p. 590. 1899; 33. p. 74. 1900; P. A. Meerburg, l. c. 40. p. 641. 1902 und W. Middelberg u. F. A. H. Schreinemakers, l. c. 43. p. 305. 1903.

2) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie 2. II. p. 1029. Leipzig 1902.



6. Am auffälligsten werden sie auftreten, wenn man bei konstanter Temperatur arbeitet. Dabei tritt auch die Analogie mit der *retrograden Kondensation und Verdampfung* am meisten in die Augen.

*a) Erscheinungen unterhalb  $\pi$ .* Unterhalb der kritischen Mischungstemperatur  $t_1$  sind die Erscheinungen in den ternären Systemen identisch mit Erscheinungen in binären Systemen.

Gehen wir von einer Lösung des dritten Stoffes  $C$  in der Flüssigkeit  $A$  von einer konstanten Konzentration  $x$  aus. Setzen zu dieser Lösung eine Auflösung von  $C$  in der Flüssigkeit  $B$  von derselben Konzentration  $x$  hinzu, so wird anfangs eine Auflösung dieser letzteren erfolgen und zwar so lange, bis wir auf die Kurve  $C_1 M$  stoßen; setzen wir mehr von  $B$  hinzu, so tritt es als eine zweite Phase auf. Vergrößern wir stetig die Menge von  $B$ , so wird das Volumen der zweiten Phase sich stetig vermehren, das Volumen der ersten Phase sich stetig vermindern, und zwar so lange, bis wir auf die Kurve  $C_2 \pi$  stoßen. Fahren wir mit dem Zusatz von  $B$  weiter fort, so verschwindet die erste Phase und das System wird wieder homogen.

Geht man umgekehrt von der Flüssigkeit  $B$  aus, so wiederholen sich obige Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

Dies ist die *normale Mischung und Entmischung*.

*$\beta$ ) Erscheinungen bei  $\pi$ .* Auch bei der kritischen Mischungstemperatur  $t_1$  treten die Erscheinungen zunächst in derselben, oben geschilderten Weise auf, mit dem Unterschied jedoch, daß die zweite Flüssigkeitsschicht nicht stetig, sondern plötzlich im Punkte  $\pi$ , in einer für die kritischen Erscheinungen gerade charakteristischen Weise, verschwindet, und auch ebenso plötzlich auftritt.

Es ist das die gleichfalls bekannte *kritische Mischung und Entmischung*.

*$\gamma$ ) Erscheinungen oberhalb  $\pi$ .* Wiederholen wir unser Experiment bei einer Temperatur, die oberhalb der kritischen Mischungstemperatur  $t_1$  und unterhalb der maximalen Sättigungstemperatur  $t_2$  liegt; wir erhalten auch diesmal zunächst Auflösung von  $B$  in  $A$ , bis beim Durchkreuzen der Kurve  $C_1 M$  die zweite Phase auftritt, die sich beim weiteren Zusatz von  $B$  zunächst vermehrt. Sie sei spezifisch leichter und erscheine daher oben.



Die Vermehrung der oberen Schicht erreicht jedoch bald ein Ende und bei weiterem Zusatz von  $B$  tritt eine stetige Verminderung dieser oberen Schicht ein, bis letztere beim Durchkreuzen der Kurve  $\pi M$  ganz verschwindet.

Setzen wir noch mehr  $B$  hinzu, so erhalten wir wiederum homogene Auflösung von  $B$  in  $A$ .

Gehen wir umgekehrt von der Flüssigkeit  $B$  aus, der wir stetig wachsende Mengen von  $A$  zusetzen. Wir erhalten zunächst homogene Lösungen von  $A$  in  $B$ . Bei einem bestimmten Verhältnis von  $A$  zu  $B$  erscheint wiederum die obere Schicht; ihr Volumen wächst stetig bei weiterem Zusatz von  $A$ , erreicht ein Maximum, um bei einer bestimmten Konzentration wieder zu verschwinden. Wir haben dann wiederum eine homogene Lösung von  $A$  in  $B$ .

Je nach dem Wege also, den man eingeschlagen hat, kann ein und dasselbe System als eine Auflösung von  $A$  in  $B$  oder als eine Auflösung von  $B$  in  $A$  betrachtet werden.

Wir bezeichnen diese Erscheinungen — in Analogie mit den Erscheinungen in binären Systemen — als *retrograde Mischung und Entmischung*.

Ganz analoge Erscheinungen treten auf, wenn der kritische Punkt  $\pi$  auf dem linken Zweige der Sättigungskurve liegt. Man kann also, wie bei der retrograden Kondensation, von einer retrograden Entmischung *erster* und *zweiter Art* sprechen: im ersten Fall erscheint und verschwindet die neue Phase oben, im zweiten Fall — unten.

7. Bei der experimentellen Untersuchung dieser Erscheinungen bedient man sich zweckmäßiger einer anderen Methode, wobei man bei konstanter Zusammensetzung des Systemes seine *Temperatur* stetig ändert.

Auch diese Verhältnisse lassen sich an der Hand der Kurve Fig. 5 leicht übersehen.

Eine Überschreitung der Sättigungskurve äußert sich dabei bekanntlich im Auftreten einer Inhomogenität beim Abkühlen, bez. im Verschwinden der Inhomogenität beim Erwärmen.

Aus der Kurve 5 geht zunächst hervor, daß die kritische Mischungstemperatur *nicht* die höchste Temperatur ist, bei der Inhomogenität der flüssigen Phasen auftreten kann. Auch



oberhalb der kritischen Temperatur müssen Entmischungserscheinungen auftreten können, was auch von Schreinemakers festgestellt wurde.

Zweitens geben sich die retrograden Entmischungserscheinungen, die man in dem Intervall zwischen  $t_1$  und  $t_2$  zu erwarten hat, diesmal in ganz analoger Weise wie in binären Gemischen kund.

Man kann nämlich für jede Temperatur unterhalb  $t_2$  zwei Lösungen bilden, die sich bei derselben Temperatur entmischen.

Bei *normaler* Entmischung entsteht dabei in der einen Lösung die neue Phase oben, in der anderen Lösung — unten. Im Gebiet der *retrograden* Entmischung hingegen entsteht die neue Phase in *beiden* Lösungen entweder oben oder unten.

Um diese Betrachtungen, welche sich als Resultat einer gemeinschaftlichen Besprechung ergaben, zu prüfen, sollen nächstens einige Versuche ausgeführt werden.

8. Zum Schluß möchten wir auf einen Vorteil hinweisen, den eine phasentheoretische Betrachtung der kritischen Zustände bietet.

Es wird wohl kaum jemand im Ernst die Frage aufwerfen, ob ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol oberhalb ihrer kritischen Mischungstemperatur als eine Lösung von Schwefelkohlenstoff in Methylalkohol oder als eine Lösung von Methylalkohol in Schwefelkohlenstoff zu betrachten sei.

Ganz analog gestaltet sich aber vom Standpunkte der Phasentheorie die Frage, ob wir den Zustand einheitlicher Stoffe oberhalb ihrer kritischen Temperatur als den flüssigen oder den dampfförmigen betrachten sollen.

Und doch ist diese Frage der Stein des Anstoßes gewesen, den man früher an der klaren Theorie von Andrews genommen hat, und der auch heute noch nicht vollständig überwunden ist.

Riga, Physikal.-chem. Laboratorium des Polytechnikums,  
Dezember 1905.

(Eingegangen 21. Dezember 1905.)