

# Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische.

Ein Beitrag  
zur Theorie der konzentrierten Systeme.

Von

**Dr. R. Kremann,**

a. o. Prof. der phys. Chemie an der Universität Graz.

Mit 80 Textabbildungen.

---

**Sonderausgabe**

aus der

**Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.**

Herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

Band XXIII.



STUTT GART.  
VERLAG VON FERDINAND ENKE.  
1916.

# Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Die nächsten Hefte dieser Sammlung enthalten:

Prof. Dr. W. Palmaer: Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zellulose-Industrie.

G. Schuchardt-Berlin: Die technische Gewinnung von Stickstoff, Ammoniak und schwefelsaurem Ammon.

Bisher erschienen:

Band I—III je 12 Hefte à M. I.—

Von Band IV—XVII je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

**Erster Band. 1896.** 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysemethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefte in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

**Zweiter Band. 1897.** 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

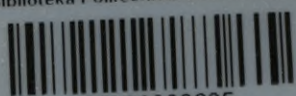
**Dritter Band. 1898.** 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goese. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

**Vierter Band. 1899.** 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

**Fünfter Band. 1900.** 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

**Sechster Band. 1901.** 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwendung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margose. — 5: Ueber anorganische Kolloide. Von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 6: Ueber die Eigenschaften der cyclischen Thioether. Von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 7: Die Reaktion von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 8: Ueber die Reaktion von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 9: Ueber die Reaktion von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 10: Ueber die Reaktion von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 11: Ueber die Reaktion von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. — 12: Ueber feste Körper. Von Prof. Dr. Alfred H. E. Schott. Mit 4 Abbildungen.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300635

Uebersetzung auf Seite 3 des Umschlags.)

# Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische.

Ein Beitrag  
zur Theorie der konzentrierten Systeme.

Von

**Dr. R. Kremann,**

a. o. Prof. der phys. Chemie an der Universität Graz.

Mit 80 Textabbildungen.

---

**Sonderausgabe**

aus der

**Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.**

Herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

Band XXIII.



STUTTGART.  
VERLAG VON FERDINAND ENKE.  
1916.

II/37



III 17575



Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart. •

Akc. Nr. 1923 51

Vorliegende Arbeit ist entstanden im Kriegsjahre 1915. Daß in dieser Zeit die wissenschaftliche Arbeit im Hinterlande ihren ungestörten Fortgang nehmen durfte, haben wir nur zu danken unseren herrlichen Armeen und ihren Führern.

In diesem Sinne widmet der Verfasser diese Schrift

**Sr. Exz. dem Herrn k. u. k. Generaloberst  
Franz Freiherrn Conrad von Hötendorf.**

Graz, Neujahr 1916.



# Inhalt.

	Seite
Vorwort . . . . .	1
I. Die Eigenschaftskurven . . . . .	3
1. Ausdrücke für die Konzentration . . . . .	3
2. Die Typen der Eigenschaftskurven . . . . .	5
3. Einfluß des Funktionswechsels der Konzentration . . . . .	6
4. Einfluß des Funktionswechsels der Eigenschaftswerte . . . . .	9
II. Die Konstitutionsmöglichkeiten bei binären Flüssigkeitsgemischen . . . . .	17
1. Allgemeines . . . . .	17
2. Der analytische und wahre Molbruch . . . . .	19
3. Dürfen wir aus Abweichung von der Mischungsregel immer auf Aenderung der Molzahl schließen? . . . . .	21
4. Die Aufgabe der Aufsuchung normaler Flüssigkeitsgemische . . . . .	23
III. Die Zustandsgleichungen . . . . .	25
1. Das Boylesche Grenzgesetz und die van der Waalssche Zustandsgleichung . . . . .	25
2. Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf binäre Flüssigkeitsgemische . . . . .	27
3. Der osmotische Druck . . . . .	29
4. Chemische Zustandsgleichungen . . . . .	33
IV. Die Mischungswärme binärer Systeme . . . . .	40
1. Allgemeine Ableitung der Formel für die Mischungswärme . . . . .	40
2. Der Mischungsvorgang bei idealen Gasen . . . . .	42
3. Diskussion der Formel für die Mischungswärme binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	44
4. Die Typen der Mischungswärmekurven . . . . .	48
5. Die Hydrate des Äthylalkohols . . . . .	56
6. Die Bosesche Interpolationsformel der Kurven der Mischungswärme . . . . .	58
7. Prüfung experimentellen Materials mittels der van Laarschen Formel . . . . .	61
8. Die Bedeutung der Kurven der Mischungswärme für die Konstitutionsforschung binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	70
9. Die spezifische Wärme binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	71
V. Die Dampfdrucke binärer Mischungen . . . . .	79
1. Allgemeines . . . . .	79
2. Freie Energie und thermodynamisches Potential . . . . .	81
3. Die Partialdruckgesetze von Planck und Nernst (Der Teilungssatz) . . . . .	82
4. Die Marguleschen Beziehungen zwischen den Partialdrucken . . . . .	86
5. Prüfung der Marguleschen Beziehungen an isothermen Dampfdruckkurven . . . . .	89

	Seite
6. Prüfung der Margules'schen Beziehungen an isopiesticen Dampfdruckkurven . . . . .	93
7. Graphische Zerlegung der Totaldruckkurven in die Partialdruckkurven nach Bose . . . . .	97
8. Versuche zur Deutung der verschiedenen Typen der Dampfdruckkurven . . . . .	102
9. Die strenge Theorie . . . . .	123
VI. Die Schmelzlinien in binären Flüssigkeitsgemischen . . . . .	142
1. Allgemeines . . . . .	142
2. Verlauf der Löslichkeitskurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten . . . . .	143
3. Bestimmung des Dissoziationsgrades einer homogen schmelzenden Verbindung . . . . .	148
VII. Die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	156
1. Allgemeine Eigenschaften des Volumens der Flüssigkeiten . . . . .	156
2. Volumverhältnisse bei Flüssigkeitsgemischen . . . . .	157
3. Deutung der Volumänderung durch chemische Reaktion . . . . .	158
4. Berechnung der Konzentration von Verbindungen auf Grund der Volumänderungen . . . . .	163
5. Die Volumänderungen bei normalem Verhalten normaler Flüssigkeiten . . . . .	166
6. Typen der $d_v$ , $x$ -Kurven und Anwendung der van Laarschen Formel . . . . .	173
7. Isochore Volumänderung . . . . .	178
VIII. Das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	182
1. Das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit . . . . .	182
2. Additive Beziehungen . . . . .	186
3. Das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	189
4. Chemische Deutung der Abweichungen des Brechungsvermögens binärer Flüssigkeitsgemische vom additiven Verhalten . . . . .	192
IX. Das Brechungsvermögen unendlich langer Wellen bei reinen Flüssigkeiten . . . . .	201
1. Die Dielektrizitätskonstante . . . . .	201
2. Additive Beziehung bei einfachen Stoffen . . . . .	204
3. Die Dielektrizitätskonstante binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	205
X. Magnetisches Drehungsvermögen . . . . .	214
XI. Viskosität und Fluidität . . . . .	216
1. Innere Reibung von Flüssigkeiten . . . . .	216
2. Additive Beziehungen der inneren Reibung bei Flüssigkeiten . . . . .	218
3. Innere Reibung binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	221
4. Chemische Deutung der isothermen Reibungskurven . . . . .	224
5. Andere Mischungsformeln . . . . .	238
6. Fluidität reiner Stoffe . . . . .	244
7. Fluidität binärer Flüssigkeitsgemische . . . . .	246
XII. Die Oberflächenspannung binärer Gemische . . . . .	251
1. Allgemeines . . . . .	251
2. Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie . . . . .	253



## Vorwort.

Gelegentlich eines vor einiger Zeit geführten Briefwechsels über die endliche Notwendigkeit einer zusammenfassenden Darstellung über die Eigenschaften binärer flüssiger Systeme und damit eines Beitrages zur Theorie der konzentrierten Lösungen hatte der Herr Herausgeber mir den ehrenvollen Antrag gemacht, selbst diese Arbeit für die Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge zu übernehmen. Mit Dank nahm ich diesen verlockenden Antrag an, da ich mich mit dem Studium der konzentrierten flüssigen Systeme mit einiger Vorliebe beschäftigt hatte. Wenn ich nun daran gehe, die in der Aufschrift angedeuteten Fragen zusammenfassend zu behandeln, so bin ich mir der Schwierigkeiten bewußt, die vor allem darin liegen, Einseitigkeiten zu vermeiden.

Wie bekannt und auch im folgenden ausgeführt werden soll, stehen sich in bezug über die Auffassung konzentrierter Lösungen zwei Richtungen gegenüber. Die eine überträgt die streng nur für verdünnte Lösungen gültigen Gesetze von vornherein auf konzentrierte Lösungen, also das ganze Mischungsgebiet, und erklärt alle Abweichungen von diesen Gesetzen durch neue Annahmen über die Konstitution der Lösungen, anstatt den Grund der Differenzen oder wenigstens einen Teil derselben in der unrichtigen Anwendung eines Grenzgesetzes zu sehen. Bei den Versuchen von strengen Voraussetzungen auszugehen, zunächst die Gesetze für binäre Mischungen beliebiger Konzentration abzuleiten und mit diesen strengen Gesetzen weiterhin zu operieren, ist aber, wie bei jeder anfänglichen Richtung, über das Ziel hinausgegangen worden, und oft wurden berechtigte Annahmen über Verbindungen in Lösungen von vornherein ver-

worfen. Dies war wieder der Grund, weshalb die strenge Theorie manchmal wenig Anklang fand. Wenn ich nun heute daran gehe, über konzentrierte Lösungen zu schreiben, so will ich, fußend auf der allgemeinen Erkenntnis, daß jede Theorie, wenigstens auf naturwissenschaftlichem Gebiet, auch wenn sie späterhin als unzutreffend erkannt wurde, etwas Wahres in sich birgt, weil ja irgendeine tatsächliche Erkenntnis ihr zugrunde liegen muß, versuchen, den Weg zu finden, auf dem beide Richtungen sich treffen könnten. Ich bin bei diesem Beginnen nicht so vermessen, zu glauben, damit die Wahrheit zu geben, sondern will nur versuchen ihr möglichst nahe zu kommen. Ich kann nur den guten Willen mitbringen, die Einseitigkeit zu vermeiden, wie ich ihn schon seit Jahren dadurch zum Ausdruck brachte, daß ich einerseits gewisse voraussetzungslose „Ausschreitungen der verdünnten Schule“ tadelte (Fortschr. der Chemie u. Physik Bd. I, S. 238, 239; 1909), als auch andererseits bereits 1906<sup>1)</sup> dem Wunsche Ausdruck gab, die Erklärungsweise der Abweichung vom idealen Gasgesetz durch Aeusserung chemischer Affinität in weiterem Maße zu berücksichtigen.

Ich bin mir der Schwierigkeit und zugleich der Undankbarkeit der Suche nach einem Mittelweg zweier Richtungen bewußt, weil der Schreiber, als beider Freund, beide sich nicht zu Freunden, sondern leicht zu Feinden macht.

Mögen mir also die Vertreter beider Richtungen es vergeben, wenn ich an Beider Ansichten mäkele. Es ist dies nur vom Wunsch beseelt, die scheinbaren Hindernisse, welche die oft mit ungerechtfertigter Schärfe geführten Polemiken aufgebaut haben, abzubauen und die Wege der beiden Richtungen, die auseinanderzugehen schienen, zusammenzuführen, auf daß die kommende Zeit beide Richtungen auf einem Wege zu gemeinsamer, friedlicher Arbeit finden möge. In thematischer Beziehung sei nur noch bemerkt, daß bei Behandlung der binären Flüssigkeiten von vornherein als Komponenten nur Nicht-elektrolyte ins Auge gefaßt werden sollen. Es scheint mir nämlich für richtiger, zum Studium konzentrierter Lösungen zuerst die einfachen Fälle heranzuziehen und allmählich zu komplizierteren überzugehen. Denn bei Verwendung von Elektrolyten als einer und Wasser als der zweiten Komponente macht sich als weiterer, komplizierender Faktor die elektrolytische Dissoziation bemerkbar.

Graz, im Jahre 1915.

Der Verfasser.

---

<sup>1)</sup> Vgl. die Besprechung des Buches von van Laar „Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential“ im Physik.-Chemischen Zentralblatt 3, 720.

## I. Die Eigenschaftskurven.

### 1. Ausdrücke für die Konzentration.

Wenn wir die Eigenschaften der Mischungen zweier Stoffe A und B betrachten, so ist zunächst das Mischungsverhältnis der beiden Stoffe zu kennzeichnen. Lösen wir in einer größeren Menge des Stoffes A etwas von Stoff B, so wird das Mischungsverhältnis oft durch die Konzentration des Stoffes B in Stoff A definiert. Wir definieren die Konzentration entweder durch die Anzahl der Gewichtseinheiten des Stoffes B in der Volumeinheit des reinen Lösungsmittels oder der Volumeinheit (1000 ccm) der Lösung. Als Gewichtseinheit wird entweder 1 g oder aber 1 Mol, d. i. das in Gramm ausgedrückte Molekulargewicht gewählt. An dieser Stelle soll aber sofort auf eine kleine Schwierigkeit aufmerksam gemacht werden. Das Molekulargewicht eines Stoffes ist abgeleitet aus seiner wirklichen oder hypothetischen Dampfdichte. Es bezieht sich also auf den Fall, daß der betreffende Stoff in gasförmigem Zustande vorliegt. Betrachten wir ihn aber in flüssigem Zustande, so kann er gegebenenfalls ein anderes Molekulargewicht haben. Wir können also von vornherein nichts über das Molekulargewicht eines Stoffes in flüssigem Zustande aussagen. (Näheres siehe S. 18.)

Die obige Definition des Mischungsverhältnisses zweier Stoffe ist aber, wie wir leicht sehen können, für den besonderen Fall zugeschnitten, daß die Menge des Stoffes B zu der des Stoffes A klein ist und führt zur Unterscheidung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff. Diese Unterscheidung ist aber, aus besonderen Bedürfnissen hervorgegangen, eine ganz willkürliche. Wenn wir alle möglichen Mischungsverhältnisse von A und B übersehen wollen, so stellen deren beide Grenzmöglichkeiten die beiden reinen Stoffe A und B dar. Wir müssen also für die Mischungsverhältnisse der beiden Stoffe eine solche Darstellungsart wählen, daß der willkürliche Unterschied von Lösungsmittel und gelöstem Stoff vollkommen verschwindet.

Zu diesem Zweck betrachten wir am vorteilhaftesten je die Gewichtseinheit der reinen Stoffe und der verschiedenen Mischungen; also immer 1 g oder 1 Mol der reinen Stoffe bzw. jeder Mischung.

Besteht beispielsweise eine Mischung aus  $a_1$  g des Stoffes A

vom Molekulargewicht  $M_1$  und  $a_2$  g des Stoffes B vom Molekulargewicht  $M_2$ , so ist die Konzentration des Stoffes A, bezogen auf 1 g Mischung, gegeben durch

$$\frac{a_1}{a_1 + a_2} = 1 - g \quad \dots \quad (1)$$

die des Stoffes B durch

$$\frac{a_2}{a_1 + a_2} = g \quad \dots \quad (1a)$$

Die Ausdrücke  $1 - g$  und  $g$  bezeichnen wir als die „Gewichtsbrüche“ der Stoffe A und B in der Mischung. Ihre Summe ist also stets gleich 1, und im Grenzfall wird für den reinen Stoff A  $1 - g = 1$ , der Gewichtsbruch des Stoffes B gleich Null, weil  $g = 0$  wird. Für den reinen Stoff B wird  $g = 1$ , also  $1 - g$  der Gewichtsbruch des Stoffes A = 0.

Drücken wir die Gewichtseinheit in Molen aus, so heißt dies, wir betrachten je ein Mol des Stoffes A und B bzw. solche Mengen der Mischungen, in denen die Gewichtsmengen der Komponenten im Verhältnis ihrer Molekulargewichte stehen und ihre gesamte Molekülzahl gleich Eins wird. Es ist also für den ersten Stoff A:

$$1 - x = \frac{\frac{a_1}{M_1}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} \quad \dots \quad (2)$$

für den zweiten Stoff B:

$$x = \frac{\frac{a_2}{M_2}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} \quad \dots \quad (2a)$$

Die Ausdrücke  $1 - x$  und  $x$  bezeichnen wir als die „Molbrüche“ der beiden Stoffe A und B. Um also die Konzentrationsverhältnisse sämtlicher möglicher Mischungsverhältnisse zweier Stoffe übersehen zu können, werden die Konzentrationsverhältnisse entweder in Gewichts- oder Molbrüchen auszudrücken sein.

Wir können nun die Eigenschaften sämtlicher Mischungen zweier Stoffe in Abhängigkeit von ihrer Konzentration übersehen, indem wir den Eigenschaftswert der Mischung als Funktion der Konzentration graphisch auftragen, und zwar die Eigenschaftswerte als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen. Wir erhalten dann Eigenschafts-

kurven verschiedener Typen, je nach der Funktion, die den Eigenschaftswert mit der Konzentration verbindet.

## 2. Die Typen der Eigenschaftskurven.

In Fig. 1 sind verschiedene mögliche Typen dargestellt, für die zur Bequemlichkeit allgemeine Bezeichnungen eingeführt werden sollen, wie sie in der Literatur üblich sind. Im einfachsten Falle ist die zu betrachtende Eigenschaft eine lineare Funktion der Konzentration, d. h. der geometrische Ort der Eigenschaftswerte der Mischungen ist eine die Eigenschaftswerte der beiden Komponenten verbindende Gerade (Typ I in Fig. 1).

In solchem Falle spricht man von einem additiven Verlauf der Eigenschaftswerte, und der Eigenschaftswert der einzelnen Mischungen läßt sich aus der einfachen Mischungsregel berechnen. Seien ganz allgemein  $E_1$  und  $E_2$  die Eigenschaftswerte der beiden reinen Stoffe,  $c_1$  und  $c_2$  deren Konzentrationen in der Mischung, so ist deren Eigenschaftswert  $E$  gegeben durch

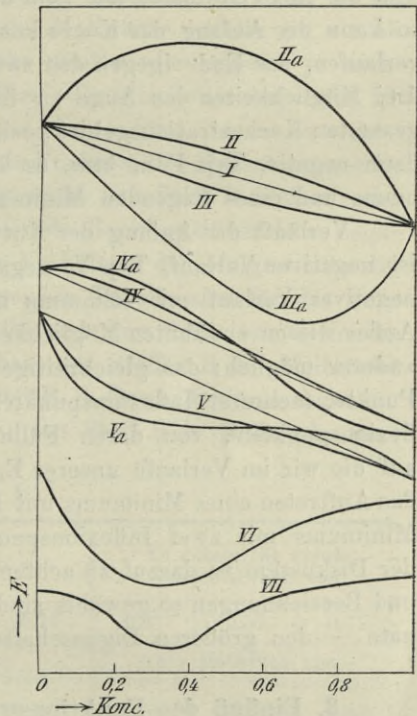
$$E = E_1 \cdot c_1 + E_2 \cdot c_2 \quad (3)$$

den allgemeinen Ausdruck der Mischungsregel.

Dies ist jedoch nur in den allerseltensten Fällen erfüllt. Meist weichen die Eigenschaftswerte von Mischungen mehr oder weniger von den nach der Mischungsregel berechneten ab.

Sind die Eigenschaftswerte der Mischungen im genannten Konzentrationsgebiet größer, als der Mischungsregel entspricht, so sprechen wir von positiven Eigenschaftskurven, Typ II (konkav gegen die Konzentrationsachse). Solche Kurven können, wie wir noch sehen werden, aus zwei Gründen ein Maximum aufweisen, Typ II<sub>a</sub>; einmal, wenn die Abweichungen von der Mischungsregel sehr groß sind, zum zweiten

Fig. 1.



aber, wenn bei perzentuell nicht großer Abweichung die Eigenschaftswerte der Komponenten nicht viel voneinander verschieden sind.

Sind die Eigenschaftswerte der Mischungen im genannten Konzentrationsgebiet kleiner, als der Mischungsregel entspricht, so sprechen wir von negativen Eigenschaftskurven, Typ III, bei denen es aus analogen Gründen, wie oben, gegebenenfalls zu dem Auftreten eines Minimums kommen kann, Typ IIIa.

Außer diesen Typen ist noch die Möglichkeit des Auftretens von Inflexionspunkten zu erwähnen. Zählen wir vom ersten Stoff aus, dem also die linke Ordinate, mit dem höheren Eigenschaftswert entspricht, so kann der Anfang der Kurve konkav gegen die Konzentrationsachse verlaufen, das Ende (gegen den zweiten Stoff) konvex. Es sind hierbei drei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: Die Kurve bleibt über dem gesamten Konzentrationsgebiet positiv, Typ IV, sie ist anfangs positiv, dann negativ, Typ IVa, bzw. es kommt zur Ausbildung eines Maximums und eines folgenden Minimums.

Verläuft der Anfang der Kurve konvex, das Ende konkav, dann ist negativer Verlauf, Typ V, negativ-positiver Verlauf, Typ Va, bzw. negativer Verlauf mit Minimum und folgendem Maximum denkbar. Außer diesen erwähnten Möglichkeiten sind natürlich noch eine Unzahl anderer möglich: das gleichzeitige Auftreten mehrerer ausgezeichneter Punkte, mehrerer Inflexionspunkte, ausgezeichneter Punkte neben Inflexionspunkten, von deren Fülle ich nur noch zwei herausgreife, auf die wir im Verlaufe unserer Erörterungen zurückkommen werden, das Auftreten eines Minimums mit folgendem Inflexionspunkt und eines Minimums mit zwei Inflexionspunkten, Typ VI und Typ VII. Bei der Diskussion ist darauf zu achten, daß die graphischen Darstellungen und Bezeichnungen so gewählt sind, daß der erste Stoff — linke Ordinate — den größeren Eigenschaftswert hat.

### 3. Einfluß des Funktionswechsels der Konzentration.

In bezug auf die Konzentrationsverhältnisse haben wir aber bei den verschiedenen Typen nur von Konzentration schlechtweg gesprochen. Es ist nun bei einer gegebenen Reihe von Eigenschaftswerten für den Verlauf der Eigenschaftskurve durchaus nicht einerlei, ob wir die Konzentration in Gewichts- oder Molbrüchen ausdrücken. Nehmen wir beispielsweise an, die Eigenschaftswerte der reinen Komponenten seien für Stoff A = 1,6, für Stoff B = 1,1. Die Molekulargewichte beider Stoffe seien je 100. Es werden dann Molekular- und Gewichtsbruch

identisch. Unter diesen Verhältnissen sei die ins Auge gefaßte Eigenschaft E additiv, d. h. es ist:

x, Molbruch von B =	E
Gewichtsbruch von B	
0,00 . . . . .	1,600
0,25 . . . . .	1,475
0,50 . . . . .	1,350
0,75 . . . . .	1,225
1,00 . . . . .	1,100

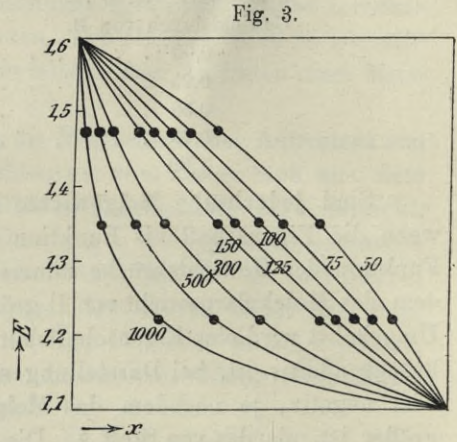
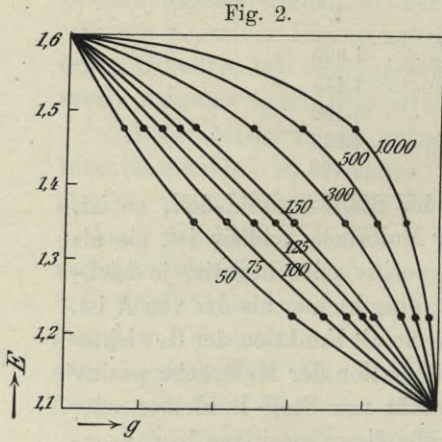
Sind jedoch die Molgewichte beider Stoffe verschieden, so ist, wenn die Eigenschaft als Funktion der Molbrüche additiv ist, sie als Funktion der Gewichtsbrüche nunmehr positiv oder negativ, je nachdem das Molekulargewicht von B größer oder kleiner als das von A ist. Umgekehrt wird eine Eigenschaftskurve, die als Funktion der Gewichtsbrüche additiv ist, bei Darstellung als Funktion der Molbrüche positiv oder negativ, je nachdem das Molgewicht von Stoff B kleiner oder größer ist, als das von Stoff A. Die Größe dieser positiven bzw. negativen Abweichungen hängt von dem Verhältnis der Molgewichte der beiden Komponenten ab. In der folgenden Tabelle sind für das konstante Molgewicht des Stoffes A = 100 und eine Reihe von kleineren und größeren Werten des Molgewichtes des Stoffes B die Molbrüche (je 0,05, 0,25, 0,50 und 0,75) von Stoff B in Gewichtsbrüche bzw. die Gewichtsbrüche (0,25, 0,50 und 0,75) von Stoff B in Molbrüche umgerechnet.

**Tabelle 1.**

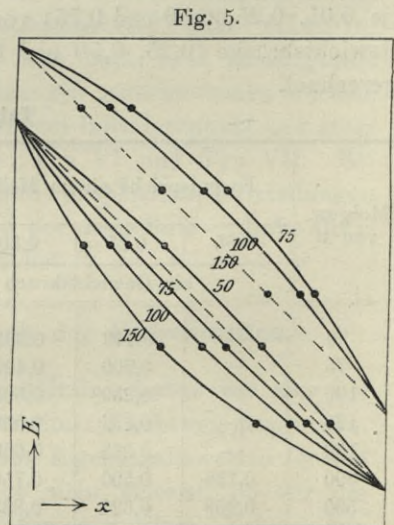
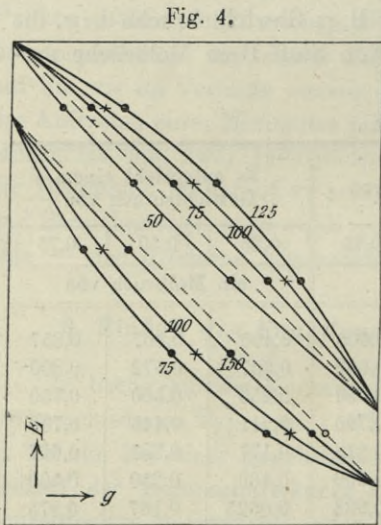
Molgew. von B	Es entspricht einem Molbruch von				Es entspricht einem Gewichtsbruch von		
	0,05	0,25	0,50	0,75	0,25	0,50	0,75
	ein Gewichtsbruch von				ein Molbruch von		
50	—	0,143	0,333	0,600	0,400	0,667	0,857
75	—	0,200	0,429	0,692	0,307	0,572	0,800
100	—	0,250	0,500	0,750	0,250	0,500	0,750
125	—	0,294	0,556	0,790	0,211	0,445	0,706
150	—	0,333	0,600	0,818	0,177	0,388	0,667
300	0,138	0,500	0,750	0,900	0,100	0,250	0,500
500	0,209	0,623	0,833	0,938	0,0625	0,167	0,375
1000	0,345	0,769	0,910	0,968	0,0325	0,077	0,231

Die Verschiebungen, die eine Eigenschaftskurve, die, auf Molbrüche bezogen, additiv ist, beim Umrechnen in die Gewichtsbrüche

erfährt, ist für die verschiedenen Verhältnisse der Molekulargewichte beider Komponenten in Fig. 2, die Verschiebungen, die eine in bezug



auf Gewichtsbrüche additive Eigenschaftskurve erfährt, in Fig. 3 für verschiedene Verhältnisse der Molekulargewichte der beiden Komponenten dargestellt. Die den einzelnen Kurven in Fig. 2 und 3



beigeschriebenen Zahlen bedeuten die Molgewichte von Stoff B, wenn das Molgewicht des Stoffes A konstant = 100 ist. Wir sehen, daß andererseits umgekehrt eine Eigenschaftskurve, die, bezogen auf Mol-



brüche, positiv oder negativ ist, bei der Umrechnung in Gewichtsbrüche additiv werden kann, wenn das Verhältnis des Molgewichtes ein entsprechendes ist.

In Fig. 4 ist dies dargestellt. Die gewählte, auf Molbrüche bezogene positive Kurve, mit 100 bezeichnet, wird bei Umrechnung in Gewichtsbrüche additiv, eine Gerade, wenn das Verhältnis der Molgewichte von A : B zwischen  $\frac{100}{75}$  und  $\frac{100}{50}$  liegt. Eine negative Kurve (100 Fig. 4 unterer Teil) wird additiv, wenn das Verhältnis der Molgewichte der Stoffe A und B zwischen  $\frac{100}{150}$  und  $\frac{100}{300}$  liegt.

Ebenso zeigt Fig. 5, daß eine in bezug auf Gewichtsbrüche positive Kurve (100 oberer Teil der Figur) additiv wird, im besonderen Falle bei einem Verhältnis der Molgewichte von A und B =  $\frac{100}{150}$  bei Darstellung in Molbrüchen, eine negative Kurve additiv, wenn das Verhältnis der Molgewichte von A und B zwischen  $\frac{100}{50}$  und  $\frac{100}{75}$  liegt.

#### 4. Einfluß des Funktionswechsels der Eigenschaftswerte.

Wir sehen, daß also der Typ des Kurvenverlaufes verschieden sein kann: I, II oder III, je nachdem wir die Konzentration in Gewichts- oder in Molbrüchen ausdrücken. Bemerkt soll werden, daß im Falle des Auftretens eines Maximums oder Minimums in einer Eigenschaftskurve bei Typ IIa oder IIIa durch Verschiedenheit der Wahl der Konzentrationsdarstellung keine Änderung des Charakters der Eigenschaftskurve eintritt. Liegt ein Maximum oder ein Minimum vor, so bleibt es erhalten, gleichgültig ob wir die Konzentration in Gewichts- oder in Molbrüchen ausdrücken. Hier tritt beim Uebergang von Gewichts- zu Molbrüchen und umgekehrt nur eine Verschiebung der Lage dieser ausgezeichneten Punkte ein.

Unter diesen Umständen erhebt sich nun die Frage: Sollen wir die Konzentration in Gewichtsbrüchen oder in Molbrüchen ausdrücken? Diese Frage läßt sich dahin beantworten, daß es von der Art der betrachteten Eigenschaft abzuhängen hat, ob wir die Eigenschaftskurve als Funktion der Gewichtsbrüche oder der Molbrüche zu betrachten haben. Wir können die Eigenschaften bekanntlich einteilen in solche, die mehr oder minder streng vom chemischen Verbindungszustand unabhängig sind und deren Zahlenwert in den Verbindungen

daher als Summe der den Bestandteilen zukommenden Zahlenwerte erscheint, und solche, welche für bestimmte Stoffgruppen (je ein Mol) unabhängig von deren chemischer Natur und unabhängig von der Anzahl der Elemente in diesem Komplex denselben Wert beibehalten.

Erstere Eigenschaften nennen wir nach Ostwald additive, letztere kolligative Eigenschaften. Die typischste additive Eigenschaft ist bekanntlich die Masse. Annähernd additiv sind zahlreiche andere Eigenschaften, deren Zahlenwerte, auf die Gewichts- oder Volumeinheit bezogen, als „spezifische Eigenschaften“ bezeichnet werden, z. B. die spezifische Wärme, die spezifische Brechung usw.

Zu den kolligativen Eigenschaften gehören vor allem der Dampfdruck und der osmotische Druck gelöster Stoffe, wie alle durch diese Größen bestimmten Eigenschaften.

Wir können nun sagen, daß bei Betrachtung der kolligativen Eigenschaften die Konzentration in Molbrüchen auszudrücken sein wird, während man sich bei Betrachtung additiver Eigenschaften oder im obigen Sinne spezifischer Eigenschaften auf Gewichtsbrüche zu beziehen haben wird. Dies würde nun insofern zu Unbequemlichkeiten führen, als man beim Vergleich verschiedener Eigenschaftskurven ein und desselben binären Systems die Mischungsverhältnisse einmal in Gewichts- und das andere Mal in Molbrüchen auszudrücken hätte.

Wenn wir eine spezifische Eigenschaft von Mischungen gleichfalls auf Molbrüche beziehen wollen, so werden wir im allgemeinen statt derselben die „molekularen Eigenschaften“ einführen. Man kommt zur molekularen Eigenschaft dadurch, daß man den Wert der spezifischen Eigenschaft mit dem Molgewicht multipliziert. Für binäre Mischungen wird man in solchen Fällen das mittlere Molgewicht ( $M_2 [1 - x] + M_2 x$ ) in Rechnung setzen. Ist beispielsweise eine spezifische Eigenschaft bezogen auf Gewichtsbrüche streng additiv, gilt also die Beziehung

$$E = (1 - g) E_1 + g E_2 \dots \dots \dots (4)$$

so ist naturgemäß auch die molekulare Eigenschaft additiv, d. h. es ist:

$$[M_1 (1 - x) + M_2 x] E = (1 - x) M_1 E_1 + x M_2 E_2 \dots \dots (5)$$

unabhängig von dem Verhältnis der Molekulargewichte der beiden Stoffe.

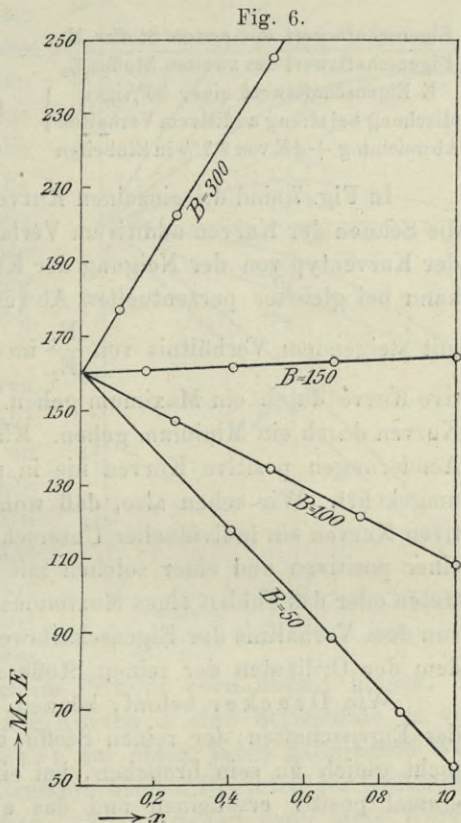
In folgender Tabelle sind die molekularen Eigenschaften einer binären Mischung berechnet unter der Annahme, daß die spezifischen Eigenschaften, bezogen auf Gewichtsbrüche, additiv sind für den Fall, daß das Verhältnis der Molgewichte der Stoffe B und A 0,5, 1, 1,5 und 3 beträgt.

Tabelle 2.

Gewichtsbruch von Stoff B	Molbruch von Stoff B, wenn das Molgew. von A = 100 und von B =				Spezifische Eigenschaft	Molekulare Eigenschaft, wenn das Molgew. von A = 100 und von B =			
	50	100	150	300		50	100	150	300
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,600	160,0	160,0	160,0	160
0,25	0,40	0,25	0,177	0,10	1,475	118,0	147,5	160,5	177
0,50	0,667	0,50	0,388	0,25	1,350	89,8	135,0	161,1	202,5
0,75	0,857	0,75	0,667	0,50	1,225	70,0	122,5	163,3	245
1,00	1,000	1,00	1,000	1,00	1,100	55,0	110,0	165,0	330

Wie man aus Fig. 6 sieht, bleibt bei binären Mischungen die spezifische Eigenschaft, bezogen auf Gewichtsbrüche, additiv beim Uebergang zur molekularen Eigenschaft, bezogen auf Molbrüche unabhängig vom Verhältnis der Molgewichte der beiden Komponenten. Ebenso wird der positive oder negative Charakter von spezifischen Eigenschaftskurven, bezogen auf Gewichtsbrüche, erhalten bleiben beim Uebergang zur molekularen Eigenschaft, bezogen auf Molbrüche.

Wir kommen daher zu folgendem Resultat: Es ist das Richtige, bei Betrachtung sämtlicher Eigenschaftskurven die Konzentration binärer Mischungen in Molbrüchen auszudrücken. Nur wird es notwendig, hierbei statt der spezifischen Eigenschaftswerte die molekularen Eigenschaftswerte einzuführen, worauf wir noch fallweise zurückkommen werden. Auch auf die Unsicherheit, die dadurch



entsteht, daß wir meist darauf angewiesen sind, das Mol durch das auf die Dampfdichte, also den gasförmigen Zustand bezogene Molgewicht auszudrücken, kommen wir weiter unten zurück.

Es soll jetzt nur noch auf den Umstand aufmerksam gemacht werden, daß der Kurvenverlauf einer Eigenschaft noch abhängen kann vom Verhältnis der Eigenschaftswerte der beiden Komponenten. Es gebührt Drucker<sup>1)</sup> das Verdienst, zuerst darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Wir wollen sehen, wie sich bei wechselndem Verhältnis des Eigenschaftswertes der reinen Komponenten ein positiver Kurventypus verschiebt, wenn wir annehmen, daß die prozentuelle Abweichung von der Mischungsregel für jede Mischung die gleiche sei. Es sei z. B.:

	1	2	3	4	5
Eigenschaftswert des ersten Stoffes $E_1$	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Eigenschaftswert des zweiten Stoffes $E_2$	1,1	1,4	1,6	1,8	2,10
E Eigenschaftswert einer 50%igen Mischung bei streng additivem Verhalten	1,35	1,5	1,6	1,7	1,85
Abweichung $+dE$ von 3,7% in Einheiten	0,05	0,0555	0,0592	0,63	0,685

In Fig. 7 sind die einzelnen Kurven schematisch gezeichnet, wobei die Sehnen der Kurven additivem Verlauf entsprechen. Wir sehen, daß der Kurventyp von der Neigung der Kurven stark abhängig ist, und es kann bei gleicher prozentueller Abweichung von der Mischungsregel mit steigendem Verhältnis von  $\frac{E_1}{E_2}$  in der Nähe von  $\frac{E_1}{E_2} = 1$  die positive Kurve durch ein Maximum gehen. Ganz analog würden negative Kurven durch ein Minimum gehen. Klar ist, daß natürlich bei solchen Änderungen positive Kurven nie in negative übergehen können und umgekehrt. Wir sehen also, daß wohl zwischen negativen und positiven Kurven ein individueller Unterschied besteht, nicht aber zwischen einer positiven und einer solchen mit einem Maximum, da das Auftreten oder das Fehlen eines Maximums in einer Eigenschaftskurve sehr von dem Verhältnis der Eigenschaftswerte oder, graphisch gesprochen, dem der Ordinaten der reinen Stoffe abhängt.

Wie Drucker betont, können, da die Temperaturkoeffizienten der Eigenschaften der reinen Stoffe bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich zu sein brauchen, bei einem System die Eigenschaften einmal positiv erscheinen und das andere Mal ein Maximum aufweisen lediglich durch die verschiedenen Verschiebungen der Eigen-

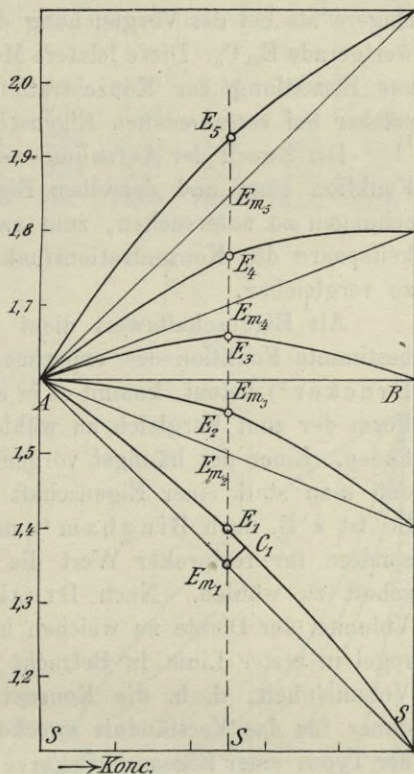
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 426, 1911.

schaften der reinen Komponenten mit der Temperatur, ohne daß man von vornherein auf eine Aenderung der spezifischen Eigenschaften des Gemenges einen Schluß ziehen darf.

Drucker schlägt daher vor, nicht, wie bisher fast immer gepflegt wird, die relativen Abweichungen  $SE_n - SE_{m_n}$ , oder auch nicht die absoluten Differenzen  $E_{m_n} - E_n$ , wie es z. B. Duprè<sup>1)</sup> tut, zur

quantitativen Vergleichung verschiedener Kurven heranzuziehen, sondern die Distanzen der vertikalen Abstände  $E_m C_n$  zu vergleichen. Dies scheint aber insofern bedenklich, als für ein und dieselbe Zusammensetzung Eigenschaftswerte verglichen werden, die eigentlich verschiedenen Mischungen angehören. Ich meine vorschlagen zu sollen, doch die Werte der Differenzen  $E_m - E_n$  zu vergleichen. In diesem Falle werden die Eigenschaftswerte einer und derselben Mischung betrachtet. Hingegen stimme ich gerne dem Vorschlag Druckers bei, die Werte der relativen Differenzen nicht auf die absoluten Werte der Ordinaten zu beziehen, sondern auf die Differenz  $SA - SB$ , da, wie oben ausgeführt, die zufällig absolute Höhe der Ordinaten den Gang der relativen Abweichung beider Eigenschaften verschieden beeinflussen kann. Es läuft dies im Prinzipie eben darauf hinaus, die gegebenenfalls schiefe Lage der Kurven in eine horizontale zu verwandeln. Dazu ist nach Drucker nur nötig, jeden gefundenen Wert um den seinem Abszissenwert entsprechenden Bruchteil der Ordinaten-differenz  $SA - SB_n$  zu erhöhen. Wir erhalten dann stets Kurven mit einem Maximum oder einem Minimum und kommen hierbei gra-

Fig. 7.



<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 144, 236, 1874.

phisch zu den Verhältnissen, wie wir sie z. B. bei der graphischen Darstellung der Mischungswärme von vornherein aus dem Experiment ableiten, wo der Eigenschaftswert der reinen Komponenten stets Null ist. Würden wir statt der Mischungswärmen die Wärmehalte auftragen, so bekämen wir naturgemäß im allgemeinen auch schiefe Kurven, da für die reinen Komponenten die Wärmehalte meist verschieden wären. Ich kann nicht einmal in diesem Verfahren Druckers, wie er selbst meint, eine gewisse Willkür sehen; jedenfalls eine geringere als bei der Vergleichung der Vertikalabstände auf die Mittelwertgerade  $E_m C_n$ . Diese letztere Methode scheint hingegen zweckmäßig zur Ermittlung der Konzentration der maximalen Abweichung als solcher bei verschiedenen Eigenschaften.

Der Zweck der Aufnahme von Eigenschaftskurven ist, einmal die Funktion einer und derselben Eigenschaft bei einer Reihe von Mischungen zu untersuchen, zum zweiten aber für bestimmte Flüssigkeitspaare die Konzentrationsfunktionen verschiedener Eigenschaften zu vergleichen.

Als Eigenschaftswert dient nun eine Zahl, die ihrerseits eine bestimmte Funktion des experimentell gemessenen Wertes ist. Wie Drucker<sup>1)</sup> betont, kommt es in erster Linie darauf an, die geeignete Form der zum Vergleich zu wählenden Funktion der Eigenschaft zu finden. Einer der häufigst vorgenommenen Funktionswechsel ist der, daß man statt einer Eigenschaft ihren reziproken Wert heranzieht. So ist z. B. nach Bingham<sup>2)</sup> und Kassel<sup>3)</sup> nicht die Viskosität, sondern ihr reziproker Wert die Fluidität als vergleichbare Eigenschaft zu wählen. Nach Drucker<sup>1)</sup> dürfte auch das spezifische Volumen der Dichte zu weichen haben, denn was für die Mischungsregel in erster Linie in Betracht komme, sei die Anzahl Mole pro Volumeneinheit, d. h. die Konzentration oder die Dichte. Es wird daher für das Verständnis zweckdienlich sein, zu erörtern, wie sich der Typus einer Eigenschaftskurve ändert, wenn wir statt des Eigenschaftswertes dessen reziproken Wert wählen.

Betrachten wir also eine Eigenschaft, die in bezug auf Molbrüche einmal additiv (Kurve 1), dann positiv (Kurve 2), stark positiv (Kurve 3), negativ (Kurve 4), stark negativ (Kurve 5) ist, wie in Fig. 8 dargestellt wird.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 424 ff.; 1911.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 1 und 238; 1909.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 367; 1911.

Folgende Tabelle gibt die Umrechnung in die reziproken Werte dieser Eigenschaft.

Tabelle 3.

Molbruch von B	E bei additivem Verlauf	E bei positivem Verlauf	E bei stark positivem Verlauf	E bei negativem Verlauf	E bei stark negativem Verlauf	$\frac{1}{E}$ bei additivem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei positivem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei stark positivem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei negativem Verlauf von E	$\frac{1}{E}$ bei stark negativem Verlauf von E
0,00	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600	1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
0,25	0,475	0,505	0,590	0,430	0,210	2,10	1,98	1,70	2,33	4,95
0,50	0,350	0,400	0,560	0,300	0,141	2,86	2,50	1,78	3,33	7,10
0,75	0,225	0,265	0,480	0,200	0,110	4,45	3,77	2,16	5,00	8,75
1,00	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	10,0	10,00	10,00	10,00	10,00
Kurve	1	2	3	4	5	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$

Fig. 8.

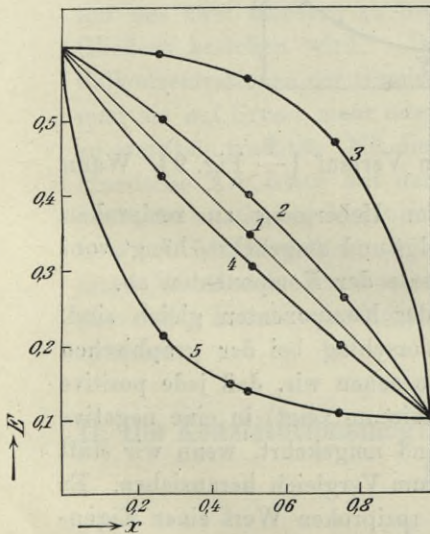
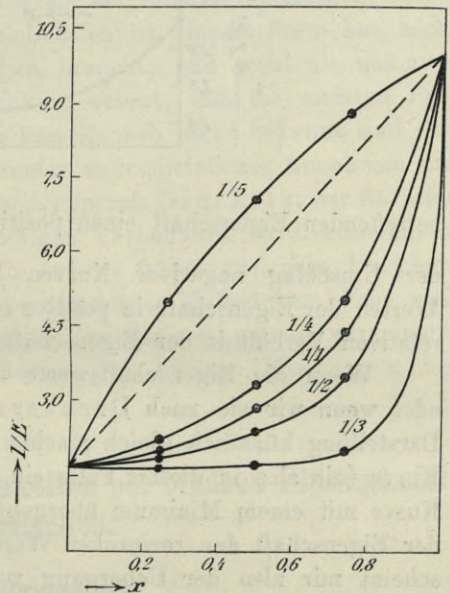


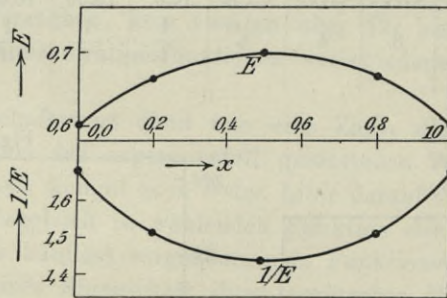
Fig. 9.



Vergleichen wir diese Eigenschaftskurven mit den Kurven, bei denen der reziproke Wert zugrunde gelegt ist (Fig. 9, Kurve  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,

$\frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}$ ). Wir sehen also, daß die additive Kurve 1 beim Uebergang zum reziproken Eigenschaftswert negativ geworden ist, d. h. eine negative Eigenschaftskurve ( $\frac{1}{1}$  Fig. 9) kann additiv (1 Fig. 8) werden, wenn man statt dieser Eigenschaft ihren reziproken Wert heranzieht. Hierzu ist natürlich ein ganz bestimmter Verlauf nötig; denn wir sehen, daß ebenso die negative (4 Fig. 8) und positive Kurve (2 u. 3 Fig. 8) beim Uebergang zu reziproken Eigenschaftswerten negativ werden ( $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{2}$  bzw.  $\frac{1}{3}$  in Fig. 9). Nur eine besonders stark negative Kurve (5 Fig. 8) zeigt beim Uebergang zum reziproken Wert der

Fig. 10.



betreffenden Eigenschaft einen positiven Verlauf ( $\frac{1}{5}$  Fig. 9). Wann der Umschlag negativer Kurven beim Uebergang zu reziproken Werten der Eigenschaft in positive erfolgt und umgekehrt, hängt vom relativen Verhältnis der Eigenschaftswerte der Komponenten ab.

Wenn die Eigenschaftswerte beider Komponenten gleich sind, oder wenn wir sie nach Druckers Vorschlag bei der graphischen Darstellung künstlich gleich machen, so sehen wir, daß jede positive Kurve (die also in diesem Falle ein Maximum zeigt) in eine negative Kurve mit einem Minimum übergeht und umgekehrt, wenn wir statt der Eigenschaft den reziproken Wert zum Vergleich heranziehen. Es scheint mir also der Uebergang zum reziproken Wert einer Eigenschaft meist zwecklos, weil man bei solcher Art des Vergleiches einfach das Spiegelbild der ursprünglichen Kurve erhält, wie Fig. 10 es zeigt.



Molbruch B	Kurve E	Kurve 1/E
0,00	0,600	1,667
0,20	0,665	1,505
0,50	0,700	1,428
0,80	0,665	1,505
1,00	0,600	1,667

Es wird gewiß zuweilen auch eine andere Funktion der definierten oder gemessenen Eigenschaft gewählt werden müssen. So handelt es sich z. B. um Entscheidung der Frage, ob die Landoldt-Gladstonesche oder die Lorentz-Lorenzsche Formel zum Vergleich der Refraktionsindizes heranzuziehen sein wird. Diese Punkte sind zu speziell, um sie alle zur allgemeinen Diskussion zu stellen, und wir kommen bei der Besprechung der einzelnen Eigenschaften noch darauf zurück. Die Präliminarfrage ist die, welche Funktion der molekularen Partialkonzentration proportional ist. „Dann wird,“ nach Drucker, „jede Mischungskurve nichts anderes als eine Mischungskurve der molekularen Partialkonzentrationen und demnach mit den entsprechend aufgestellten Mischungskurven anderer Eigenschaften übereinstimmen müssen. Es liegt in der Natur der Sache, daß der algebraische Ausdruck dieser Kurven bei binären Gemischen, selbst wenn er, was wohl am wahrscheinlichsten ist, lineare Form hat, nicht nur aus zwei Gliedern zu bestehen braucht, und wohl nie aus zwei Gliedern bestehen wird.“ Drucker betont, daß die molaren Partialkonzentrationen der Gemische zurzeit noch nicht bekannt sind und man sie auf Grund mehr oder minder wahrscheinlicher Annahmen erst zu ermitteln trachtet. Mit diesem Ausspruch Druckers, der für seine klassische Art, stets mit den nötigen Vorbehalten zu diskutieren, so charakteristisch ist, kommen wir auf die früher gestreifte Unsicherheit bei der Darstellung der Konzentration in Molbrüchen. Zum weiteren Verständnis der einschlägigen Verhältnisse, müssen wir einiges über die Konstitutionsmöglichkeiten der binären Mischungen besprechen.

## II. Die Konstitutionsmöglichkeiten bei binären Flüssigkeitsgemischen.

### 1. Allgemeines.

Bei der Angabe der Konzentration zweier Stoffe in Molbrüchen sind wir im allgemeinen auf die Kenntnis der Molekulargewichte an-

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. 2

gewiesen, wie sie sich aus den Dampfdichten, also im gasförmigen Zustand, oder auf Grund osmotischer Methoden aus dem Zustand in einer verdünnten Lösung ergeben.

Es ist nun in vielen Fällen das Molekulargewicht eines Stoffes im flüssigen Zustand das gleiche wie im dampfförmigen und im Zustand der verdünnten Lösung. In vielen anderen Fällen aber ist das Molekulargewicht eines Stoffes im flüssigen Zustand verschieden von dem, das er in dampfförmigem Zustand oder im Zustand der verdünnten Lösung zeigt. Häufig treten im flüssigen Zustand zwei oder mehr Moleküle zu komplexen Molekülen zusammen.

Wenn wir also die binären Mischungen zweier Nichtelektrolyte im flüssigen Zustand betrachten, so können wir in bezug auf die Einzelkomponenten zunächst folgende zwei Hauptfälle unterscheiden:

A. Die beiden Komponenten verhalten sich als solche normal, d. h. sie zeigen in der Lösung das Molekulargewicht, das sich aus der Dampfdichte ergibt; sie sind nicht assoziiert.

B. Eine oder beide Komponenten zeigen im flüssigen Zustand ein von dem in dampfförmigem Zustand verschiedenes Molekulargewicht.

Welcher der beiden Fälle vorliegt, läßt sich am bequemsten durch Anwendung des Eötvösschen Gesetzes prüfen. Dasselbe besagt, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung bei sich normal verhaltenden Stoffen den Wert 2,27, nach Ramsay und Shields 2,12 besitzt, d. h. es ist

$$\frac{d(\gamma v^{2/3})}{dt = 10^0} = K = 2,12 \text{ bzw. } 2,27,$$

wo  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $v$  das Molekularvolumen und  $t$  die Temperatur bedeuten; ist  $K < 2,12$ , so liegt Assoziation vor, deren Grad man aus der Abweichung vom Normalwert 2,12 leicht ermitteln kann. Zu den normalen Stoffen, bei denen also  $K = 2,12$  ist, gehören z. B. nach den bisherigen Literaturangaben verschiedene Kohlenwasserstoffe, Ester u. a.

Anomale, auf Assoziation deutende Werte von  $K$  liefern beispielsweise die Alkohole (1,0 bis 1,06), die organischen Säuren (0,8 bis 1,6) und Wasser (0,9 bis 1,2).

Betrachten wir die binären Mischungen zweier Flüssigkeiten, so können im Fall A

a) im gesamten Konzentrationsgebiet die beiden Komponenten sich im unveränderten Molekularzustand befinden. Ich will solche

Lösungen als „normale Lösungen“ bezeichnen. „Ideale Lösungen“ stellen einen besonderen Spezialfall der normalen Lösungen dar.

b) Es kann Assoziation jeder der Komponenten für sich oder

c) Assoziation von Molekülen beider Komponenten untereinander erfolgen.

In diesem letzteren Falle handelt es sich dann um Bildung von einer oder mehreren Verbindungen in stöchiometrischem Verhältnis, die wir gegebenenfalls, wenn ihre Konzentration nicht zu gering und ihre Löslichkeit in der Mischung nicht zu groß ist, im festen Zustand abscheiden können. Wir können deren Existenz dann aus den Maxima oder Umwandlungspunkten in den Schmelzdiagrammen nachweisen<sup>1)</sup>. Einerseits ist natürlich aus den oben angegebenen Gründen auch beim Fehlen solcher ausgezeichneten Punkte, welche die Existenz von Verbindungen im festen Zustand erweisen, die Existenz von Verbindungen im flüssigen Zustand möglich; andererseits kann eine bei der Schmelztemperatur sich im festen Zustand abscheidende Verbindung mit steigender Temperatur in der flüssigen Schmelze so weit zerfallen, daß ihre Konzentration bereits bei der Temperatur, bei der wir die Eigenschaften des Flüssigkeitsgemisches studieren, so klein geworden ist, daß ihre Anwesenheit auf die Eigenschaft des Gemisches von untergeordneter Bedeutung wird.

Im Falle B wird

a) im einfachsten Falle die Assoziation der einen bzw. beider Komponenten bei der Mischung nach dem Massenwirkungsgesetz abnehmen, also ein Zerfall der assoziierten Moleküle in einfache erfolgen;

b) kann aber auch eine weitergehende Assoziation der assoziierten Komponenten erfolgen bzw. eine Substitution von Polymolekülen der einzelnen Komponente in gemischte Polymoleküle nach Art des Falles A c.

## 2. Der analytische und wahre Molbruch.

Betrachten wir eine Mischung von  $n_1$  Molen des Stoffes A und  $n_2$  Molen des Stoffes B, so wird die Angabe der Molbrüche der Komponenten

$$1 - x = \frac{\frac{a_1}{M_1}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \dots \dots \dots (1)$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu diese Sammlung Bd. 14 über die Anwendung der therm. Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen 1909.

und

$$x = \frac{\frac{a_2}{M_2}}{\frac{a_1}{M_1} + \frac{a_2}{M_2}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \dots \dots \dots (1a)$$

nur in dem Falle zutreffen, wenn einmal die Komponenten normal sind und zweitens, wenn keine Komplexbildung eintritt.

Verbinden sich z. B.  $\alpha$  Moleküle beider Stoffe miteinander, so vermindert sich die Anzahl der Gesamtmoleküle, und es wird für den wahren Molbruch der beiden Komponenten

$$(1 - x - y) = \frac{n_1 - \alpha}{n_1 + n_2 - \alpha} \dots \dots \dots (2)$$

$$(x - y) = \frac{n_2 - \alpha}{n_1 + n_2 - \alpha} \dots \dots \dots (2a)$$

und für die gebildete äquimolekulare Verbindung

$$y = \frac{\alpha}{n_1 + n_2 - \alpha} \dots \dots \dots (2b)$$

wenn  $y$  die Molzahl der Verbindung, bezogen auf die Gesamtmolzahl der zur Mischung verwendeten Komponenten Eins, bedeutet.

In solchen Fällen — und ähnliches gilt für die Assoziation einer oder beider Komponenten — ist also der Molbruch einer Mischung, wie er aus den zur Mischung verwendeten Gewichtsmengen nach entsprechender Division durch das Molekulargewicht der Komponenten, welches aus dem Gaszustand erschlossen wird, verschieden von den Molbrüchen, wie sie der Wirklichkeit zukommen. Nach dem Vorschlag von Dolezalek <sup>1)</sup> sprechen wir im ersteren Falle vom „analytischen Molbruch“, im zweiten Falle vom „wahren Molbruch“. Die Aenderungen beim Uebergang der analytischen Molbrüche zu den wahren Molbrüchen lassen sich der Richtung nach dahin charakterisieren, daß bei Komplexbildung in den Mischungen die Gesamtmolzahl in Wirklichkeit kleiner ist, als es der analytische Molbruch angibt, bei Zerfall assoziierter Mole die Gesamtmolzahl größer ist, als es der analytische Molbruch angibt. Die wahren Molbrüche sind in den wenigsten Fällen bekannt, und hier liegt die wichtigste Aufgabe der Konstitutionsforschung binärer flüssiger Systeme.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 727; 1908 und 83, 45; 1913.

### 3. Dürfen wir aus Abweichung von der Mischungsregel immer auf Aenderung der Molzahl schließen?

Im allgemeinen hatte eine Zeitlang sich die Auffassung eingebürgert, in Fällen, in denen eine Eigenschaft oder eine bestimmte Funktion derselben in den Mischungen der Mischungsregel innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes gehorcht, anzunehmen, daß der Molekularzustand der beiden Stoffe ungeändert bleibt, während alle Abweichungen vom Mischungsgesetz Aenderungen des Molekularzustandes zur Last gelegt wurden. Eine Schlußfolgerung in dieser apodiktischen Form führt aber oft zu Widersprüchen und ist, wie bereits Washburn <sup>1)</sup> klargelegt hat, in weiterer Folge unhaltbar geworden. Es würde eine solche Annahme eben strenge Additivität bei normalem Verhalten der Komponenten voraussetzen. Ist aber eine Eigenschaft streng additiv, also frei von konstitutiven Einflüssen, dann ist nicht einzusehen, warum im Falle tatsächlicher Aenderung der Molekülzahl bei Darstellung der Eigenschaft als Funktion der analytischen Molbrüche eine Abweichung vom additiven Verhalten der Mischung eintreten sollte.

Nun ist aber bei Flüssigkeiten nur eine Eigenschaft, die Masse, additiv und alle anderen Eigenschaften, die wir als additiv zu bezeichnen gewöhnt sind, zeigen mehr oder minder Beeinträchtigung durch konstitutive Einflüsse. Wenn wir z. B. die Molrefraktion aus der Atomrefraktion berechnen wollen, so müssen wir Inkremente für die Bindungsart zuschlagen. Wäre die Eigenschaft streng additiv, so wären diese Inkremente Null, und wir müßten den gleichen Eigenschaftswert erhalten, ob in der Mischung die beiden Stoffe als Mischung zweier normaler Molekülarten oder in Form einer chemischen Verbindung, implicite assoziierter Komponenten, beständen. So weist Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie <sup>2)</sup> darauf hin, daß gewisse Eigenschaften auch bei unzweifelhaftem Auftreten chemischer Verbindungen einen additiven Charakter bewahren. Während also kolligative Eigenschaften naturgemäß nach ihrer Definition auf Aenderungen der Molekülzahl ansprechen müssen, können wir in bezug auf additive Eigenschaften sagen, daß einerseits solche sich nur dann zu Schlüssen über die Aenderungen des Molekularzustandes der Komponenten verwenden lassen werden, wenn sie in einem über die Fehler-

---

<sup>1)</sup> Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 5, 493.

<sup>2)</sup> Seite 103.

grenze hinausgehenden Betrage von konstitutiven Einflüssen abhängen. Andererseits ist es durchaus nicht wahrscheinlich, daß selbst bei normalem Verhalten der Komponenten eine jede Eigenschaft streng additiv ist oder sich in einer solchen Funktion wird darstellen lassen, daß sie dem einfachen Mischungsgesetz gehorcht.

Abgesehen von solchen Eigenschaften, die gegenseitig sind, z. B. die innere Reibung, wie Dolezalek und Schulze<sup>1)</sup> ausführen, und bei denen aus diesem Grunde ein linearer Ansatz nicht genügen kann, wie er der gewöhnlichen Mischungsregel entspricht, werden wir bei normalem Verhalten der Komponenten immer mit der gegenseitigen Molekularattraktion zu rechnen haben. Ihr Einfluß wird sich naturgemäß bei den verschiedenen Eigenschaften in verschiedenem Maße bemerkbar machen. Wir dürfen schlechtweg von additivem Verhalten sprechen, wenn in Fällen normalen Verhaltens der Komponenten in der Mischung das einfache Mischungsgesetz innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes gilt. Abweichungen vom additiven Verhalten können bei normal sich verhaltenden Komponenten also einmal in der Wirkung reiner Attraktionskräfte bedingt, zum zweiten auf Aenderung der Molekülzahl, also eine chemische Einwirkung (Assoziation oder Zerfall assoziierter Komplexe), zurückzuführen sein, wobei notwendig ist, daß die betreffende Eigenschaft auf die einschlägige Art von Kräften anspricht, was nach oben Gesagtem nicht immer der Fall zu sein braucht. In ganz ähnlichem Sinne äußert sich Nernst l. c.: „Es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, daß die Abweichung, welche man vom einfachen additiven Verhalten der Flüssigkeiten findet, einst von großer Bedeutung für die Frage sein werde, welche Kräfte bei der Vermischung zweier Flüssigkeiten auftreten und welcher Art die hierbei stattfindende gegenseitige Einwirkung ist. Daß häufig chemische Einwirkung, also Bildung neuer Mole oder Spaltung der vorhandenen auftritt, ist wohl außer Frage, ebenso, daß es sich hier um unvollständige Reaktionen handeln wird. Allein, es ist bisher noch nicht gelungen, Sicheres darüber zu ermitteln. Vielleicht läßt sich so viel behaupten, daß in Fällen, wo die Eigenschaften des Gemisches sich bedeutend vom Mittelwert entfernen, eine chemische Einwirkung wahrscheinlich ist und daß bei solchen Gemischen ein gewisser Parallelismus der Abweichungen, welche verschiedene Eigenschaften erfahren, zu konstatieren sein wird.“

Es wird ebenso falsch sein, alle Abweichungen und in ihrem

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 74, 1913.

gesamten Betrage auf Rechnung chemischer Einwirkungen als umgekehrt, alle Abweichungen auf Rechnung der Molekularattraktion als solcher zu setzen. In treffender Weise hat Nernsts genialer Blick die Möglichkeit beider Wirkungsweisen nebeneinander gekennzeichnet. Unsere nächste Aufgabe wird es also sein, den Einfluß dieser beiden Kräftearten, von denen die eine die Molekülzahl nicht ändert, die andere, durch chemische Einwirkung bedingt, die Molekülzahl ändert, gesondert zu betrachten.

#### 4. Die Aufgabe der Aufsuchung normaler Flüssigkeitsgemische.

Es wird zweckmäßig sein, zunächst solche Paare aufzusuchen, von denen wir energetisch mit einiger Sicherheit nachweisen können, daß wir es mit Stoffen zu tun haben, bei denen jede chemische Einwirkung unter die Grenze des Nachweislichen fällt. Haben wir solche im Sinne obiger Definition normale Gemische aufgefunden, so werden wir mit solchen Gemischen die verschiedensten Eigenschaften zu untersuchen haben, die zur Konstitutionserforschung der binären Flüssigkeitsgemische Verwendung finden sollen, und sehen, ob die betreffende Eigenschaft bzw. deren geeignet erscheinende Funktion

a) innerhalb der Fehlergrenze der Mischungsregel gehorcht und, wenn nicht,

b) von welcher Größenordnung die Abweichungen sind, die in diesem Falle also keinesfalls auf chemische Wechselwirkung im gebräuchlichen Sinne zurückzuführen sein werden.

Haben wir die typischen Eigenschaftskurven für solche normal sich verhaltende Stoffpaare festgelegt und kennen wir den Spielraum, innerhalb dessen bei einer Eigenschaftskurve bei normalem Verhalten der Komponenten infolge gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle in den konzentrierten Gemischen Abweichungen möglich sind, dann können wir die Eigenschaftskurven einmal für solche Fälle studieren, bei denen wir wissen, daß assoziierte Komplexe zerfallen, also beispielsweise Systeme aus einer nicht assoziierten und einer assoziierten Komponente, wo letztere mit sinkender Konzentration nach der Gleichung der Reaktionsisotherme zerfallen muß, zum zweiten in solchen Fällen, wo zwei normale Komponenten nachweislich eine Verbindung liefern, etwa wenn sich deren Existenz aus dem Schmelzdiagramm im festen Zustand einwandfrei ergibt. Naturgemäß werden wir hier Temperaturen zu wählen haben, die nicht weitab liegen von der Schmelztemperatur, um den Konzentrationsbetrag der gebildeten

Verbindung in der Flüssigkeit möglichst hoch zu halten, da ja mit steigender Temperatur, falls die Verbindung sich unter Wärmeentwicklung gebildet hat, was meist der Fall ist, thermischer Zerfall der Verbindung eintritt.

Nunmehr haben wir zu untersuchen, ob die Abweichung von einzelnen Eigenschaftskurven gleichsinnig ist — einmal in allen Fällen, in denen wir Zerfall assoziierter Mole annehmen dürfen, das andere Mal in solchen Fällen, in denen sich eine Verbindung bildet. Jene Eigenschaften, bei denen die besprochene Aenderung der Molzahlen beim Mischungsvorgang starke Abweichung hervorruft, gegenüber dem Fall normalen Verhaltens der Komponenten, werden sich dann zur Konstitutionserforschung der Flüssigkeitgemische besonders gut eignen. Wir erhalten also für jede solche Eigenschaft drei typische Eigenschaftskurven:

- a) für den Fall normalen Verhaltens der Komponenten,
- b) für den Fall von Assoziation oder Bildung von Verbindungen,
- c) für den Fall des Zerfalls assoziierter Komplexe.

Ist für jede dieser Eigenschaften der Verlauf in jedem dieser drei Fälle festgelegt, so können wir dann mit einiger Sicherheit aus dem Verlauf irgend einer dieser Eigenschaftskurven bei einem beliebigen Flüssigkeitgemisch sagen, ob es sich normal verhält, Komplexbildung vorliegt oder Zerfall assoziierter Moleküle. Haben wir dies einmal qualitativ festgestellt, so können wir dann im weiteren mit einiger Berechtigung versuchen, unter Annahme eines Komplexes mit bestimmter Gleichgewichtskonstante und Zuteilung eines bestimmten Eigenschaftswertes des betreffenden Komplexes, der meist von dem der reinen Komponenten und dem aus der Mischungsregel berechneten verschieden sein wird, die wahren Molenbrüche zu ermitteln. Die ersten dankenswerten Versuche hierüber liegen seitens Dolezalek und Schulze<sup>1)</sup> vor, die zum Teil den tatsächlichen Verhältnissen mit großer Schärfe Rechnung tragen dürften, zum Teil aber leider infolge Nichtberücksichtigung der reinen Beeinflussung der Molekülarten mit einem Fehler belastet sind. Wir kommen im besonderen auf diese Fälle zurück.

Wir sehen also, daß unsere Aufgabe zunächst darauf hinausläuft, Kriterien für normales Verhalten in den Komponenten der Mischungen zu finden. Es ist klar, daß wir eine solche Frage nur energetisch lösen können.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 45; 1913.



Es ist eine vielfach verbreitete Ansicht auch seitens hervorragender Forscher, daß der Mischungsvorgang normaler Komponenten, wenn keine Aenderung des molekularen Zustandes derselben eintritt, von keinerlei Energieänderung begleitet sein wird, daß also Mischungswärme und Volumänderung Null sein müssen. Es ist wohl richtig, daß wir in vielen solchen Fällen auf normales Verhalten der Komponenten schließen dürfen; allein dies ist nur ein besonderer Fall bei normalem Verhalten der Komponenten, den wir als „ideales“ Verhalten der Komponenten bezeichnen wollen. Es muß nämlich bei normalem Verhalten normaler Komponenten durchaus nicht die Energieänderung beim Mischungsvorgang Null sein, sondern es ist in der Regel der Mischungsvorgang von einer bestimmten, wenn auch meist verhältnismäßig geringen Wärmeabsorption und Volumkontraktion begleitet, welche sich aus den Zustandsgleichungen der beiden Flüssigkeiten unter gewissen vereinfachenden Annahmen berechnen lassen. Die Voraussetzung, die zu obigem beanstandeten Schluß führte, war die Uebertragung der Zustandsgleichung für ideale Gase auf Flüssigkeiten. Die Unstatthaftigkeit einer solchen Uebertragung liegt auf der Hand, und es fragt sich nur, wie groß der Fehler ist, der hier gemacht wurde. Wir wollen daher im folgenden Abschnitt die Zustandsgleichungen erörtern und einige zum Verständnis notwendige Dinge dem Leser ins Gedächtnis zurückrufen.

### III. Die Zustandsgleichungen.

#### 1. Das Boylesche Grenzgesetz und die van der Waalssche Zustandsgleichung.

Bekanntlich gilt als Näherungsgesetz für viele Gase bei mittleren Drucken und mittleren Volumina die zuerst von Boyle aufgestellte Beziehung zwischen beiden Größen

$$pv = RT \dots \dots \dots (1)$$

wo, wenn wir uns auf je ein Mol der verschiedenen Gase beziehen,  $p$  in Atmosphären und  $v$  in Litern angeben,  $R$  eine in Literatmosphären ausgedrückte Konstante von rund 0,082 Literatmosphären bedeutet.

Es kann nicht genug betont werden, daß es sich um ein Grenz- oder Näherungsgesetz eines allgemeinen Gesetzes handelt, auf dessen Existenz die Abweichungen von diesem Gesetz hindeuten, die wir bei den Gasen bei hohen und niedrigen Drucken beobachten.

Ein solches allgemeines Gesetz wird einmal neben dem äußeren Druck den durch Molekularattraktion hervorgerufenen entgegengesetzten inneren Druck und neben dem Gesamtvolumen den von den Molekülen eingenommenen Raum bzw. richtiger eine geeignete Funktion desselben zu berücksichtigen haben.

Die erste Zustandsgleichung, die den beiden genannten Faktoren Rechnung trägt, war die von van der Waals aufgestellte Gleichung der Form:

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

wo  $a$  eine der Molattraktion des Gases rechnungstragende Konstante,  $b$  eine dem wahren Molekularvolumen proportionale Konstante bedeuten. Der Ausdruck  $\frac{a}{v^2}$  hat die Bedeutung eines Druckes, des Molekulardruckes, der dem äußeren Druck entgegenwirkt und auch als Innen- oder Binnendruck bezeichnet wird.

Man kann nicht behaupten, daß die van der Waalssche Zustandsgleichung der wahre Ausdruck jenes obenerwähnten allgemeinen, strengen Gesetzes ist. Auch sie zeigt Abweichungen, die aber der Größenordnung nach erheblich kleiner sind als die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz, zumal vor allem das Gültigkeitsbereich dieser Zustandsgleichung ein enorm viel größeres ist. Sie behält ihre Gültigkeit auch beim Uebergang zu sehr kleinen Volumina, so daß wir sie auch mit Erfolg auf Flüssigkeiten übertragen können. Hier, wo der äußere Druck  $p$  gegen den inneren Druck relativ klein ist, können wir dann schreiben:

$$\frac{a}{v^2} \cdot (v - b) = RT \dots \dots \dots (2a)$$

Es steht die van der Waalssche Zustandsgleichung der hypothetischen idealen Zustandsgleichung erheblich näher, als das Boylesche Gesetz, das eben, wie oben charakterisiert, ein Grenzesetz im wahrsten Sinne des Wortes ist, gültig nur unter bestimmten Annahmen. Die Tatsache, daß auch die van der Waalssche Zustandsgleichung nicht exakt gilt, hat in der Suche nach der idealen Zustandsgleichung verschiedene Forscher veranlaßt, immerhin auf den van der Waalsschen Auffassungen fußend, dessen Zustandsgleichung der Wirklichkeit immer besser und besser anzupassen. Im Prinzip lief dies darauf hinaus, neue Konstanten einzuführen. So lautet z. B. die Clausiussche Zustandsgleichung:

$$\left( p + \frac{c}{T(v+b)^2} \right) (v-b) = RT \dots \dots \dots (3)$$

Eine andere empirische Formel stammt von Thiesen:

$$pv = RT \left( 1 + \frac{\vartheta_2}{v} + \frac{\vartheta_3}{v^3} + \dots \right) \dots \dots \dots (4)$$

wo  $\vartheta_2, \vartheta_3$  temperaturvariable Koeffizienten sind, sowie die analog gebaute von Kamerlingh Onnes:

$$pv = RT + \frac{\vartheta_1}{v} + \frac{\vartheta_2}{v^2} + \frac{\vartheta_3}{v^4} + \frac{\vartheta_4}{v^6} \dots \dots \dots (5)$$

Von der Fülle der neuen Zustandsgleichungen kann man sagen, daß die eine für diesen Bedingungskomplex von Druck, Volumen und Temperatur, die andere für jenen Bedingungskomplex von Druck, Volumen und Temperatur bessere Resultate ergibt als die van der Waalssche Gleichung, ohne daß allgemein ein erheblicher Fortschritt in der Uebereinstimmung mit dem Experiment erzielt worden wäre, der Größenordnung nach etwa wie beim Uebergang von der Boyleschen Zustandsgleichung zur van der Waalsschen. Wir können uns daher bei unseren weiteren Diskussionen ohne erheblichen Fehler auf die van der Waalssche Zustandsgleichung stützen, da ihre einfache und übersichtliche Form ein besonderer Vorteil ist. Ein Nachteil, den übrigens auch viele der übrigen Zustandsgleichungen in sich schließen, liegt darin, daß die Werte a und b als Konstanten angenommen werden, während sie in der Tat stark vom Volumen und der Temperatur abhängig sind. Diesen Fehler können wir jedoch leicht dadurch eliminieren, daß wir bei Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung bei bestimmtem Volumen und bestimmter Temperatur die zugehörigen Werte von a und b einsetzen und nicht etwa die aus den kritischen Daten berechneten.

Aus dem Gesagten geht klar hervor, daß wir von vornherein auf Flüssigkeiten niemals die Boylesche, sondern nur die van der Waalssche Zustandsgleichung anwenden dürfen. Bei Anwendung der ersteren machen wir entschieden einen groben Fehler, bei Anwendung der letzteren gewiß nur einen erheblich kleineren.

**2. Anwendung der van der Waalsschen Zustandsgleichung auf binäre Flüssigkeitsgemische.**

Nehmen wir für die reinen Stoffe die Gültigkeit der Beziehung (2)

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

an, so können wir auf eine ähnliche Beziehung für ein binäres Gemenge von unveränderlicher Zusammensetzung schließen; nur müssen die Konstanten  $a$  und  $b$ , deren erstere von der Anziehung, deren letztere von der Ausdehnung der Moleküle herrührt, durch andere ersetzt werden, welche nach den Eigenschaften der gemengten Stoffe und nach dem Verhältnis, in welchem sie gemengt werden, veränderlich sind. Beträgt der Molbruch des ersten Stoffes  $1 - x$  und der des zweiten Stoffes  $x$ , dann ergibt sich nach van der Waals<sup>1)</sup> für den Wert  $a$  des Gemisches

$$a = a_1(1-x)^2 + 2a_{1,2}x(1-x) + a_2x^2 \quad \dots \quad (6)$$

In dieser Form sind  $a_1$  und  $a_2$  die molekularen Anziehungskonstanten des ersten bzw. zweiten Stoffes von der Bedeutung, die sie für einfache Stoffe haben.  $a_{1,2}$  hat die Bedeutung der Konstanten der gegenseitigen Anziehung beider Stoffe. Für  $b$  von flüssigen Gemischen ist in analoger Weise nach H. Lorentz<sup>2)</sup> zu setzen:

$$b = b_1(1-x)^2 - b_{1,2}x(1-x) + b_2x^2 \quad \dots \quad (7)$$

Im allgemeinen dürfen wir den Beeinflussungsfaktor  $b_{1,2}$  vernachlässigen (klein gegen  $b_1$  und  $b_2$  annehmen) und für  $b$  schreiben:

$$b = b_1(1-x)^2 + b_2x^2 \quad \dots \quad (8)$$

Von den beiden Gleichungen für  $a$  und  $b$  werden wir in Zukunft noch weiteren Gebrauch machen. Es soll nur jetzt schon darauf verwiesen werden, daß wir beim Mischungsvorgang zweier Flüssigkeiten und auch von Gasen unter allen Umständen von vornherein den Einfluß der van der Waalsschen Konstanten  $a$  und  $b$  für die einzelnen Stoffe und die Komponenten und die gegenseitige Beeinflussung derselben nicht vernachlässigen dürfen. Dann wird sofort klar, daß in beiden Fällen der Mischungsvorgang von Energieänderungen begleitet sein muß. Dieselben werden einmal nur in ganz besonderen Fällen und unter bestimmten Voraussetzungen sich dem Nullwert nähern. Sie würden auch allgemein dann Null werden, wenn wir  $a$  und  $b$  gegen  $p$  und  $v$  vernachlässigen. Dies darf aber im Grenzfall bei Gasgemischen auch nur dann geschehen, wenn wir es mit sog. idealen Gasen zu tun haben, die dem Boyleschen Gesetz innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes gehorchen, was natürlich auch niemals streng erfüllt, sondern nur eine Näherungsannahme ist. Niemals aber dürfen wir dies unter allen Bedingungen bei Gasen tun, geschweige denn bei

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 133; 1890.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. 12, 134; 1881.

Flüssigkeiten; denn das würde ja darauf hinauslaufen, das Boylesche Gasgesetz unverändert auf Flüssigkeiten zu übertragen. Hiermit soll aber die Bedeutung des Boyleschen Gesetzes als Grenzgesetz nicht geschmälert werden. Abgesehen davon, daß auch heute, wo wir über ein allgemeines Gesetz verfügen, wir mit diesem Gesetz dann operieren werden, wenn wir solche Bedingungen haben, bei denen wir  $\frac{a}{v^2}$  gegen p und b gegen v vernachlässigen dürfen, war die Aufstellung des Boyle'schen Gesetzes vielleicht eine historische Notwendigkeit. Wenn es auch logischer wäre, von einem allgemeinen Gesetz ausgehend, ein Grenzgesetz abzuleiten, so ist es in der Regel für den menschlichen Geist leichter, die meist einfachen Grenzgesetze zu erfassen und in Erfahrung der Abweichung von denselben unter den verschiedensten Bedingungen sich allmählich dem strengeren allgemeinen Gesetz mühsam und langsam zu nähern. Ein klassisches Beispiel für diese Entwicklungsweise war die Auffindung der bemerkenswert einfachen Gleichung, die den osmotischen Druck in sehr verdünnten Lösungen mit der Temperatur und Konzentration verbindet und die eine Analogie mit dem Boyleschen Gasgesetz hat.

### 3. Der osmotische Druck.

Bezeichnen wir mit  $n_2$  die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes in  $n_1$  Molen des Lösungsmittels, mit V das Molekularvolumen des flüssigen reinen Lösungsmittels, so gilt für den osmotischen Druck  $\pi$  nach van't Hoff die Beziehung

$$\pi = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{RT}{V} \dots \dots \dots (9)$$

oder wenn wir Molbrüche einführen:

$$\pi = \frac{\frac{n_2}{n_1 + n_2}}{\frac{n_1}{n_1 + n_2}} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{x}{(1-x)} \frac{RT}{V} \dots \dots \dots (10)$$

Wir müssen uns vor der Auffassung hüten, in dieser Gleichung eine direkte Uebertragung des Boyleschen Gasgesetzes zu sehen, und zu denken, daß der osmotische Druck der Druck sei, der in einer isolierten Lösung infolge der lebhaften Bewegung der Moleküle des gelösten Stoffes besteht und etwa identisch sei mit dem Druck, den die Mole des gelösten Stoffes ausüben würden, wenn sie sich statt in gelöstem

Zustände im Gaszustande befänden. Hierauf haben genugsam van Laar<sup>1)</sup> und Washburn<sup>2)</sup> hingewiesen. Es hat sich eingebürgert, den osmotischen Druck deshalb, weil er bei verdünnten Lösungen in einem einfachen Verhältnis zur Konzentration der gelösten Substanz steht, auf letztere zu beziehen, was im weiteren hier und da zur oben erwähnten falschen bildlichen Darstellung geführt hat, die keineswegs von van't Hoff herrührt.

Denken wir uns beispielsweise eine Zuckerlösung getrennt von reinem Wasser durch eine nur für Wasser, aber nicht für gelöste Stoffe durchlässige, also semipermeable Membran. Beide stehen unter dem äußeren Druck  $P$ . Es wird nun das reine Wasser die Membran durchdringend die Zuckerlösung zu verdünnen trachten. Dies können wir dadurch verhindern, daß wir auf die Zuckerlösung einen Druck ausüben, der größer sein muß, als der auf dem reinen Wasser lastende Druck. Dieser Druck, den wir anwenden müssen, um dies eben zu erreichen, und der von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängig ist, wird gerade so groß sein müssen, als der äußere Druck  $p_1$ , dem wir das reine Lösungsmittel Wasser aussetzen müssen, damit sein Dampfdruck so groß wird, wie der Partialdruck des Lösungsmittels (Wasser) in der Lösung. Diesen Ueberdruck, der im oben besprochenen Versuch notwendig ist, um das reine Wasser gerade am Uebertritt in die Lösung zu verhindern, also  $P - p_1$ , bezeichnen wir als den osmotischen Druck  $\pi$ . Es ist klar, daß es sich hier um eine Eigenschaft handelt, die sich in verdünnten Lösungen auf den im Ueberschuß vorhandenen Stoff, also das Lösungsmittel, bezieht. Bereits Gibbs<sup>3)</sup> wies darauf hin, daß wir nicht in einem irgendwie wörtlichen Sinne annehmen dürfen, daß diese Druckdifferenz den Teil des Druckes im Lösungsmittel darstellt, der durch die Moleküle des gelösten Stoffes ausgeübt wird. Denn das würde den Gesamtdruck nach dem Gesetz von Boyle und Charles berechenbar machen<sup>4)</sup>.

Kehren wir nun zur van't Hoff'schen Gleichung zurück. Es ist seit langem anerkannt, daß diese Gleichung nur ein Grenzgesetz darstellt, das um so mehr gültig wird, je mehr sich die Konzentration der Lösung dem Werte Null nähert. Um die Beziehung für kon-

<sup>1)</sup> Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Viewegs Verlag, Braunschweig 1906.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 397 u. 549; 1910.

<sup>3)</sup> Nature **60**, 461; 1897.

<sup>4)</sup> Cf. Washburn, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 549; 1910.

zentriertere Systeme zu finden, haben verschiedene Forscher verschiedene Wege eingeschlagen. Hondius Boldingh<sup>1)</sup> und van Laar<sup>2)</sup> sowie Lewis<sup>3)</sup> haben sich zu ihrer Ableitung auf das Gibbssche thermodynamische Potential und verwandte Funktionen gestützt. Die Anwendung derselben bietet bei Lesern, deren Bildung und Neigung an den Gebrauch der Potentialfunktionen nicht gewöhnt sind, was wir heute noch immer leider von den Chemikern, für die ja vorliegendes Buch bestimmt sein soll, sagen müssen, leicht einige Schwierigkeit, und so will ich an dieser Stelle mich der vielleicht leichter faßlichen Darstellungsart von E. Washburn bedienen, dessen Verdienst es ist, der Allgemeinheit die Theorie ohne Anwendung des thermodynamischen Potentials, wie er sagt, „in osmotischer Sprache“ oder, wie er meint, richtiger in der „Sprache der kolligativen Eigenschaften“ mundgerecht gemacht zu haben.

Die Tatsache, daß in der van't Hoff'schen Gleichung sich der osmotische Druck nur der Grenze nähert, wenn sich die Konzentration der Lösung dem Wert Null nähert, drückt Washburn dadurch aus, daß er sie in Form einer Differentialgleichung schreibt:

$$d\pi = \frac{dx}{(1-x)} \frac{RT}{V} \dots \dots \dots (11)$$

und da

$$d(1-x) = -dx$$

ist, wird

$$d\pi = -\frac{RT}{V} \cdot \frac{d(1-x)}{(1-x)} = -\frac{RT}{V} d\ln(1-x) \dots \dots (12)$$

Es zeigt dies, daß bei der Anwendung auf verdünnte Lösungen der Umstand nicht erkannt wurde, daß wir mit wahren Differentialgleichungen gearbeitet haben. Um zu konzentrierten Lösungen überzugehen, haben wir nichts anderes zu tun, als die Gleichung zu integrieren, wodurch wir erhalten:

$$\pi = -\frac{RT}{V} \ln(1-x) \dots \dots \dots (13)$$

welche Gleichung von van Laar bereits früher abgeleitet worden war. Jedoch auch diese Gleichung genügt nicht ganz streng für den Uebergang zu konzentrierten Systemen. Einmal ändert sich das Molekular-

<sup>1)</sup> Diss. Amsterdam 1893, 5, 57.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 464.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 668—683.

volumen des Lösungsmittels mit dem osmotischen Druck, und es gilt die Beziehung:

$$V = V_0(1 - \beta\pi) \dots \dots \dots (14)$$

wo  $V_0$  das Molekularvolumen des reinen Lösungsmittels unter dem Normaldruck  $P$  und  $\beta$  sein Kompressibilitätskoeffizient ist. Setzt man die Werte für  $V$  in die obige Differentialgleichung ein, so erhält man in integrierter Form folgende Gleichung für den osmotischen Druck:

$$\left(\pi - \frac{1}{2}\beta\pi^2\right) = -\frac{RT}{V_0} \ln(1-x) \dots \dots \dots (15)$$

eine Beziehung, welche von Lewis<sup>1)</sup> abgeleitet wurde. Hingegen fehlt in dieser Formel ein zumindest ebenso wichtiges Glied, wie das sich auf den Kompressibilitätskoeffizienten beziehende, welches die gegenseitige Einwirkung der Komponenten der Lösung aufeinander ausdrückt. Unter gleichzeitiger Vernachlässigung des Kompressibilitätskoeffizienten hat Hondius Bolding<sup>2)</sup> die Gleichung:

$$\pi = \frac{-RT \ln(1-x) + ax}{V_0} \dots \dots \dots (16)$$

im folgenden Jahr van Laar<sup>3)</sup> die Gleichung:

$$\pi = \frac{-RT \ln(1-x) - \alpha x^2/(1+rx)^2}{V_0} \dots \dots \dots (17)$$

abgeleitet, wo  $ax$  bzw.  $-\alpha x^2/(1+rx)^2$  Korrektionsglieder sind, in denen  $a$  bzw.  $\alpha$  Größen darstellen, die nach der Molekulartheorie von van der Waals die gegenseitige Einwirkung der Komponenten eines Gemisches ausdrücken, und  $r = \frac{b_2}{b_1} - 1$  ist, wo  $b_1$  und  $b_2$  die van der Waalsschen Volumkonstanten von Lösungsmittel und gelöster Substanz bedeuten.

Wir werden mit dem Ausdruck  $-\frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2}$  noch oft zu operieren haben, und wegen seiner Bedeutung sei hier zunächst auf die einschlägige Stelle, Kap. IV, 3, Gleichung 25 und 29, verwiesen.

Der strenge Ausdruck, der gleichzeitig Molekularattraktion und Kompressibilität berücksichtigt, ist gegeben durch die allgemeine Gleichung:

<sup>1)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 668—683; 1908.

<sup>2)</sup> Diss. Amsterdam 1903, S. 57.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 629; 1908.



$$\pi + \frac{1}{2} \beta \pi^2 = - \frac{1}{V_0} \left[ RT \ln(1-x) + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} \right]^{1)} \quad (18)$$

aus der man durch Vernachlässigung von  $\beta$  zur van Laarschen Beziehung und durch Vernachlässigung von  $\alpha$  zur Lewisschen Beziehung gelangt. Wir haben es ebensowohl bei dem Boyleschen Gasgesetz wie bei der van't Hoff'schen Formel für den osmotischen Druck mit Grenzgleichungen zu tun, die sich aus allgemeineren Formeln ableiten lassen unter der Voraussetzung, daß unter gewissen Bedingungen gewisse Glieder vernachlässigt werden, im ersten Fall, wenn  $a$  und  $b$  gegen  $p$  und  $v$  klein sind, im zweiten Fall die Konzentration in ihrem Wert gegen Null konvergiert.

Hieraus geht hervor, daß alle anderen Erklärungsversuche, weshalb z. B. eine Lösung um so mehr von den Gleichungen sehr verdünnter Lösungen abweicht, je konzentrierter sie ist, etwa durch Annahme von der entsprechend großen Zahl von Additionsverbindungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff mit der geeigneten Zusammensetzung oder Einführung einer genügend großen Zahl neuer Konstanten, so lange bis das Experiment mit der Formel für verdünnte Lösungen stimmt, schlechterdings als Gewaltmaßregeln anzusehen sind. Treffend zieht Washburn<sup>2)</sup> den Vergleich, daß solche Versuche einigermaßen dem Versuch ähneln, zu erklären, weshalb der Sinus eines Winkels, der für genügend kleine Winkel dem Winkel gleich ist, von diesem immer um so mehr abweicht, je größer der Winkel wird. Ein Versuch, entsprechende Konstanten und neue Annahmen einzuführen, damit eine Formel aufgestellt werden könne, in der immer der Sinus eines Winkels dem Winkel gleich wird, würde nur belächelt werden.

Etwas anderes ist es jedoch, wenn wir Abweichungen von den allgemeinen strengen Gesetzen beobachten. Hier hat die chemische Theorie einzusetzen, hier erscheint der Schluß auf eine Aenderung der Molekülzahl erlaubt und damit die Erklärung dieser Abweichungen durch chemische Einwirkung der Komponenten, also Assoziation oder Dissoziation vorhandener Komplexe, berechtigt.

#### 4. Chemische Zustandsgleichungen.

Es fehlt natürlich nicht an Annahmen, welche, ohne die Grundlagen der van der Waals'schen Theorie zu verändern, allen Anomalien,

<sup>1)</sup> van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 629—632; 1908.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 543; 1910.

implizite der durch die van der Waals'sche Theorie gegebenen, durch Aenderung der chemischen Konstitution der Stoffe Rechnung tragen. Sie laufen durchwegs auf die Vorstellung der Polymerie (Assoziation z. B. hydroxyhaltiger Stoffe) hinaus. Diese Annahmen sind die Grundlagen der chemischen Lösungstheorien, die den Lösungsvorgang als solchen auf chemische Affinitätsäußerungen zurückführen, eine Ansicht, die auf Kopp, Guldberg und Waage<sup>1)</sup> zurückreicht, von vielen hervorragenden Forschern<sup>2)</sup> vertreten wurde und nach der die Lösungen demgemäß zum allergrößten Teil als lose Verbindungen von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aufzufassen sind. In neuerer Zeit hat Drucker<sup>3)</sup> diese Annahme weiter entwickelt. Er meint, daß man bei Gasen für grobe Anomalien, die schon bei kleinen Drucken auftreten (Essigsäure, Stickstoffperoxyd), chemische Veränderung (Polymerie) angenommen hat, für kleinere Abweichungen dagegen, wenn kein direkter Nachweis chemischer Veränderungen vorliegt, die Grenzgleichung  $p v = RT$  durch die van der Waals'sche Gleichung ersetzt habe. Bei Flüssigkeiten habe man ganz auf das Grenzgesetz verzichtet. Treten bei diesen wie etwa bei hydroxyhaltigen Stoffen Abweichungen auch von der van der Waals'schen Formel auf, so schreibe man ihnen außerdem abnorme Konstitution zu.

Drucker betont nun, daß es zulässig sei, eine beliebige, ganz allgemeine Zustandsgleichung aufzustellen und eine jede Abweichung von dieser durch chemische Abnormität zu erklären. Man muß zu diesem Zweck all das, was durch die Größen  $a$  und  $b$  der van der Waals'schen Gleichung ausgedrückt wird, als Erscheinungen chemischer Art auffassen. Von diesem Standpunkt ausgehend, würden also die Abweichungen vom Gasgrenzgesetz sich auf eine Ursache zurückführen lassen und nicht auf zwei, nämlich:

1. die gravitative Molekularattraktion, der die van der Waals'sche Gleichung gerecht wird,
2. die Assoziationserscheinungen.

In Anwendung zunächst auf Gase führt Drucker aus, daß stets das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz und das Daltonsche Summengesetz gelten würden. Unter gleichzeitiger Festhaltung von Avogadro's Prinzip wäre dann zu sagen: Wenn ein Stoff bei

<sup>1)</sup> Siehe Walden, Die Lösungstheorien und ihre geschichtliche Aufeinanderfolge. Diese Sammlung 15, 403.

<sup>2)</sup> Vgl. Mendelejeff, Grundl. d. Chem. S. 119—122, Leipzig 1892. A begg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 331—380.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 616—636; 1910.

gegebener Konstitution einen anderen Druck zeigt, als nach seiner chemischen Formel anzunehmen ist, ist er als ein Gemisch verschieden hoher Polymerer aufzufassen. Unter dieser Voraussetzung gilt die Beziehung:

$$p v = R T \Sigma n \quad . . . . . (19)$$

$\Sigma n$  ist eine Summe von Molzahlen und gegeben durch:

$$\Sigma n = n_1 + n_2 + \dots n_m \quad . . . . . (20)$$

Diese Formel gilt für ein Gemisch normaler Gase, die keiner gegenseitigen Einwirkung unterliegen. Tritt eine solche auf, besteht das Gemisch aus Polymeren und stellt sich das Gleichgewicht sofort ein, so gelten für die Konzentrationen der einzelnen Molgattungen:

$$\left. \begin{array}{l} c_2 = k_2 c_1^2 \\ c_3 = k_3 c_1^3 \\ \dots \\ c_m = k_m c_1^m \end{array} \right\} . . . . . (21)$$

und es wird:

$$\frac{p}{RT} = \Sigma c = c_1 + k_2 c_1^2 + k_3 c_1^3 + \dots k_m c_1^m \quad . . . (22)$$

Diese Formel steht in einer engen mathematischen Beziehung zu den S. 27 erwähnten Formeln 4 und 5 von Thiesen und Kamerlingh Onnes. Ein wesentlicher Unterschied liegt nur darin, daß die Koeffizienten  $k_2, k_3, \dots, k_m$  immer positiver Natur sein müssen.

Brechen wir beim vierten Glied ab, so geht die Beziehung 22 über in

$$c_1 = \Sigma c - k_2 (\Sigma c)^2 + (2k_2^2 - k_3) (\Sigma c)^3 + [5(k_2^3 + k_2 k_3) - k_4] (\Sigma c)^4 \quad (23)$$

Für Dämpfe von Methylalkohol läßt sich bei 120°  $\Sigma c$  ausdrücken durch:

$$\Sigma c = c_1 + 0,42 c_1^2 + 3,4 c_1^4$$

d. h. es liegt Di- und Tetramerie vor.

Bei höheren Drucken kommt man aber auch aus mit der Formel:

$$\Sigma c = c_1 + 2,0 c_1^3$$

die mit Trimerie rechnet.

Diese Beziehungen überträgt Drucker auch auf Flüssigkeiten.

Die Anwendung dieser Assoziationstheorie auf Flüssigkeiten wird gleichbedeutend mit der Annahme, daß eine Flüssigkeit ganz allgemein a priori nicht aus einfachen Molen besteht, sondern daß eine große Zahl verschiedener Komplexe in ihr enthalten sind. Unter Beibehaltung der

für Gase gemachten Grundannahmen ergibt sich, daß bei gleicher Temperatur die Gleichgewichtskoeffizienten  $k$  für Flüssigkeit und Dampf identisch sein müssen. Wenn nun die Flüssigkeit mit ihrem Dampf koexistiert, so müssen zwischen den Partialkonzentrationen  $c_1, c_2 \dots$  im Dampf und  $C_1, C_2 \dots$  in der Flüssigkeit Gleichgewichtsbeziehungen bestehen. Für die einzelnen Molgattungen nimmt Drucker nun Gültigkeit des Henryschen Gesetzes an und schreibt:

$$c_1 = \alpha_1 C_1 \quad c_2 = \alpha_2 C_2 \quad c_m = \alpha_m C_m$$

Verfasser leitet nun für die gegenseitige Beziehung zwischen den Werten von  $\alpha$  mit Hilfe der Beziehung 21 ab:

$$\alpha_1 = \sqrt{\alpha_2} = \sqrt[3]{\alpha_3} \dots \sqrt[m]{\alpha_m}$$

Es ergeben sich also aus einem  $\alpha$  alle Werte.

Die Summe  $\Sigma C$ , die der Flüssigkeit entspricht, dürfte nicht kleiner sein als  $\Sigma c$  des Dampfes. Die flüssige Masse kann nur zu einem sehr kleinen Teil aus den Monomeren bestehen, weil sie viel weniger kompressibel ist, als der Dampf. Es müssen also relativ hohe Konzentrationen hoher Komplexe in ihr bestehen, während beim Dampf das nicht der Fall ist. Sind aber die hohen  $\alpha$  kleiner als 1, so muß auch  $\alpha_1 < 1$  sein.

Drucker kommt demnach zum Schluß, daß eine Flüssigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen als eine verdünnte Lösung des monomeren Teiles in einer großen Masse komplexer Substanz aufzufassen ist. Hierbei darf aber nicht geschlossen werden, daß die Konzentration aller höheren Polymeren größer sein müßte als die der niedrigeren, denn die Masse eines hohen Komplexes kann zwar viel größer sein als die des monomeren Teiles, aber sein Molekulargewicht ist es auch. Mithin kann der Quotient beider, die Molzahl, kleiner sein als bei niedrigen Polymeren, also auch die molekulare Konzentration. Ein Beispiel erörtere dies:

Wäre z. B. im flüssigen Wasser ein Komplex  $1000 \text{ H}_2\text{O}$  vorhanden, so könnte seine Konzentration höchstens  $\frac{1000}{18000} = 0,055 \text{ Mol/Lit}$  betragen. Bestände das Wasser aber zu  $\frac{3}{4}$  aus diesem und zu  $\frac{1}{4}$  aus einem dekameren  $10 \text{ H}_2\text{O}$ , so würden die entsprechenden Konzentrationen  $\frac{750}{18000} = 0,042$  bzw.  $\frac{250}{180} = 1,4 \text{ Mol/Lit}$  betragen.

Es werden also mittlere Komplexe die höchsten Konzentrationen haben. Dies steht mit der Eötvös-Ramsay-Shieldschen Be-

ziehung in Widerspruch, nach welcher flüssige Stoffe im normalen Falle monomolekular, im Ausnahmefall di- oder trimolekular sein können. Verschiedene Ableitungen dieser Regel involvieren behufs Berechnung der Molekulargrößen die van der Waals'sche These, daß Flüssigkeiten als Dampf und als Flüssigkeit gleiche Molgröße haben. Drucker meint nun, daß man zur Konstanz der Eötvös'schen Koeffizienten kommen kann, wenn nur die Konzentrationsverhältnisse gleicher Komplexe in beiden Phasen sich mit der Temperatur in gleichem Maße ändern. Es braucht dann keine der beiden Phasen monomer zu sein, wie man es für gewöhnlich annimmt.

Was nun den Binnendruck anlangt, so treten in der Drucker'schen Zustandsgleichung an Stelle der mechanischen Attraktion des Binnendruckes die chemischen Affinitätskoeffizienten. Es sind dies eben zwei verschiedene Namen für ein und dieselbe Sache, und die Neigung, ein und dasselbe verschieden ausdrücken zu wollen, gehört in das Gebiet der philosophischen Spekulationen, die ja bekanntlich stark der Mode unterworfen sind, ein Gesichtspunkt, von dem aus wir naturgemäß sachlich nichts gegen die Drucker'schen Spekulationen einwenden können.

Wenn wir in den Attraktionskräften das Spiel chemischer Affinität sehen, so ist der Ersatz des Ausdruckes  $\frac{a}{v^2}$  durch chemische Affinitätskräfte erklärlich; weniger gut ist ein solch voller Ersatz von  $b$  denkbar, was auch Drucker zu fühlen scheint, indem er in seiner klassischen, stets für den nötigen Vorbehalt sorgenden Art die Einführung einer Volumkorrektur  $\varphi$  als nötig oder zweckmäßig in das Bereich der Möglichkeit setzt, wodurch seine Zustandsgleichung übergehen würde in:

$$p(v - \varphi) = RT \Sigma n.$$

Der Ersatz der Attraktionskräfte durch chemische Affinitätsäußerungen in weiterer Valenzbetätigung hat für den Chemiker unzweifelhaft etwas Bestechendes.

Betrachten wir das gegenseitige Verhalten zweier Stoffe, so ist es eine bekannte Tatsache, daß sich zwei Stoffe um so leichter und um so fester verbinden, je verschiedenartiger sie sind, sich dagegen um so besser lösen, je ähnlicher sie sind.

Wie Verfasser und R. Ehrlich<sup>1)</sup> ausführten, „müssen wir in binären Mischungen auch zweierlei Arten von Affinitätskräften an-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 28, 831; 1907.

nehmen; solche, die Bildung von Verbindung bewirken, und solche, die in ihrer Wirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff Grund des Lösungsvorganges als solchem sind“. Diese damals ausgesprochene Ansicht deckt sich mit der Annahme „homöopolarer und heteropolarer“ Verwandtschaftskräfte, eine Bezeichnung, wie sie von Abegg, dem Meister treffender Kennworte, inauguriert wurde.

Die Betätigung homöopolarer Verwandtschaftskräfte, die zwischen chemisch ähnlichen Stoffen in den Vordergrund tritt, dürfte unter relativ geringer Energieänderung vonstatten gehen, demgemäß wenig temperaturvariabel sein und, wenn überhaupt, zu sehr lose gebundenen Komplexen führen, so lose, daß eben die chemische Bindung in einer bloßen Molekularattraktion zur Geltung kommt, und daß bei diesen losen Verbindungen ein begrenztes stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten nicht zu erwarten sein wird.

Wir dürften es also im Grenzfall mit jenen Einflüssen zu tun haben, denen die van der Waalssche Zustandsgleichung gerecht wird, zumindest das Glied  $\frac{a}{v^2}$ , und die jene früher erwähnten geringeren Abweichungen additiver Eigenschaften bedingen.

Es wird also in chemischem Sinne eine allgemeine Zustandsgleichung von vornherein auf homöopolare Valenzbetätigung Rücksicht zu nehmen haben, was eben seitens van der Waals' intuitiv geschehen ist.

Die Betätigung heteropolarer Verwandtschaftskräfte, die um so stärker hervortreten und mit um so größeren Energieänderungen verbunden sein werden, je verschiedenartiger die beiden Stoffe sind, führt zu Verbindungen nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, und in solchen Fällen werden wir erst im eigentlichen Sinne des Wortes von Aenderung der Molzahl sprechen dürfen. Ich möchte Wert darauf legen zu betonen, daß sich neben der heteropolaren Valenz die homöopolare zu größeren oder geringeren Bruchteilen immer betätigen wird; nur sind die durch letztere bewirkten Energieänderungen im Verhältnis zu den durch erstere bewirkten klein und gegebenenfalls zu vernachlässigen. Das oben Gesagte bedeutet nur zwei Grenzfälle, und es ist bereits von E. Bruni<sup>1)</sup> hervorgehoben worden, daß zwischen beiden Arten der Affinität und chemischen Bindung wohl keine schroffe Trennung, sondern eine allmähliche Abstufung vorhanden sein wird, eine Abstufung, wie wir sie ja fast immer bei Klassifizierung von

---

<sup>1)</sup> „Feste Lösungen und Isomorphismus“, Leipzig 1908.

chemischen Systemen finden, beispielsweise bei der Einteilung in molekulardisperse und kolloidale Systeme.

Hier setzt nun Druckers Versuch der Aufstellung einer Zustandsgleichung ein, der im Hinblick auf das Vorhandensein von Abstufungen zwischen beiden besprochenen Grenzfällen keinen Unterschied macht zwischen heteropolarer und homöopolarer Valenz und jede Affinitätsäußerung unter einem Gesichtspunkt zusammenfaßt. Die Unvollkommenheit seiner Theorie scheint mir eben darin zu liegen, daß die Annahme des Boyle'schen Gesetzes als Grundgleichung willkürlich erscheint und nach oben Gesagtem nicht jede Affinitätsäußerung mit einer Aenderung der Molekülzahl verbunden sein muß, was ich für wesentlich erachte.

Wenn ich dies erwähne, so soll dies keineswegs geschehen, um etwa den Wert der in ihrer Art klassischen und mit dem nötigen Vorbehalt gemachten Darlegungen Druckers irgendwie herabzusetzen, sondern nur um zu erklären, warum ich im Hinblick auf die folgenden Darlegungen es für zweckmäßiger halte, zunächst statt der komplizierten Druckerschen Gleichung die van der Waals'sche Zustandsgleichung als Grundlage zur Prüfung unserer Kardinalfrage nach normalem Verhalten der Komponenten anzusehen und sie dahin zu beantworten, daß, wenn Flüssigkeitsgemische normaler Komponenten den Bedingungen der van der Waals'schen Zustandsgleichung genügen, anzunehmen ist, daß die Komponenten im Gemisch ihre Molgrößen nicht geändert haben, sich also normal verhalten. Daß infolge der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waals'schen Konstanten der Mischungsvorgang in diesem Falle im allgemeinen nicht ohne Energieänderung vonstatten gehen kann, wurde schon genugsam betont. Wenn in besonderen Fällen, wie wir sehen werden, dieselben nahezu Null werden, so haben wir es dann mit sog. idealen Lösungen zu tun, einem Spezialfall der normalen Lösungen. Wir werden uns daher zur Beantwortung unserer Kardinalfrage mit der Größe der Energieänderungen beim Mischungsvorgang zweier Stoffe in flüssigem Zustande zu beschäftigen haben, welche, da die Werte der äußeren Arbeitsleistungen, gegeben durch die Volumänderungen, verhältnismäßig klein sind und zunächst vernachlässigt werden sollen, in erster Linie aus dem Wert der Mischungswärme abgeleitet werden können.

## IV. Die Mischungswärme binärer Systeme.

### 1. Allgemeine Ableitung der Formel für die Mischungswärme<sup>1)</sup>.

Betrachten wir die Mischung von  $(1 - x)$  Molen des ersten Stoffes mit  $x$  Molen des zweiten Stoffes. Für beide sowie für die Mischung gelte die van der Waalssche Zustandsgleichung, dann ist die totale innere Energie der Komponenten vor der Mischung gegeben durch:

$$(1 - x)E_1 = (1 - x)(E_1)_0 + (1 - x)(k_1 + R)T - (1 - x)\frac{a_1}{b_1} \quad (1)$$

$$xE_2 = x(E_2)_0 + x(k_2 + R)T - x\frac{a_2}{b_2} \quad (2)$$

Für die innere Energie des Gemisches gilt:

$$E = E_0 + \{k + [x + (1 - x)]R\}T - \frac{a}{b} \quad (3)$$

Hierin ist:

$$E_0 = (1 - x)(E_1)_0 + x(E_2)_0 \quad (4)$$

und

$$k = (1 - x)k_1 + xk_2 \quad (5)$$

In all diesen Beziehungen bedeuten:

$a$  und  $b$  bzw.  $a_1$  und  $b_1$  bzw.  $a_2$  und  $b_2$  die van der Waalsschen Konstanten der Mischung bzw. der reinen Komponenten.

$E_0$  bzw.  $(E_1)_0$  bzw.  $(E_2)_0$  . . . . . die Energiekonstanten der Mischung bzw. der reinen Komponenten, welche die Bedeutung der Energie beim absoluten Nullpunkt haben.

$k$ ,  $k_1$  und  $k_2$  . . . . . die entsprechenden spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen bei unendlicher Verdünnung.

Die Energiedifferenz

$$dE = (1 - x)E_1 + xE_2 - E \quad (6)$$

<sup>1)</sup> In den Ausführungen ist im wesentlichen Bezug genommen auf die Darlegungen von van Laar, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 216; 1908 — **64**, 257; 1908 — **66**, 197; 1909 — **72**, 722; 1910 sowie „Sechs Vorträge über die thermodynam. Potentiale“, Viewegs Verlag, Braunschweig 1906.



setzt sich zusammen aus Wärme und äußerer Arbeit. Nach dem ersten Hauptsatz ist die Vermehrung der inneren Energie

$$dE = dQ - dA = dQ - p dv \quad \dots \quad (7)$$

die Differenz aus der dem System zugeführten Wärme — diese wollen wir positiv zählen — und der vom System geleisteten äußeren Arbeit. Letztere ist bei Flüssigkeiten überhaupt, im besonderen bei normalem Verhalten der Komponenten, nur klein. Die beobachteten Volumänderungen beim Mischen normaler Flüssigkeiten betragen pro Mol höchstens der Größe nach 1 ccm = 0,001 Liter, die geleistete Arbeit also 0,001 Liter-Atmosphären = 0,024 Kalorien, ein Betrag, der gegen die Größenordnung der Fehlergrenze in der Messung der molekularen Mischungswärme fast immer zu vernachlässigen sein wird. Wir dürfen diese Energiedifferenz daher ohne weiteres gleich setzen der Mischungswärme  $W$ , die sich aus den Gleichungen 1 bis 6 ergibt, zu:

$$W = -\frac{a}{b} + (1-x)\frac{a_1}{b_1} + x\frac{a_2}{b_2} \quad \dots \quad (8)$$

Aus diesem Ausdruck folgt, daß allgemein beim Mischungsvorgang eine endliche Mischungswärme auch bei normalem Verhalten der Komponenten in der Mischung vorliegen muß, wenn wir die van der Waalssche Zustandsgleichung auf die binären Mischungen anwenden. Es ergibt sich auch sofort, wenn wir statt der van der Waalsschen Zustandsgleichung einfach das Boyle-Gay-Lussacsche Grenzgesetz  $pv = RT$  für das gesamte Konzentrationsbereich anwenden würden, daß im Falle normalen Verhaltens  $W = 0$  würde, indem alle Werte  $a, b, a_1, b_1, a_2$  und  $b_2$  fälschlich Null wären.

So erklärt sich also der Trugschluß, daß normalem Verhalten der Komponenten die Mischungswärme Null zukommt. Andererseits aber erklärt es sich wieder, daß z. B. beim Mischen idealer Gase, wo das Boylesche Gesetz innerhalb der Fehlergrenze der Messung gilt, keine Aenderung der Gesamtenergie eintritt, was natürlich nicht mehr der Fall wäre unter Bedingungen, bei denen nicht mehr das Boylesche Grenzgesetz sondern die van der Waalssche Zustandsgleichung gilt. Gleichwohl ist aber der Mischungsvorgang zweier idealer Gase, da er mit Diffusion verbunden ist, ein irreversibler Vorgang und mit Entropiezunahme verbunden (Gibbsches Paradoxon, siehe S. 43 ff.).

## 2. Der Mischungsvorgang bei idealen Phasen.

Zum Verständnis müssen wir einiges über die Entropiefunktion einschalten. Schreiben wir den zweiten Hauptsatz

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots (9)$$

in der Form:

$$\frac{dQ}{T} + \Delta = \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots (10)$$

wo  $dQ$  die von außen kommende Wärmezufuhr und  $\Delta$  eine positive, konstante Zahl bedeutet, die sich auf den konstanten Anfangszustand bezieht und ihn charakterisiert, von dem aus wir unsere Systemänderungen betrachten, und setzen:

$$\frac{dQ}{T} + \Delta = dS \dots \dots \dots (11)$$

so hat  $S$  die Bedeutung der Entropie<sup>1)</sup>. Die Entropie ist eine Funktion, welche jeden Augenblick den inneren thermischen Zustand eines Körpers oder Körpersystems bestimmt. Sie kann außer durch die von außen zugeführte immer umkehrbar gedachte Wärme  $dQ$  auch durch innere (irreversible) Aenderungen, z. B. Aenderung in den Molekülzahlen der Komponenten eines Gemisches zufolge chemischer Reaktionen, durch Diffusion, Reibung, Strahlung usw. mit einer Menge  $\Delta$  erhöht werden.

Kombinieren wir Beziehung 11 mit dem ersten Hauptsatz, Gleichung 7, S. 41, so wird:

$$T dS = dE + p dV + T \Delta \dots \dots \dots (12)$$

<sup>1)</sup> Man kommt dazu aus der von Clausius bewiesenen Tatsache, daß der Ausdruck:  $\frac{dQ}{T}$  ein vollständiges Differential ist, d. h. das Integral  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  ist die Summe aller unendlich vielen geringen Zunahmen  $\frac{dQ}{T}$  von einem Anfangszustand A an bis zu einem Endzustand B, unabhängig vom Wege, auf dem man von A nach B gelangt. Deutet man nun dieses vollständige Differential durch  $dS$  an, so ist:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A$$

Die Zunahme dieser angeführten Funktion  $S$  ist bei gegebenem Anfangswert  $S_A$  gegeben durch ihren Endwert  $S_B$ .

Es treten also in der Entropiefunktion Volumen und innere Energie als unabhängige Variable auf. Wird  $E$  und  $V$  unverändert gehalten, d. h. ist  $dE$  und  $dV = 0$ , so wird

$$(dS)_{E, V} = \Delta \dots \dots \dots (13)$$

was ausdrückt, daß bei konstanter innerer Energie und konstantem Volumen die Entropie wohl erhöht, aber niemals erniedrigt werden kann.

Betrachten wir also den Mischungsvorgang von 1 Mol eines idealen Gases mit einem anderen.

Die totale Energie des ersten Gases  $E_1$  ist:

$$E_1 = k_1 T + (E_1)_0^1) \dots \dots \dots (14)$$

Für die Entropie  $S_1$  der ersten Komponente, einzeln betrachtet, gilt nach obigen Gleichungen 7 u. 11

$$dS_1 = \frac{dQ}{T} + \Delta = \frac{dE_1}{T} + p \frac{dv}{T} + \Delta \dots \dots (15)$$

und, weil wir ein ideales Gas voraussetzen,  $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$  ist

$$dS_1 = k_1 \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} + \Delta \dots \dots \dots (16)$$

durch Integration folgt:

$$S_1 = k_1 \ln T + R \ln v + (S_1)_0 \dots \dots \dots (17)$$

wo  $(S_1)_0$  die sog. Entropiekonstante des ersten Gases ist, in die die konstante Größe  $\Delta$  einbezogen erscheint.

Betrachten wir nun nach dem Mischungsvorgang das Volumen  $v$  eines Mols des Gemisches, in dem das erste Gas die Konzentration  $(1-x)$  besäße, so ist das Volumen dieser Stoffart  $\frac{v}{(1-x)}$ . Es gilt also für die Entropie  $S_1'$  der Mischung:

$$S_1' = k_1 \ln T + R \ln \frac{v}{(1-x)} + (S_1)_0 \dots \dots \dots (18)$$

$$S_1' = [k_1 \ln T + R \ln v + (S_1)_0] - R \ln(1-x) \dots \dots (19)$$

$$S_1' = S_1 - R \ln(1-x) \dots \dots \dots (20)$$

Nach Vermischung ist also die Entropie der betrachteten Komponente um die (positive) Größe  $-R \ln(1-x)$  vermehrt.

Vermischen wir z. B. 1 g Mol  $O_2$  mit 1 g Mol  $N_2$ , so ist nach

---

<sup>1)</sup> Wie oben ist  $(E_1)_0$  die sog. Energiekonstante, d. i. die Energie beim absoluten Nullpunkt, und  $k_1$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bei unendlicher Verdünnung.

der Mischung die Entropie jeder Komponente um einen Betrag  $-R \ln 0,5 = +R \ln 2$  vermehrt worden.

### 3. Diskussion der Formel für die Mischungswärme binärer Flüssigkeitsgemische.

Kehren wir nun zu unserem Ausdruck 8 für die Mischungswärme zweier Flüssigkeiten zurück, so haben wir zunächst die Frage nach dem Vorzeichen und weiter nach der Größe von  $W$  zu beantworten.

Setzen wir für  $a$  und  $b$  die auf S. 28 in Formel 6 u. 8 des Abschnittes III gegebenen Ausdrücke ein, so erhalten wir den Ausdruck:

$$W = \frac{(1-x)x}{b} b_1 b_2 \left( \frac{a_1}{b_1^2} - \frac{2a_{1 \cdot 2}}{b_1 b_2} + \frac{a_2}{b_2^2} \right) \dots \quad (21)$$

Bekanntlich hat Bertholdt die Beziehung

$$(a_{1 \cdot 2})^2 = a_1 \cdot a_2 \quad \text{oder} \quad a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 \cdot a_2} \dots \quad (22)$$

gegeben. Dagegen sind zahlreiche Bedenken geäußert worden<sup>1)</sup>; doch scheinen sie nur insofern berechtigt, als diese Hypothese allgemein für Gemenge beliebiger Stoffe als gültig angenommen wurden. Van der Waals<sup>2)</sup> selbst, ein anfänglicher Gegner derselben, meint, daß sehr viele Bedenken hinwegfallen, seit erkannt wurde, daß ein großer Teil der Komplikationen, welche Gemenge zeigen, der Anomalie der Komponenten zuzuschreiben sind, und hält es für wünschenswert, bei jeder Erscheinung die Möglichkeit, daß diese Beziehung erfüllt sein kann, ins Auge zu fassen. Ist diese Beziehung nicht erfüllt, so kann jedenfalls vorausgesetzt werden, daß  $a_{1 \cdot 2}$  größer oder kleiner ist als  $\sqrt{a_1 a_2}$ , also  $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2} \pm C$  wird.

Mit van Laar wollen wir nun annehmen, daß bei normalen Komponenten und normalem Verhalten  $\pm C$  gegen  $\sqrt{a_1 a_2}$  klein, also zu vernachlässigen ist, wir also schreiben dürfen  $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$ . Wenn nicht anders, so hat von vornherein diese Annahme als Definitionsgleichung für normales Verhalten normaler Komponenten eine Berechtigung: Wir werden aber sehen, daß diese Vorstellung in der Tat der Wahrheit nahe kommt, indem ihre Anwendung inner-

<sup>1)</sup> Kuenen, Verdampfung oder Verflüssigung S. 95.

<sup>2)</sup> „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustands“, II. 156. Barths Verlag, Leipzig 1900.

halb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Geben wir also mit van Laar für normales Verhalten normaler Komponenten die Gültigkeit der Berthelotschen Beziehung zu, so geht der Ausdruck für die Mischungswärme über in:

$$W = \frac{x(1-x)}{b} \cdot b_1 b_2 \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \dots (23)$$

oder:

$$W = \frac{x(1-x)}{b} \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1 b_2} \dots (24)$$

Setzen wir im Nenner den Ausdruck für  $b$  (Gleichung 8, Kapitel III) und multiplizieren denselben mit  $\frac{b_1^2}{b_1^2}$ , so erhalten wir

$$W = \frac{x(1-x)(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{\frac{[(1-x)b_1 + x b_2] b_2 b_1^3}{b_1 b_1}} \dots (25)$$

Setzen wir für den Beeinflussungsfaktor

$$\frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^3} = \alpha \dots (26)$$

in welcher Beziehung also der bereits S. 32 (Gleichung 17) erwähnte Beeinflussungsfaktor  $\alpha$  in der van Laarschen Beziehung für den osmotischen Druck definiert ist, und für

$$\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r \dots (27)$$

die gleichfalls bereits S. 32 erwähnte Beziehung, so daß  $\frac{b_2}{b_1} = 1 + r$  wird, so ist

$$W = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \alpha \dots (28)$$

Es fragt sich nun, welches Vorzeichen hat  $W$  bei normalem Verhalten der Komponenten. Der erst geschriebene Faktor des Ausdruckes ist stets positiv, das Vorzeichen von  $W$  bestimmt also das Vorzeichen von  $\alpha$ . Da in dem Ausdruck für  $\alpha$  (26)  $b_1$  stets positiv sein muß, der Zählerausdruck aber, da er das Quadrat einer Differenz ist, auch positiv erscheint, so wird also bei normalem Verhalten der Komponenten die Mischungswärme über das gesamte Konzentrationsbereich positiv sein müssen, d. h. im Sinne obiger Vorzeichenannahme für

W, wird beim Mischungsvorgang, wenn sich normale Komponenten in den Mischungen normal verhalten, stets Wärme absorbiert.

Im Grenzfalle ist  $\alpha$  und damit auch W gleich Null, wenn  $b_2\sqrt{a_1} = b_1\sqrt{a_2}$  oder  $\frac{a_1}{b_1^2} = \frac{a_2}{b_2^2}$  wird. Van Laar hat gemeint, daß dies eintritt, wenn die kritischen Drucke der Komponenten  $P_{1k}$  und  $P_{2k}$  einander gleich sind, da bekanntlich  $P_{1k} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_{1k}}{b_{1k}^2}$  und  $P_{2k} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_{2k}}{b_{2k}^2}$  ist.

Dies wäre streng richtig, wenn a und b wahre Konstanten wären, also bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Volumen den gleichen Wert hätten, wie bei der gerade betrachteten Mischungstemperatur. Nun ändern aber a und b ihren Wert in verschiedenem, oft in entgegengesetztem gerichtetem Sinne<sup>1)</sup>, so daß, wenn  $b_2\sqrt{a_1}$  bei der kritischen Temperatur gleich  $b_1\sqrt{a_2}$  ist, dies nicht auch bei der betrachteten Versuchstemperatur zu sein braucht, und umgekehrt bei der Mischungstemperatur die Mischungswärme Null werden kann auch bei nicht strenger Gleichheit der kritischen Drucke. Immerhin sind im Hinblick auf ihre relativ kleinen Werte diese Unterschiede beim Uebergang von der kritischen Temperatur zur gewöhnlichen Mischungstemperatur auf den Wert von  $\alpha$  nicht von erheblichem Einfluß, im besonderen im Hinblick auf die Fehlergrenze des Experimentes, so daß man wohl mit van Laar sagen kann, daß bei Gleichheit der kritischen Drucke und normalen Komponenten die Mischungswärme von Null nur wenig verschieden sein wird.

Bevor wir an die Diskussion der experimentellen Daten gehen, möge nur noch erwähnt werden, daß man aus der Mischungswärme W die differentiellen Mischungswärmen der beiden Komponenten ableiten kann.

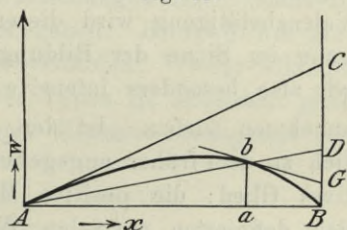
Die differentiellen Mischungswärmen kann man aus den gemessenen Mischungswärmen W auf graphischem oder rechnerischem Wege ableiten. Es stelle z. B. in Fig. 11 die Kurve AbB die Ab-

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hirsch, Wied. Ann. 69, 850, 1890, z. B. an Toluol, den 3 isomeren Xylole, Propion-, Butter- und Isobuttersäure ergab sich, daß im allgemeinen b mit der Temperatur langsam wächst, während a im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt. Nur bei p-Xylol wird a mit der Temperatur größer. Es scheint aber auch b gegebenenfalls negative Temperaturkoeffizienten aufweisen zu können, wie es neuerdings von Theod. W. Richards (Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 617—34) für Helium nachgewiesen wurde.

hängigkeit der Mischungswärme  $W$  von der Konzentration  $x$  dar. Einer Mischung der Zusammensetzung  $a$  entspricht also die Mischungswärme  $ab$ . Diese bezieht sich auf eine Lösung von 1 Mol, die  $x$  Mole von Stoff B enthält. Die Mischungswärme für 1 Mol B in so viel A, daß daraus die Lösung  $a$  entsteht ist um  $\frac{1}{x}$  mal größer, und zwar

gleich  $BD$ , wenn die Gerade  $Ab$  bis zur B-Achse, verlängert wird (integrale Mischungswärme). Nehmen wir die Menge von A unendlich groß an, wodurch die entstehende Lösung von A nur wenig verschieden wäre, so erhält man die Mischungswärme pro Mol B, indem man die Linie  $AD$  in die Tangente  $AC$  übergehen läßt.  $BC$  ist also die differentielle Mischungswärme von 1 Mol B mit einer unendlich großen Menge A.

Fig. 11.



Ebenso erhalten wir die differentielle Mischungswärme von 1 Mol B in einer unendlich großen Menge einer Lösung von der Konzentration  $a$  durch die Tangente  $bG$  vom Wert  $BG$ . Die differentielle Mischungswärmen werden also von Null bis  $BC$  wachsen, wenn die Konzentration der Lösung, mit der die Mischung von B stattfindet, von  $x = 1$  bis  $x = 0$  abnimmt. Ebenso lassen sich die differentielle Mischungswärmen für den Stoff A ableiten.

Auf rein rechnerischem Wege ergeben sich für die differentielle Mischungswärmen  $w_1$  und  $w_2$  der beiden Stoffe die folgenden Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} w_1 &= \frac{\partial W}{\partial(1-x)} = W - x \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} \\ w_2 &= \frac{\partial W}{\partial x} = W + (1+x) \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Diese differentielle Mischungswärmen haben für weitere Betrachtungen, im besonderen für die binären Dampfdruckkurven und Schmelzlinien, eine besondere Bedeutung, weshalb ihrer hier Erwähnung getan sei.

Ferner sei noch der allgemeine Fall erörtert, daß für die Berthelotsche Bezeichnung gesetzt würde:

$$a_{1.2} = \sqrt{a_1 a_2} \pm C$$

Setzen wir dies in den Ausdruck für  $W$  ein, so wird:

$$W = \frac{x(1-x)}{b} b_1 b_2 \left( \frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2 \mp \frac{x(1-x)}{b} C \quad (30)$$

Ist der Ausdruck  $a_{1.2} > \sqrt{a_1 a_2}$  entspricht, so addiert sich zu dem früher abgeleiteten Ausdruck ein negatives Glied. Es ist also die positive Mischungswärme kleiner, als unter Annahme der Gültigkeit der Berthelotschen Formel berechnet wird, und bei entsprechender Größe dieses negativen Gliedes kann  $W$  Null und weiterhin negativ werden. Im Sinne der Erklärung der Attraktionskräfte als Valenzbetätigung wird dieser Fall eintreten, wenn die Valenzbetätigung im Sinne der Bildung heteropolarer Verbindung erfolgt, wo wir also besonders intensive Attraktionen der Moleküle aufeinander annehmen dürfen. Ist der Ausdruck  $a_{1.2} < \sqrt{a_1 a_2}$ , dann addiert sich zu dem früher angegebenen Wert der Mischungswärme ein positives Glied; die positive Mischungswärme würde größer sein, als dem definierten normalen Wert der Komponenten entspricht. Hier wäre dann an geringere Attraktionskräfte zu denken, als normalem Verhalten zukommt, also an Dissoziationen, die unter Wärmeabsorption verlaufen. Natürlich sind diese Folgerungen aus obiger Formel nur qualitativer Art auf die Vorzeichenbestimmung der Mischungswärme und zu quantitativen Schlüssen wenig geeignet, weil wir ja in den erwähnten Fällen eine gleichzeitig vonstatten gehende Aenderung der Molekülzahl in obiger Formel unberücksichtigt gelassen haben, was für die qualitative Vorzeichenbestimmung als solche jedoch ohne Einfluß sein dürfte.

#### 4. Die Typen der Mischungswärmekurven.

Betrachten wir nun die experimentellen Angaben über die Mischungswärmen zweier Nichtelektrolyte. Roozeboom<sup>1)</sup> hat als erster die Darstellung der Mischungswärmen als Funktion der Molbrüche eingeführt. Tragen wir die Molbrüche auf einer begrenzten Abszissenachse auf, die positiven (Wärmeabsorption entsprechend) nach abwärts, die negativen (Wärmeentwicklung entsprechend) nach aufwärts als Ordinaten auf, so erhalten wir nach Roozeboom drei Typen, denen ich der klassifikatorischen Vollständigkeit halber den Typus I zufügen will, bei dem im gesamten Konzentrationsgebiet die Mischungswärmen

<sup>1)</sup> Arch. néerland. sc. exact. et nat. (2) 6, 430—41.



wärme Null ist. Dann fällt die Kurve der Mischungswärme im Idealfalle zusammen mit der Abszissenachse (Fig. 12, I). Streng wird diese Forderung nach obigem nur selten erfüllt sein, und die experimentellen Daten werden sich je nach der Fehlergrenze des Experimentes mehr oder minder diesem Falle nähern. So haben z. B. E. Bose und M. Bose<sup>1)</sup> für die Mischungswärmen von Aethyl- und Methylalkohol sowohl bei 0° als bei Zimmertemperatur über das gesamte Konzentrationsbereich Werte gefunden, deren Abweichungen vom Werte Null innerhalb der Versuchsfehler lagen.

Der Typus II entspricht negativen Mischungswärmen (siehe II, Fig. 12) über das gesamte Konzentrationsgebiet. Roozeboom gibt als Beispiel an: die Systeme Wasser-Methylalkohol, Wasser-Alkohol, Aether-Chloroform, Aether-Benzol<sup>2)</sup>. Der Typus III entspricht positiven Mischungswärmen über das gesamte Konzentrationsgebiet (cf. Kurve III in Fig. 12), wofür

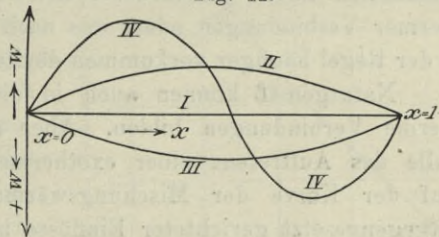
Roozeboom die Systeme: CS<sub>2</sub>-Alkohol, CS<sub>2</sub>-Chloroform, CS<sub>2</sub>-Aether und Aether-Alkohol anführt. Typus IV weist positiv-negativen Verlauf auf, d. h. bei ein und demselben System ist je nach dem betrachteten Konzentrationsgebiet die Mischung

mit Wärmeentwicklung oder mit Wärmeabsorption verbunden, woraus ohne weiteres folgt, daß je eine Mischung existieren muß, bei der die Mischungswärme Null ist, wofür Roozeboom als Beispiel das System Alkohol-Chloroform zitiert.

Betrachten wir diese Typen im Sinne der molekularen Konstitution der binären Gemische.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird im allgemeinen nach dem früher Gesagten der Typus II realisiert sein müssen. Die Beobachtung desselben in qualitativer Richtung wird jedoch noch nicht genügend normales Verhalten normaler Komponenten charakterisieren. Dazu ist weiter notwendig, daß, wenn wir die Berthelotsche Beziehung als Einteilungsgrund annehmen, innerhalb der Fehlergrenze die nach der Formel berechnete Mischungswärme über das gesamte Konzentrationsbereich mit der experimentell gefundenen sich deckt.

Fig. 12.



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 583; 1907.

<sup>2)</sup> Weitere Beispiele werden wir im folgenden angeben.

Ist sie kleiner, so müssen wir auf das Eintreten von chemischen Reaktionen schließen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen. Es wird sich dann in der Regel um Bildung von exothermen Verbindungen handeln, welche die Molzahl des betreffenden Systems vermindern<sup>1)</sup>. Von dem gegenseitigen Verhältnis der Werte der Wärmeabsorption, bedingt durch die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten als solcher, und der Wärmeabgabe infolge Bildung exothermer Verbindungen wird es abhängen, ob nur eine größere oder geringere Verminderung der berechneten positiven Mischungswärmen eintritt und die Kurve der Mischungswärme noch über das gesamte Konzentrationsgebiet positiv bleibt oder ob dieselbe in einzelnen Teilen des Konzentrationsgebietes oder über das gesamte Konzentrationsgebiet in negativen Verlauf der Mischungswärmekurven umschlägt. Andererseits wird eine Verstärkung des positiven Verlaufes über die nach der Formel berechneten Werte dann eintreten, wenn in der Mischung Reaktionen unter Wärmeabsorption verlaufen, also Bildung endothermer Verbindungen oder, was nach unseren landläufigen Begriffen in der Regel häufiger vorkommen dürfte, Zerfall assoziierter Komplexe.

Naturgemäß können auch in diesem Falle sich nebenbei exotherme Verbindungen bilden. Aber auch dann, wie überhaupt im Falle des Auftretens einer exothermen Verbindung, wird der Verlauf der Kurve der Mischungswärme durch Kompensation zweier entgegengesetzt gerichteter Einflüsse bedingt, eines positiven, hervorgerufen durch die normale Beeinflussung der Komponenten, gegebenenfalls vermehrt durch die Wärmeabsorption bei endothermen Reaktionen, und eines negativen, bewirkt durch den Verlauf exothermer Reaktionen. Es ist klar, daß diese gegenseitige Kompensation eventuell dazu führen kann, daß die Mischungswärme Null wird, was für eine bestimmte Konzentration immer im Falle des Typus IV realisiert erscheint. Es kann aber auch dazu führen, daß zufälligerweise innerhalb der Fehlergrenze des Experiments über das gesamte Konzentrationsgebiet die gegenseitige Kompensation zum Wert Null der Mischungs-

<sup>1)</sup> Theoretisch möglich ist natürlich auch der Fall, daß es sich um den Zerfall assoziierter Komponenten handelt, der unter Wärmeentwicklung erfolgt. Dieser Fall wird aber nach unseren bisherigen Erfahrungen und für die landläufigen Begriffe der Chemiker kaum häufig auftreten. Van Laar (Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 723) stützt sich auf einen solchen Fall gelegentlich der Diskussion negativer Flüssigkeitskurven und gibt hiermit seinen chemischen Gegnern eine billige Handhabe. Ich will diesen Fall im Hinblick auf seine Seltenheit für weitere Diskussionen zunächst ausschalten und mich mit dem Hinweis begnügen, daß er nicht unmöglich ist.

wärme führt. Wie gesagt ist das nur ein Zufall, der vielleicht, wie wir noch sehen werden, beim obenerwähnten System Methylalkohol-Aethylalkohol realisiert sein dürfte. Diese Ueberlegung verdient auch deshalb Erwähnung, weil sie zeigt, daß die Möglichkeit vorliegt, daß auch aus anderen Gründen der Typus I realisierbar erscheint als nur im Falle idealer Lösungen in oben definiertem Sinne, wo bei normalem Verhalten normaler Komponenten über das gesamte Mischungsgebiet die Mischwärmen Null werden, weil  $b_2 \sqrt{a_1} = b_1 \sqrt{a_2}$  ist, eine Möglichkeit, auf die in der Polemik zwischen van Laar und Dolezalek<sup>1)</sup> leider nicht Rücksicht genommen wurde.

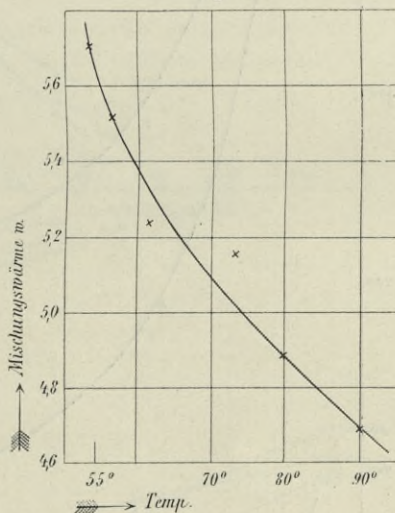
Halten wir daran fest, daß viele Kurven der Mischungswärme, seien sie positiv oder negativ, solche Kompensationskurven sind, infolge gegenseitiger Kompensation von Wärmeerscheinungen entgegengesetzten Vorzeichens, bedingt durch Zerfall oder Bildung von exothermen Komplexen, so muß mit steigender Temperatur die Konzentration derartiger Komplexe in den Mischungen geringer werden.

Mit steigender Temperatur werden also die isothermen negativen Kurven der Mischungswärme (Typus III), die durch Ueberwiegen der Bildungswärmen der chemischen Verbindungen bedingt sind, immer weniger negativ werden, und schließlich im Grenzfall, wenn die Konzentration der Verbindung sich der Null nähert, müssen sie in positive umschlagen, wobei naturgemäß gegebenenfalls auch Typus IV durchlaufen werden kann.

Andererseits müssen stark positive Kurven, die wir auf Zerfall assoziierter Moleküle bei isothermer Mischung zurückgeführt haben, immer weniger positiv werden und sich einem positiven Grenzwert nähern, wie er dann schließlich normalem Verhalten der Komponenten bei der betrachteten Grenztemperatur entspricht.

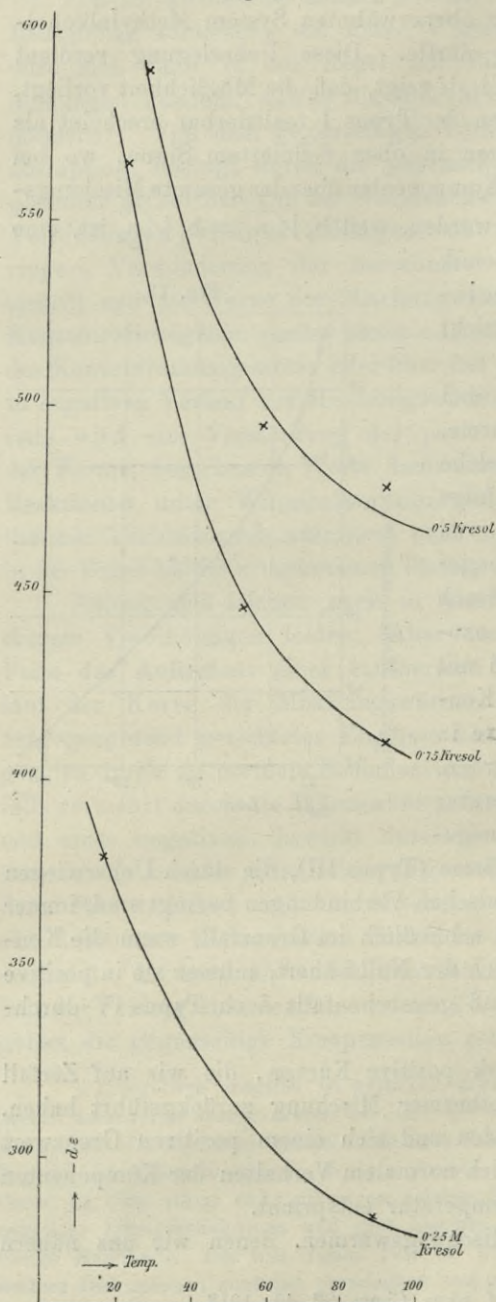
Die Grenzwerte der Mischungswärmen, denen wir uns nähern

Fig. 13.



<sup>1)</sup> Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 40; 1913.

Fig. 14.



und die erreicht würden, wenn sich mit steigender Temperatur die beiden Gemische normalem Verhalten nähern würden, hätten also stets positive Vorzeichen (Wärmeabsorption) und würden nur im Grenzfall streng Null, wenn

$$b_2 \sqrt{a_1} = b_1 \sqrt{a_2}$$

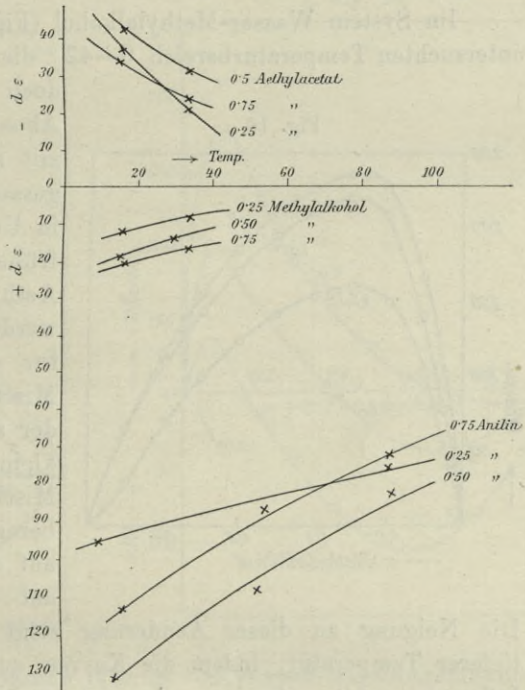
bei der betreffenden Temperatur wäre.

In der Tat beobachtet man auch, daß sowohl positive als negative Mischungswärmen im Sinne obiger Ausführungen mit steigender Temperatur kleiner werden, also gegen einen Grenzwert, und zwar einen positiven, konvergieren. Die Fig. 13, 14 und 15 zeigen einige Beispiele dieses Verhaltens. In dem System m-Kresol-Anilin<sup>1)</sup> und dem System m-Kresol-o-Toluidin dürfen wir die Existenz äquimolarer Verbindungen in flüssigem Zustand vermuten, da die Existenz sich aus dem Zustandsdiagramm ergibt; im System Aethylazetat-Trichlorazetat ist die Existenz einer Verbindung auf Grund der starken negativen Wärmetönung sehr wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> R. Kremann, Monatshefte f. Chem. 27, 91, 1906.

In dem System Nitrobenzol-Anilin und im System Methylalkohol-Propylalkohol, in denen eine (Anilin) bzw. beide Komponenten assoziiert sind, ist isothermer Zerfall der Komponenten in den Mischungen zu vermuten, der um so weniger ins Gewicht fällt, je höher die Mischungstemperatur ist, weil ja bei höherer Temperatur die Konzentration der assoziierten Komplexe, falls sie exotherm sind, a priori geringer sein wird. Fig. 13 zeigt die Abnahme der negativen Mischungen einer äquimolaren Mischung von Anilin und Phenol<sup>1)</sup> bezogen auf 1 g Mischung, Fig. 14 die Abnahme der negativen Mischungswärme des Systems m-Kresol-o-Toluidin<sup>2)</sup>, Fig. 15 die Abnahme der negativen Mischungswärme des Systems

Fig. 15.



Aethylazetat-Trichlorazetat sowie die Abnahme der positiven Mischungswärme des Systems Nitrobenzol-Anilin sowie Methylalkohol-Propylalkohol für Mischung je dreier verschiedener Konzentrationen. Aus den graphischen Darstellungen ergibt sich mit gewisser Annäherung das oben Ausgeführte.

Wir sehen also, daß der Typus der Kurve der Mischungswärme, wenn nicht normales Verhalten normaler Komponenten vorliegt, vollständig beeinflußt werden kann von den Temperaturbedingungen, unter denen wir die isothermen Mischungswärmekurven untersuchen. Es ist das Verdienst Boses, durch seine Untersuchungen über die Mischungswärme der binären Systeme von Wasser einerseits und Methyl-, Aethyl-

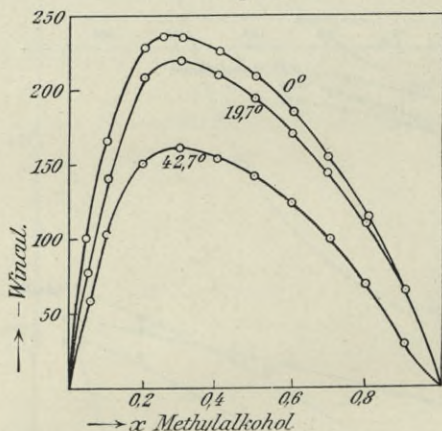
<sup>1)</sup> Nach R. Kremann und F. Pilch, Monatsh. f. Chem. **31**, 203, 1910.

<sup>2)</sup> Nach R. Kremann und K. Meingast und F. Gugl, Monatsh. f. Chem. **35**, 1235.

und Propylalkohol andererseits gezeigt zu haben, wie sich bei einem und demselben System der Kurvenverlauf der Mischungen mit der Temperatur ändert und bei ein- und demselben System, je nach der betrachteten Temperatur, negativer, negativ-positiver oder positiver Kurvenverlauf eintritt. Fig. 16, 17 und 18 gibt die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Konzentration der drei oben erwähnten, von Bose untersuchten Systeme bei verschiedenen Temperaturen wieder<sup>1)</sup>. In allen drei Fällen liegen Systeme vor, in denen beide Komponenten assoziiert sind.

Im System Wasser-Methylalkohol (Fig. 16) bleibt im gesamten untersuchten Temperaturbereich 0—42° die Mischungswärme negativ,

Fig. 16.



doch sehen wir deutlich die Abnahme der Mischungswärme mit steigender Temperatur im gesamten Konzentrationsgebiet in Uebereinstimmung mit dem früher Gesagten. Im System Aethylalkohol-Wasser (Fig. 17) werden mit steigender Temperatur die Werte der negativen Mischungswärmen besonders auf der alkoholreichen Seite immer kleiner, und die Kurve der Mischungswärme bei 74° ist bereits negativ-positiv (negativ auf der wasserreichen, positiv auf der alkoholreichen Seite).

Die Neigung zu dieser Aenderung zeigt sich übrigens schon bei tieferer Temperatur, indem die Kurven auf der alkoholreichen Seite Inflexionspunkte aufweisen. In viel stärkerem Maße ist dies schon beim System Wasser-Propylalkohol ausgeprägt, bei welchem bei 21° bereits  $\frac{3}{5}$  der Mischungswärmekurve positiv, und  $\frac{2}{5}$  negativ sind. Die Neigung, in einen negativ-positiven Kurventypus überzugehen, ist übrigens auch beim System Wasser-Methylalkohol bei der 42,7° entsprechenden Mischungswärmekurve durch den deutlichen Inflexionspunkt bei etwa 0,85 Methylalkohol angedeutet. Ganz ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Aenderung der Mischungswärme mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 583 und Gött. Nachr. math.-naturw. Kl. 1906, 277, 309, 335.

der Temperatur findet F. Schwerts<sup>1)</sup> beim System Glykol-Wasser. Es ist also zu erwarten, daß für diese Systeme, bei noch höherer Temperatur, bei welcher der experimentellen Realisierung infolge der relativ hohen Dampfdrucke der Komponenten Schwierigkeiten im Wege stehen, alle Kurven positiv würden. Beim System Wasser-Propylalkohol zeigt sich dies deutlich, indem bei 79° auch auf der wasserreichen Seite der Anfang der Mischungswärmekurve positiv ist. Thomson hat, wie Bose<sup>2)</sup> ausführt, anknüpfend an die Bestimmungen von Page und

Fig. 17.

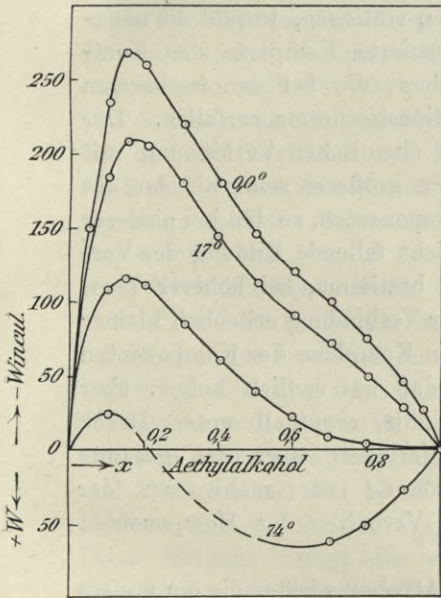
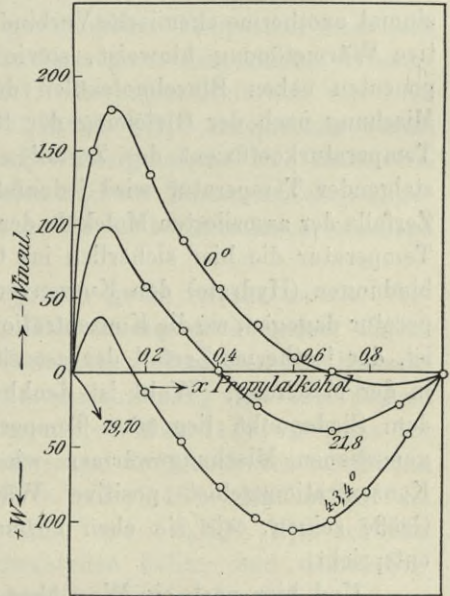


Fig. 18.



Dupré<sup>3)</sup> über die spezifische Wärme von Wasser-Alkoholgemischen, auf Grund des Satzes, daß die Abweichung der spezifischen Wärme von der Mischungsregel den mit entgegengesetztem Vorzeichen genommenen Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme ergibt, berechnet, daß beim oder in der Nähe des Siedepunktes der Wasser-Alkoholmischung (gemeint Aethylalkohol) die Mischungswärme gegen Null konvergiert.

Thomson fügt hinzu, daß das Zusammenfallen der Temperatur,

<sup>1)</sup> Bull. Acad. Roy. belg. 833; 1908.

<sup>2)</sup> Phys. Zeitschr. 7, 503; 1906.

<sup>3)</sup> Phil. Trans. 1869, 591.

bei der die Mischungswärme Null wird, mit dem Siedepunkt nur ein zufälliges ist. Aus Boses Versuchen geht hervor, daß in der Tat Thomsons These bei Wasser-Aethylalkohol nur in roher Annäherung gilt, bei anderen Wasser-Alkoholmischungen versagt, indem wir hier beobachten, daß noch unter dem Siedepunkt, je nach dem Konzentrationsbereich, die negative in eine positive Wärmetönung umschlägt. Daß mit dem Uebergang zu positivem Kurvenverlauf Uebergang zu normalem Verhalten der Komponenten vorliegt, dürfen wir durchaus nicht behaupten, zumal ja die Komponenten assoziiert sind. Wir können nur schließen, daß in allen drei Systemen in der Mischung einmal exotherme chemische Verbindungen vorliegen, worauf die negative Wärmetönung hinweist, sowie assoziierte Komplexe der Komponenten neben Einzelmolekülen derselben, die bei der isothermen Mischung nach der Gleichung der Reaktionsisotherme zerfallen. Der Temperaturkoeffizient des Zerfalles der chemischen Verbindung mit steigender Temperatur wird jedenfalls ein größerer sein, als der des Zerfalles der assoziierten Moleküle der Komponenten, so daß bei niedriger Temperatur die hier sicherlich ins Gewicht fallende Bildung der Verbindungen (Hydrate) den Kurvenverlauf bestimmt, bei höherer Temperatur dagegen, wo die Konzentration der Verbindung erheblich kleiner ist, der isotherme Zerfall der assoziierten Komplexe der Komponenten in der Mischung. Wohl ist denkbar, daß bei endlich hoher, über dem Siedepunkt liegender Temperatur die eventuell unter Druck gemessenen Mischungswärmen wieder geringere über das gesamte Konzentrationsgebiet positive Wärmetönung nur mehr von der Größe zeigen, wie sie eben normalem Verhalten der Komponenten entspricht.

Und hier noch ein Wort über die Alkoholhydrate, die ein ganzes Kapitel in der Theorie der Lösungen darstellen, insbesondere die Hydrate des Aethylalkohols.

### 5. Die Hydrate des Aethylalkohols.

Zu deren Nachweis hat man eine Reihe von Eigenschaftskurven untersucht und aus der Lage des Maximums der Abweichung von den nach der Mischungsregel berechneten Eigenschaftswerten auf die Zusammensetzung der Verbindung geschlossen. Dieses Maximum lag nun, wie es bei einem so komplizierten System naturgemäß nicht wundernehmen darf, für verschiedene Eigenschaften bei verschiedenen Konzentrationen. So zeigt die innere Reibung von Alkohol-Wasser-



gemischen nach Graham<sup>1)</sup> bei 20° ein Maximum bei 46% Alkohol entsprechend dem Hydrat  $C_2H_6O \cdot 3H_2O$ . Schon Novak<sup>2)</sup> wies nach, daß dieses Maximum sich mit der Temperatur verschiebt, um bei 0° und 60° bei 36 bzw. 60% Alkohol zu liegen. Mendelejeff<sup>3)</sup> beobachtete, daß das Maximum der Kontraktion bei einer Zusammensetzung  $C_2H_5O \cdot 3H_2O$  liegt.

Dupré und Paye<sup>4)</sup> fanden die größte Abweichung vom Mittelwert der thermischen Ausdehnung und Zusammendrückbarkeit bei 40%igem Alkohol. Für spezifische Wärme, Siedepunkt und Kapillarität liegt nach genannten Autoren die maximale Abweichung sowie das Maximum der Wärmeentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur und nach Pfeifer<sup>5)</sup> das Maximum des Leitvermögens der Alkohol-Wassermischungen rund bei 30% Alkohol, was einem Molbruch von rund 0,2 Alkohol, also einem Hydrat  $C_2H_5OH \cdot 4H_2O$  entsprechen würde. So hat die Geschichte der Alkohol-Wassergemische eine Reihe von Hydraten verschiedener, oft abenteuerlichster Zusammensetzung gekannt, je nach der Eigenschaftskurve, die als konstitutionsbestimmend angesehen wurde.

Noch schärfere Kritik muß jedoch geübt werden an den Versuchen, aus den Unstetigkeiten der Differentialquotienten einer Eigenschaft, d. i. der Aenderungen des Verhältnisses derselben zur Konzentration, die Existenz oder gar die Zusammensetzung von Verbindungen ableiten zu wollen, wie im besonderen etwa Mendelejeff<sup>6)</sup> aus den von ihm gefundenen schroffen Aenderungen der Quotienten von Dichte und Prozentgehalt bei 17,56%, 46% und 88,46% Alkohol auf die Hydrate  $C_2H_6O \cdot 12H_2O$ ,  $C_2H_6O \cdot 3H_2O$  und  $3C_2H_6O \cdot H_2O$  schließt. Diese Methode bringt die experimentellen Fehler und damit Unstetigkeiten der Differentialquotienten zum Ausdruck, und es ist nur eine Frage des Geschickes, solche Unstetigkeiten des ersten, zweiten und höheren Differentialquotienten zu vermeiden, bzw. des Ungeschickes, Unstetigkeiten und damit Verbindungen bestimmter Zusammensetzung hervorzuzaubern. So hat z. B. Pickering<sup>7)</sup> nach derselben Methode auf die Abwesenheit der oberwähnten Unstetig-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. et Phys. **123**, 90.

<sup>2)</sup> Wied. Ann. **27**, 289 u. **28**, 666.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. **138**, 246.

<sup>4)</sup> Phil. France 1869, 591.

<sup>5)</sup> Wied. Ann. **25**, 232.

<sup>6)</sup> Chem. Soc. Journ. Trans. 1887, 778.

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 10.

keiten und damit die Nichtexistenz der Mendelejeffschen Hydrate geschlossen.

Schon am Beispiel der Mischungswärmen sehen wir deutlich, daß nicht immer und bei jeder Eigenschaftskurve die Konzentrationslage der maximalen Abweichung oder eines ausgezeichneten Punktes mit der Zusammensetzung einer, gewiß oft mit Recht, angenommenen Verbindung etwas zu tun hat. Vor allem wird dies fast immer dann der Fall sein, wenn, wie z. B. bei den Kurven der Mischungswärmen auseinandergesetzt wurde, der Verlauf durch gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse bestimmt wird. So wird ein aus dem Maximum der negativen Mischungswärmen bei Wasser-Alkoholgemischen sich ableitendes Hydrat durchaus nicht die der Konzentrationslage des Maximums entsprechende Zusammensetzung zu haben brauchen. Und in der Tat hat Barendrecht<sup>1)</sup> aus der Aufnahme des Zustandsdiagramms von Alkohol-Wassergemischen bis zu Konzentrationen von 75 % Alkohol, d. i. entsprechend der Zusammensetzung  $C_2H_5O \cdot 0,85 H_2O$  nachweisen können, daß sich in diesem Konzentrationsgebiet nur Eis und keinerlei Hydrat ausscheidet, daß also alle vermuteten Hydrate, welche auf ein Alkoholmolekül mehrere Moleküle Wasser enthalten sollen, in festem Zustand wenigstens nicht erhältlich sind.

## 6. Die Bosesche Interpolationsformel der Kurven der Mischungswärme.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, analytische Ausdrücke zu finden, die die Mischungswärmen ganz allgemein als Funktion der Zusammensetzung und Temperatur darzustellen vermögen. Dieser un- gemein schwierigen Aufgabe hat sich Bose<sup>2)</sup> unterzogen und ist nach langen, mühevollen Versuchen zu einem, wenigstens annähernden Ergebnis gekommen. Er geht aus von der allgemeinen Nernst- schen Gleichung für die Mischungswärme:

$$Q_{(x, (1-x), T)} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left\{ x \ln \frac{P_1}{p_1} + (1-x) \ln \frac{P_2}{p_2} \right\} \quad (31)$$

wo  $P_1$  und  $P_2$  die Dampfdrucke der reinen Substanzen,  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke der Komponenten in den Mischungen bedeuten. Für die letzteren führt Verf. die Duhem-Margulesche Beziehung (siehe

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 234; 1896.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 418; 1909.

S. 86) ein<sup>1)</sup>. Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer reinen Substanz von der Temperatur hat Bose bereits früher<sup>2)</sup> die Formel gegeben:

$$\ln p = A + B \frac{1}{T} + C \frac{1}{T^2} + D \frac{1}{T^3}, \quad \dots \quad (32)$$

die, wie die Prüfung an einer Reihe von Stoffen ergab, die experimentellen Daten in vorzüglicher Weise wiedergibt. Für die Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  führt nun E. Bose eine ganz analog gebaute Formel für die Temperaturabhängigkeit an, nur werden infolge der Abhängigkeit von  $x$  bzw.  $(1-x)$  die Konstanten als Funktionen von  $x$  bzw.  $(1-x)$  zu betrachten sein, also etwa wie folgt:

$$\ln p_1 = A(x) + B(x) \frac{1}{T} + C(x) \frac{1}{T^2} + D(x) \frac{1}{T^3} \quad \dots \quad (33)$$

Verf. kommt schließlich zu einer Gleichung mit zwölf willkürlichen Konstanten:

$$\begin{aligned} & Q_{[x, (1-x), T]} = \\ & = [K_1 x \log x + K_2 (1-x) \log (1-x) + K_3 x (1-x)^2 + K_4 x^2 (1-x)] + \\ & + [K_1' x \log x + K_2' (1-x) \log (1-x) + K_3' x (1-x)^2 + K_4' x^2 (1-x)] \frac{1}{T} + \\ & + [K_1'' x \log x + K_2'' (1-x) \log (1-x) + K_3'' x (1-x)^2 + K_4'' x^2 (1-x)] \frac{1}{T^2} \end{aligned} \quad \left. \right\} (34)$$

Setzen wir  $T = \text{konstant}$ , so erhält man für die Isothermenkurve der Mischungswärmen eine Gleichung der Form:

$$\begin{aligned} & Q_{(x, 1-x)_{T = \text{konst.}}} = \\ & = C_1 x \log x + C_2 (1-x) \log (1-x) + C_3 x (1-x)^2 + C_4 x^2 (1-x) \end{aligned} \quad \left. \right\} (35)$$

Diese Gleichung trägt den Charakter einer Interpolationsgleichung mit willkürlichen Konstanten ebenso wie es die Lösungskonstanten der Margules-Duhemschen Differentialgleichungen sind, was wir im folgenden noch sehen werden. Die Gleichung gehorcht der Kardinalbedingung, daß  $Q = 0$  wird für  $x = 0$  und für  $x = 1$ , d. h. für die reinen Flüssigkeiten.

Mit Recht betont Verf., daß die Anpassungsfähigkeit dieser Isothermengleichung mit dem Anpassungsvermögen der von Margules

<sup>1)</sup> Die thermodynamische Ableitung dieser Formel findet sich bei Nernst, Theoretische Chemie VII. Aufl. 1913, S. 111 ff., und deshalb sei hier nur kurz darauf gewiesen, daß hierbei die Annahme der Gültigkeit der Zustandsgleichung  $RT = p v$  für den Gaszustand gemacht wird.

<sup>2)</sup> Phys. Zeitschr. 8, 944; 1907.

gegebenen Funktionspaare von Lösungen der Duhem-Marguleschen Gleichung parallel gehen wird und wenn in einem Falle Versagen eintritt, es auch im anderen Falle zu erwarten sein wird. Dies eben deshalb, weil sich die Gültigkeit dieser Formel für  $Q$  von der Gültigkeit der Marguleschen Formel ableitet. Verf. prüfte seine Gleichung an den Systemen:

Methylalkohol-Wasser,  
Aethylalkohol-Wasser,  
Propylalkohol-Wasser.

Die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung sind nicht unerheblich und weisen einen für alle Temperaturen analogen periodischen Gang auf (Abwechseln positiver und negativer Abweichungen). Die Abweichungen sind zu regelmäßig und zu groß, als daß sie auf experimentelle Fehler zurückführbar wären. Da es sich hier um Systeme je zweier assoziierter Stoffe handelt, meint Bose, daß es denkbar wäre, daß in anderen Fällen die Gleichung sich besser dem Beobachtungsmaterial anpaßt, für welche Vermutung ich aber keinen Anhalt finden kann. Daß die von der Isothermengleichung dargestellte Funktion nicht ausreichend den von der Natur gelieferten Verlauf der Wärmetönungen darzustellen vermag, geht besonders daraus hervor, daß in der unmittelbaren Nähe von  $x = 0$  und  $x = 1$  die Abweichungen prozentisch ungeheuer groß werden. Denn daraus resultiert, daß die integrale Verdünnungswärme für unendliche Verdünnung unendlich groß würde, was bereits von Bose als Beweis für die Unzulänglichkeit der Marguleschen Lösungsfunktion angesehen wird. (Vgl. hierüber auch die Ausführungen im folgenden Kapitel.)

Die Auffindung schärferer Interpolationsformeln mit für jedes Stoffpaar charakteristischen, aus experimentellen Daten zu ermittelnden Konstanten in geringerer Zahl scheint durchaus möglich und hängt nur, wie bei allen Interpolationsformeln von der darauf verwendeten Mühe, der Geduld und Intuition des Rechners ab. Doch scheint mir hiermit kein erheblicher Gewinn für unsere Hauptfrage verbunden, die nach der Erforschung der molekularen Konstitution binärer Mischungen und vor allem auf die Suche nach normalen Gemischen im oben definierten Sinne abzielt. Zu deren Beantwortung werden wir für eine Reihe von Stoffpaaren nach der van Laarschen Beziehung zu prüfen haben, inwieweit die berechneten Mischungswärmen mit den experimentell bestimmten übereinstimmen und die gegebenenfalls beobachteten Differenzen ihrem Vorzeichen nach, so-

weit sie über die Fehlergrenze des Experimentes hinausgehen, im Sinne obiger Darlegungen (S. 50) durch Bildung bzw. Zerfall von Komplexen zu erklären haben. In ähnlichem Sinne hat sich übrigens vor längerer Zeit bereits Alexejew<sup>1)</sup> geäußert. Nach Alexejew sind die einfachsten Lösungserscheinungen von einer Wärmeabsorption begleitet, „der natürlichen Folge einer Desaggregation verschiedener Flüssigkeiten; wenn sie zueinander keine Verwandtschaft haben, werden sie je nach der Masse, in der sie gemischt werden, und der Temperatur verschieden große Wärmeabsorptionen zeigen, nie aber Wärmeentwicklung. Nehmen wir nun zwei Flüssigkeiten, die miteinander eine mehr oder minder stabile Verbindung bilden können, so erhalten wir eine positive Wärmetönung“, in unserer Bezeichnung identisch mit negativer Wärmetönung, „wenn die Verbindungswärme größer ist, als die Lösungswärme; so sei es z. B. bei der Lösung des Alkohols in Wasser“. Alexejew spricht also auch bereits von Kompensation zweier inverser Einflüsse.

### 7. Prüfung experimentellen Materials mittels der van Laarschen Formel.

Bei der Berechnung der Mischungswärme nach der van Laarschen Formel werden wir, wie bereits erwähnt, zweckmäßig nicht die aus den kritischen Daten, sondern die für die betreffenden Mischungstemperaturen berechneten Werte von  $a$  und  $b$  in Rechnung zu setzen haben. Zur Berechnung von  $a$  und  $b$  für eine Flüssigkeit gehen wir nach Lewis<sup>2)</sup> aus von der Zustandsgleichung

$$\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

(Gleichung 2a in Kapitel III), aus der sich für zwei Werte der Molekularvolumina bei zwei nicht zu weit abliegenden Temperaturen die Werte von  $a$  und  $b$  berechnen lassen. Für eine Reihe von Flüssigkeiten hat J. Traube<sup>3)</sup> die Werte von  $a$  und  $b$  für  $0^\circ$ , die Siedetemperatur und die kritische Temperatur berechnet. Behufs Berechnung der Mischungswärme habe ich mich im folgenden der Traubeschen Daten bedient und, sofern sie für in Betracht kommende Flüssigkeiten nicht vorlagen, nach obiger Formel die Werte von  $a$  und  $b$  etwa für Zimmertemperatur aus den Dichtebestimmungen von

<sup>1)</sup> Wied. Ann. **28**, 305; 1886.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 382 (1900).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 281 (1910).

**Tabelle 4.**  
Berechnung der Werte von a und b<sup>1)</sup>.

Stoff- gruppe		Stoff	v in ccm	b in ccm	a in Lit. Atm.
Ester	1	Methylazetat	77,4	61,3	8,6
	2	Aethylazetat	98,6	76,3	10,67
	1	Aethylazetat	96,4	78,8	10,6
	2	Trichlorazetat	135,5	110,0	15,8
	2	Propylazetat	112,8	91,2	13,2
	1	Methylformiat	60,5	47,4	6,3
	1	Aethylformiat	78,4	61,9	8,2
	2	Amylformiat	121,4	106	16,05
	2	Amylazetat	146,8	120	18,0
2	Aethylbenzoat	141	119	20,2	
Kohlenwasser- stoffe	1	Hexan	127,1	101,1	13,9
	1	Oktan	158,3	128,1	18,5
	1	Benzol	86,5	70,3	10,3
	1	Toluol	104,0	85,8	13,0
	2	o-Xylol	118,1	98,4	15,85
	2	m-Xylol	120,1	99,8	15,9
	2	p-Xylol	120,7	99,8	15,6
Halogen Kohlenwasserstoffe	1	Chloroform	80,5	64,6	9,1
	1	Tetrachlorkohlenstoff	94,0	75,7	10,1
	1	Aethylchlorid	69,9	53,6	6,8
	1	Aethylenchlorid	78,5	63,3	9,1
	1	Aethylenbromid	84,9	70,6	11,3
	1	Chlorbenzol	105,2	82,8	13,3
	1	Brombenzol	102,9	87,1	15,0
Verschiedene aliphatische Stoffe	1	Schwefelkohlenstoff	58,8	47,5	6,8
	1	Methylalkohol	39,5	33,0	5,4
	1	Aethylalkohol	57,1	46,7	7,0
	1	Propylalkohol	73,3	60,8	9,7
	1	Azeton	72,4	56,3	7,3
	1	Aethyläther	100,6	78,1	10,0
	1	Ameisensäure	37,7	31,0	4,75
	1	Essigsäure	56,1	46,4	6,95
Verschiedene aromatische Stoffe	2	m-Kresol	103,1	89,2	17,1
	2	Nitrobenzol	100,7	86,4	15,9
	2	Anilin	89,4	72,4	11,8
	2	o-Toluidin	100,6	85,4	14,9
	2	Dimethylanilin	124,3	104,4	17,4
	2	Monoäthylanilin	123,7	103,5	16,9
	2	Diäthylanilin	156,9	132,9	23,0

<sup>1)</sup> Die mit 1 bezeichneten Zahlen beziehen sich auf Berechnungen Traubes (Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 289); die mit 2 bezeichneten sind nach den Daten

Meingast berechnet. Tabelle 4 gibt die von mir im folgenden zur Berechnung der theoretischen Mischungswärmen verwendeten Werte von  $a$  und  $b$  wieder.

Ich möchte nicht verabsäumen, darauf aufmerksam zu machen, daß die so berechneten Werte von  $a$  und  $b$  soweit unsicher sind, daß es erlaubt scheint etwa die für Zimmertemperatur und  $0^\circ$  berechneten Werte von  $a$  und  $b$  zu identifizieren. So stimmen die von Traube und mir für Zimmertemperatur und  $0^\circ$  berechneten Werte von  $a$  und  $b$  beispielsweise für Aethylacetat innerhalb der Fehlergrenze überein. Ich habe nun im weiteren unter Zugrundelegung der in Tabelle 4 verzeichneten Werte von  $a$  und  $b$  die Mischungswärmen für Konzentrationen von  $x = 0,5$  zunächst für eine Reihe von Systemen berechnet, in denen die Komponenten nach der Eötvösschen Regel als normal angesprochen werden dürfen, und mit den experimentell beobachteten Werten der Mischungswärme für  $x = 0,5$  verglichen. Im folgenden habe ich aber auch auf Grund der van Laarschen Formel die Werte der theoretischen Mischungswärmen für  $x = 0,5$  berechnet für Systeme, in denen eine oder beide Komponenten assoziiert sind. Dies ist natürlich strenggenommen nicht richtig, weil die van Laarsche Theorie nur für nicht assoziierte Komponenten gilt. Es hatte dies nur den Zweck, in solchen Fällen, wo wir auf isothermen Zerfall der assoziierten Komponenten in den Mischungen schließen dürfen, die Richtung der Abweichung der beobachteten und berechneten Werte der Mischungswärmen festzustellen, was in qualitativer Hinsicht erlaubt erscheint.

In der letzten Vertikalreihe der Tabelle 5 ist das Vorzeichen der Abweichung  $dW$  der beobachteten und berechneten Mischwärmen stets so gewählt, daß in allen Fällen, in denen die positive Mischungswärme pro Mol Mischung größer ist als berechnet, es positiv, in allen Fällen, in denen die positiven Mischungswärmen kleiner sind als der berechnete Wert, negativ ist, unabhängig davon, ob die beobachtete Mischungswärme selbst noch positiv oder bereits negativ ist.

Betrachten wir zunächst, unter Annahme normalen Verhaltens der Komponenten, die Abhängigkeit der berechneten positiven Wärmetönungen vom Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten, so sehen wir, daß im großen ganzen die berechneten positiven Mischungswärmen, wie die graphische Darstellung in Fig. 19 es zeigt,

---

des Verfassers, Meingasts und Guggls (Monatsh. f. Chem. 35, 1235) aus den Molekularvolumina bei  $0^\circ$  und bei  $24-30^\circ$  berechnet.

Tabelle 5.

Stoff 1	Stoff 2	$b_1$ in Lit. Atm.	$b_2$ in Lit. Atm.	r	$\alpha$ in Lit. Atm.	+ Mischung Wärme in Kalorien	Kritische Drucke der Komponenten	Differenz der Kritischen Drucke <sup>1)</sup>	W beob- achtet	d W
							P <sub>1,k</sub> P <sub>2,k</sub>			
41 Hexan	Okтан	13,9	0,1011	18,5	0,1281	+ 0,267	—	—	—	— 10,5
1 Toluol	Benzol	13,0	0,0858	10,3	0,0703	- 0,181	41,6	49	7,4	+ 18,9 <sup>3)</sup> + 15,8 <sup>6)</sup> + 14,0 <sup>7)</sup> + 57,0 <sup>3)</sup> + 40,4
2 Benzol	m-Xylol	10,3	0,0703	15,9	0,0998	+ 0,420	49	35,8	13,2	+ 1,8
3 o-Xylol	m-Xylol	15,85	0,0984	15,9	0,0998	+ 0,014	36,9	35,8	1,1	+ 2,3 <sup>3)</sup> + 1,8
4 o-Xylol	p-Xylol	15,85	0,0984	15,6	0,0998	+ 0,012	36,9	35,0	1,9	+ 2,0 <sup>3)</sup> + 1,8
5 m-Xylol	m-Xylol	15,9	0,0998	15,6	0,0998	+ 0,000	35,8	35,0	0,8	- 2,0 <sup>3)</sup> - 2,1
19 Dimethylanilin	m-Xylol	17,4	0,1044	15,9	0,0998	—	0,0	35,8	0,0	+ 2,8 <sup>3)</sup> + 2,8
16 Brombenzol	Chlorbenzol	15,0	0,0871	13,3	0,0828	- 0,049	44,6	44,6	0,0	+ 0,0 <sup>6)</sup> + 3,3 <sup>3)</sup> + 3,2
10 Äthylazetat	Methylazetat	10,6	0,0768	8,6	0,0613	- 0,210	40	57,0 <sup>2)</sup>	17,0	12,5 <sup>3)</sup> - 42,0 <sup>3)</sup> - 66,0
11 Äthylazetat	Trichlorazetat	10,67	0,0763	15,8	0,110	+ 0,441	—	—	5,9	+ 8,7 <sup>3)</sup> + 51,7 <sup>3)</sup> - 20,7
12 Äthylazetat	Amylformiat	10,67	0,0763	16,05	0,106	+ 0,390	40	—	—	- 5,3
13 Äthylazetat	Amylazetat	10,67	0,0763	18,0	0,120	+ 0,575	—	—	—	- 69
14 Äthylazetat	Aethylbenzoat	10,67	0,0763	20,2	0,119	+ 0,566	—	—	—	- 54,2 <sup>3)</sup> - 69
15 Amylformiat	Propylazetat	16,05	0,106	13,2	0,0912	- 0,142	34,1	34,8	0,7	- 2,0 <sup>3)</sup> - 4,7
6 Benzol	Äthylchlorid	10,3	0,0703	9,1	0,0633	- 0,10	49	53,0	4,0	+ 10,6 <sup>6)</sup> + 1,9
7 Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	10,3	0,0703	10,1	0,0757	+ 0,077	49	58,0	9,0	+ 21,4 <sup>6)</sup> + 15,2
39 Tetrachlorkohlenstoff	Toluol	10,1	0,0757	13,0	0,0858	- 0,134	—	—	—	- 8,5 <sup>6)</sup> - 8,5
40 Tetrachlorkohlenstoff	Chlorbenzol	10,1	0,0757	13,3	0,0828	- 0,094	—	—	—	+ 13,5 <sup>6)</sup> + 10,8
9 Äthylazetat	Tetrachlorkohlenstoff	10,6	0,0768	10,1	0,0757	- 0,014	40	58,0	18,0	- 20,1 <sup>6)</sup> - 20,2
8 Azeton	Schwefelkohlenstoff	7,3	0,0563	6,8	0,0475	- 0,156	52,2	78,0	25,8	+ 242 <sup>6)</sup> + 227
33 Hexan	Äthylalkohol	13,9	0,1011	7,0	0,0467	- 0,538	—	—	—	+ 89 <sup>6)</sup> - 62
34 Hexan	Propylalkohol	13,9	0,1011	9,7	0,0608	- 0,400	—	—	—	+ 99 <sup>6)</sup> + 4
35 Benzol	Methylalkohol	10,3	0,0703	5,4	0,0330	- 0,530	—	—	—	+ 96 <sup>6)</sup> - 70
36 Benzol	Äthylalkohol	10,3	0,0703	7,0	0,0467	- 0,336	—	—	—	+ 120 <sup>6)</sup> + 53

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische.

37 Benzol	Propylalkohol	10,3	0,0703	9,7	0,0608	- 0,135	1,64	12,3	—	+ 160 <sup>6)</sup> + 148
20 Toluol	m-Kresol	13,0	0,0858	17,1	0,0892	+ 0,0396	1,99	11,4	41,6	+ 164 <sup>3)</sup> + 153
21 Benzol	m-Kresol	10,3	0,0703	17,1	0,0892	+ 0,26	0,104	0,44	49	+ 207 <sup>3)</sup> + 207
22 Anilin	Propylalkohol	11,8	0,0724	9,7	0,0608	- 0,16	0,445	3,5	52,4	+ 118 <sup>3)</sup> + 114
23 Anilin	Nitrobenzol	11,8	0,0724	15,9	0,0864	+ 0,193	0,0797	0,37	—	+ 132 <sup>3)</sup> + 132
24 Nitrobenzol	Monoäthylamin	15,9	0,0864	16,1	0,1035	+ 0,315	5,22	23,4	—	+ 26,8 <sup>3)</sup> + 3,4
25 Nitrobenzol	Dimethylamin	15,9	0,0864	17,4	0,1044	+ 0,208	5,91	26,7	—	- 7,3 <sup>3)</sup> - 34
26 Nitrobenzol	Diäthylamin	15,9	0,0864	23,0	0,1329	+ 0,538	6,96	21,6	—	- 14,7 <sup>3)</sup> - 36
27 Nitrobenzol	o-Toluidin	15,9	0,0864	14,9	0,0854	- 0,0116	41,5	96	—	+ 58,0 <sup>3)</sup> + 58,5
30 Methylalkohol	Propylalkohol	5,4	0,033	9,7	0,0608	+ 0,842	12,6	44,6	72,8	+ 19,1 <sup>3)</sup> - 77
31 Methylalkohol	Äthylalkohol	5,4	0,033	7,0	0,0467	+ 0,415	12,6	44,6	72,8	+ 0,0 <sup>4)</sup> - 44,6
32 Ameisensäure	Essigsäure	4,75	0,031	6,95	0,0464	+ 0,497	39,2	39,2	—	+ 72,5 <sup>3)</sup> + 33,3
28 m-Kresol	o-Toluidin	17,4	0,0892	14,9	0,0854	- 0,044	0,114	0,74	—	- 590 <sup>3)</sup> - 590,7
29 Dimethylamin	m-Kresol	17,4	0,1044	17,1	0,0892	- 0,145	1,11	8,5	35,8	+ 32 <sup>3)</sup> - 40,5
17 Chloroform	Azeton	9,1	0,0646	7,1	0,0563	- 0,130	0,015	0,11	54,9	+ 360 <sup>6)</sup> - 360
18 Aether	Chloroform	10,0	0,0781	9,1	0,0646	- 0,173	1,76	14,1	36,5	+ 685 <sup>5)</sup> - 699

Versuche bei der Siedetemperatur.

Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	11,1	0,0721	12,0	0,0787	+ 0,0833	0,318	1,7	—	—
Äthylazetat	—	11,18	0,0787	12,0	0,0781	- 0,008	0,039	0,24	—	—

<sup>1)</sup> Bei Angabe der kritischen Drucke der Komponenten nach Landolt-Börnstein wurden dort, wo mehrere stark wechselnde Werte angegeben sind, Mittelwerte solcher Bestimmungen als wahrscheinlich angenommen, die in größerer Zahl vom Mittelwert wenig abweichen, und extrem abweichende Zahlen nicht berücksichtigt. So ist z. B. für den kritischen Druck von Benzol, wo

P<sub>k</sub>  
49,5 nach Sajotschewsky  
50,1 " Altschul  
49,6 " Schamhard  
47,9 " Young  
ist, der Wert von Ramsay (!?) von 60,5 als unwahrscheinlich weggelassen und der Wert rund 49 als kritischer Druck von Benzol angenommen worden. Desgleichen ist z. B. für Aether der unwahrscheinliche Wert Kanex 40,0 gegenüber 37,5 nach Cagniard de la Tour  
36,9 " Sajotschewsky  
35,8 " Batelli

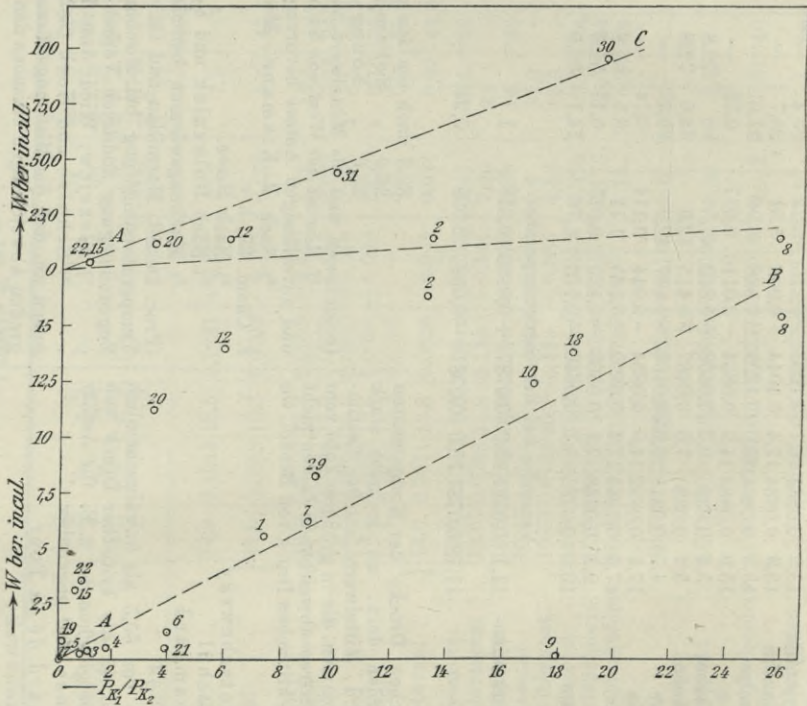
36,3 nach Galitzin und Welip  
36,9 " Schamhard  
35,6 " Young  
fortgelassen und als Mittelwert 36,5 angenommen worden.  
<sup>2)</sup> Hier ist der Wert von Sajotschewsky als eines neueren und zuverlässigen Autors bevorzugt worden.  
<sup>3)</sup> Nach R. Kremann, Meingast und Gugl, Monatsh. f. Chem. **35**, 1. c.  
<sup>4)</sup> Nach Bose.  
<sup>5)</sup> Nach Dolezalek und Schulze.  
<sup>6)</sup> Mischungswärmen berechnet aus der von S. Young (Proc. Destill., Macmillan and Co. pg. 39—59) 1903 angegebenen Temperatursteigerung bei Mischung äquimolarer Mengen unter Zugrundelegung additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen.  
<sup>7)</sup> Alexejew und Hock (Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 446) geben an, daß die Mischungswärme Null ist. Dies würde aber zu großen Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten führen.



mit steigendem Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten zunehmen und andererseits sich dem Nullwert nähern, wenn der Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten sich der Null zuneigt.

Die Proportionalität beider Größen würde etwa annähernd durch die Gerade AB in Fig. 19<sup>1)</sup> dargestellt. Wie wir aber sehen, fallen zahlreiche Punkte außerhalb der Linie. Vornehmlich sind es solche,

Fig. 19.



die sich auf Systeme mit einer oder zwei assoziierten Komponenten beziehen; es sind jedoch auch einige darunter, die zu Systemen mit normalen Komponenten gehören. Sie ordnen sich z. T. um eine zweite Gerade, etwa AC im oberen Teil der Figur im kleineren Maßstab gezeichnet. Nach dem auf S. 46 Gesagten ist der Mangel an strenger Proportionalität zwischen  $dP_K$  und dem berechneten  $W$  auch

<sup>1)</sup> Die Nummern in der Fig. 19 beziehen sich auf die entsprechend bezeichneten Systeme in Tabelle 5.

bei normalem Verhalten normaler Komponenten nicht verwunderlich, abgesehen von dem Einfluß des Fehlers in der Bestimmung der kritischen Drucke und der Werte von  $a$  und  $b$  der Komponenten im flüssigen Zustande, infolge der Tatsache, daß die Werte von  $a$  und  $b$  temperatur- und volumvariabel sind. Denn nur, wenn  $a$  und  $b$  wahre Konstanten wären oder im Verhältnis  $a : b^2$  mit der wachsenden Temperatur anstiegen, wäre eine strenge Proportionalität zu erwarten. Immerhin können wir die van Laarsche Ansicht dahin als Grenzgesetz ansprechen, daß bei geringem Unterschied der kritischen Drucke normaler Komponenten bei normalem Verhalten derselben in dem Gemisch die Mischungswärmen nur wenig von Null verschieden sein werden.

Vergleichen wir nun die experimentell gefundenen Werte der Mischungswärmen mit den berechneten, so sehen wir folgendes:

Wenn wir einen Fehler von  $\pm 5,0$  Kal. pro Mol in die Fehlergrenze fallend annehmen, und dies weniger auf Grund der experimentellen Bestimmung der Mischungswärme, als vielmehr infolge der Fehler in der Berechnung der Werte  $a$  und  $b$ , so sehen wir, daß bei den Gemischen je zweier Kohlenwasserstoffe sich innerhalb der Grenze normal verhalten die Systeme der drei isomeren Xylole, sowie die Systeme Chlorbenzol-Brombenzol, Benzol-Aethylenchlorid und Dimethylanilin-*m*-Xylol. In den Systemen Benzol mit Toluol bzw. Xylol ist die positive Mischungswärme größer, als berechnet; im System Hexan-Oktan ist der Unterschied zwischen der experimentell bestimmten negativen und der berechneten positiven Mischungswärme nicht unerheblich. Hier dürfte vielleicht eine fehlerhafte Bestimmung der Mischungswärme vorliegen, da ein anomales Verhalten der Komponenten unwahrscheinlich ist.

Normales Verhalten zeigen von den Systemen zweier Ester auch die Systeme: Aethylazetat-Methylazetat, Aethylazetat-Amylformiat, Amylformiat-Propylazetat, sowie schließlich das System Nitrobenzol-Monoäthylanilin.

In Fällen, in denen die Existenz einer Verbindung zwischen den Komponenten in flüssigem Zustand wahrscheinlich ist, wie z. B. bei dem System *m*-Kresol-*o*-Toluidin, beobachten wir eine unverhältnismäßig große negative Mischungswärme. Ein gleiches ist der Fall bei den Systemen Aether-Chloroform und Azeton-Chloroform, wie wir im besonderen hier auch auf die Existenz einer Verbindung schließen müssen<sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Es ist beachtenswert, daß in dem System Azeton-Chloroform die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind und trotzdem die Mischungswärme

Aber auch in allen übrigen Fällen, wo die negativen Mischungswärmen erheblich kleiner sind, dürfen wir die Bildung von Verbindungen annehmen. Es ist dann eben entweder die Bildungswärme der Verbindung als solche kleiner als in den früher erwähnten Fällen, oder der Konzentrationsbetrag, mit dem die Verbindung in den Mischungen vorliegt, ist kleiner, oder es trifft beides zu. So scheint von den Estern Aethylazetat mit Trichlorazetat und Aethylbenzoat exotherme Komplexe zu liefern. Im System Aethylazetat-Amylazetat, wo der Mischungsvorgang mit einer erheblich großen Wärmeabsorption verbunden ist, wäre die Annahme endothermer Komplexe naheliegend, da hier isothermer Zerfall assoziierter Komplexe nicht anzunehmen ist.

Die Systeme Nitrobenzol-Dialkylamine zeigen negative Mischungswärmen, also Neigung zur Bildung von Verbindungen. Hingegen zeigen Nitrobenzol mit Anilin und o-Toluidin erheblich größere positive Wärmetönungen, als berechnet. Es tritt hier eben der isotherme Zerfall der assoziierten Mole der einen Komponente (Amin) als bestimmend für die Mischungswärme in den Vordergrund, ebenso wie in den Systemen m-Kresol-Benzol bzw. -Toluol. Hier ist der isotherme Zerfall der einen Komponente m-Kresol mit der Verdünnung des Systems bei Zugabe des betreffenden Kohlenwasserstoffs von vornherein anzunehmen, und die positive Abweichung ist ebenso, wie in den beiden obigen Fällen auf isothermen Zerfall der Komplexe zurückzuführen.

Eine starke positive Abweichung zeigt auch das System Anilin-Propylalkohol; trotz Gleichheit der kritischen Drucke, liegt hier wieder kein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie vor, weil wir eben auf isothermen Zerfall der assoziierten Komplexe beider Komponenten in der Mischung schließen dürfen.

Im System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff ist die positive Mischungswärme um 15,2 Kal. größer, als berechnet. In Analogie müssen wir annehmen, daß die eine Komponente, und zwar Tetrachlorkohlenstoff, assoziiert ist und in der Mischung die assoziierten Moleküle isotherm zerfallen, ein Schluß, der durch spätere Ausführungen (Kap. V, Schluß, cf. Tab. 17) seine Berechtigung erhalten wird.

Einen gleichen Schluß bei den Systemen Benzol-Toluol und Benzol-m-Xylol zu ziehen, fühle ich mich zurzeit außerstande, da die

---

wärme erheblich groß ist. Es ist dies aber durchaus nicht, wie Dolezalek (Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 40) meinte, ein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie, weil eben hier nicht normales Verhalten der Komponenten vorliegt.

Möglichkeit, die positive Abweichung auf endotherme Komplexbildung zurückzuführen, a priori nicht von der Hand zu weisen ist.

Im System Hexan-Oktan würde die negative Mischungswärme auf Bildung exothermer Komplexe deuten. Möglicherweise ist hier die experimentelle Bestimmung fehlerhaft<sup>1)</sup>.

Eine besondere Stellung nehmen die Systeme Methylalkohol-Propylalkohol, Aethylalkohol-Propylalkohol ein. In diesen zwei Fällen sind beide Komponenten assoziiert und nach obigem müßte auf erhebliche positive Abweichung geschlossen werden. Man beobachtet aber eine erheblich negative Abweichung, was auf Bildung von endothermen Verbindungen hindeutet. Es muß also in diesen Fällen neben Zerfall assoziierter Komplexe in der Mischung Bildung von exothermen Verbindungen eintreten, und die dieser entsprechende Wärmeentwicklung überkompensiert die Summe der auf Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten und den Zerfall assoziierter Komplexe zurückzuführenden positiven Wärmetönungen, so daß in beiden Fällen negative Abweichungen resultieren. Im ersten Falle: Methylalkohol-Propylalkohol, ist die Mischungswärme noch positiv, aber erheblich kleiner als berechnet; im Fall Aethylalkohol-Methylalkohol führt die gegenseitige Kompensation gerade zum Nullwert der Mischungswärme. Ganz ähnliches beobachtet man in den Systemen von Hexan und Benzol einerseits oder Alkohol andererseits. Während bei niedrigen Gliedern der Alkoholreihe die Abweichungen der beobachteten und berechneten Mischungswärmen negativ sind, sind sie bei den höheren Gliedern der Alkoholreihe positiv. Im System Essigsäure-Ameisensäure, einem System mit zwei assoziierten Komponenten, ist die Abweichung naturgemäß positiv.

Ich will nicht schließen, ohne nochmals darauf verwiesen zu haben, daß im Falle eines Vorliegens assoziierter Komponenten diese auf die berechneten Werte der Mischungswärmen gestützten Diskussionen nur mit allem Vorbehalt zu Schlüssen in qualitativer Richtung zu verwenden sind, weil ja für Systeme solcher Komponenten die Berthelotsche Gleichung gewiß nicht und damit auch die van Laarsche Formel für die Mischungswärmen nicht zutrifft, wie van Laar betont hat. Als positives Resultat unserer Diskussionen besteht aber der Schluß, bei negativer Mischungswärme mit dem Auftreten von exothermen Verbindungen mit großer Sicherheit rechnen zu dürfen, erhebliche positive Abweichungen zwischen den berechneten und be-

---

<sup>1)</sup> Die Angaben Youngs scheinen im allgemeinen unsicher.

obachteten Mischungswärmen auf isothermen Zerfall assoziierter exothermer bzw. Bildung endothermer Komplexe zurückzuführen, sowie die Erkenntnis, daß wir die folgenden Systeme: m-Xylol-o-Xylol, o-Xylol-p-Xylol, p-Xylol-m-Xylol, Benzol-Aethylenchlorid, Chlorbenzol-Brombenzol, Dimethylanilin-m-Xylol, Aethylazetat-Methylazetat, Propylazetat-Amylformiat sowie Nitrobenzol-Monoäthylanilin mit ziemlicher Sicherheit als Systeme normaler Komponenten und normalen Verhaltens in den Mischungen auf Grund des Studiums der Mischungswärmen bezeichnen, also als Standardsysteme für das Studium der verschiedenen Eigenschaftskurven ansprechen dürfen.

### **8. Die Bedeutung der Kurven der Mischungswärme für die Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische.**

In bezug auf die Kurven der Mischungswärme dürfen wir sagen, daß diese sehr empfindlich auf Änderungen der molekularen Konstitution der Lösungen ansprechen, empfindlicher als viele andere Eigenschaftskurven, und daß wir auf Grund der Kenntnis derselben ziemlich weitgehend Schlüsse in qualitativer Richtung auf die molekulare Konstitution der betreffenden binären Flüssigkeitsgemische ziehen können. Hingegen eignet sich diese Methode zu quantitativen Schlüssen, also zur Bestimmung der Konzentration bestimmter neugebildeter Molekülarten nicht, weil wir ja nicht wissen, wie groß in jedem einzelnen Falle die molekulare Bildungswärme der Verbindung oder die Zerfallswärme eines assoziierten Komplexes ist, da ja alle in der Mischung vorliegenden Komplexe sich mit ihren Komponenten in einem Dissoziationsgleichgewicht befinden.

Zwischen dem perzentuellen Betrage der Bildung oder des Zerfalls von Komplexen, also der Konzentration derselben und dem Unterschiede zwischen der nach obigem berechenbaren Wärmeabsorption und der beobachteten Mischungswärme besteht aber kein direkter Zusammenhang, weil jedem derartigen Komplexen je nach seiner chemischen Natur eine individuelle molekulare Bildungs- bzw. Zerfallswärme zukommt.

Wie wir im folgenden sehen werden, eignet sich zum Zwecke der quantitativen Erforschung der molekularen Konzentration von Verbindungen bzw. assoziierten Komplexen der einzelnen Komponenten in den binären Gemischen vor allem das Studium der Abweichungen der Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische vom jeweiligen normalen Verhalten, das sie also zeigen würden, wenn sich die

Komponenten in den Mischungen normal verhielten. Das Verdienst, zuerst quantitativ die Molzahl solcher Verbindungen in der Mischung normaler Komponenten in erheblicher Annäherung erfolgreich rechnerisch ermittelt zu haben, gebührt zweifelsohne F. Dolezalek. Bevor wir uns im folgenden Kapitel mit den Dampfdrücken binärer Flüssigkeiten beschäftigen, sei noch der Einfluß besprochen, den die Änderungen der Mischungswärmen mit der Temperatur auf die spezifischen Wärmen von binären Gemischen ausüben.

### 9. Die spezifische Wärme binärer Flüssigkeitsgemische.

Betrachten wir Komplexe einer assoziierten Komponente oder binäre Flüssigkeitsgemische, in denen die Komponenten zu Komplexen zusammentreten, die sich unter Wärmeentwicklung bilden, so ist es klar, daß in diesen Fällen die spezifische Wärme, also die pro Grad ausgedrückte Wärmezufuhr innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles größer sein muß, als wenn die assoziierte Komponente in Form einfacher Mole bzw. in der Mischung keine Verbindung vorläge. Denn außer der Erwärmung der einzelnen Molekülarten als solcher, der „wahren spezifischen Wärme“, wird noch ein erheblicher Betrag Wärme zu der mit steigender Temperatur erfolgenden Spaltung der exothermen Komplexe beider Komponenten bzw. der assoziierten Komplexe einer Komponente erforderlich sein.

Die Folge hiervon ist, daß bei einzelnen binären Mischungen, deren normale Komponenten eine Verbindung bilden, die spezifische Wärme um so größer sein muß, je tiefer das Temperaturintervall ist, auf das wir die spezifische Wärme beziehen, und um so kleiner, je höherer Temperatur besagtes Temperaturintervall entspricht. Denn mit steigender Temperatur wird der sich zur wahren spezifischen Wärme addierende, zum Zerfall exothermer Verbindungen beanspruchte Wärmebetrag immer kleiner. Dies tritt besonders schön an einem Versuch von Dolezalek und Schulze<sup>1)</sup> hervor, welche die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur für einzelne Mischungen von Aether und Chloroform, eines Systems, in welchem eine äquimolare Verbindung vorliegt, untersucht haben. Aus beistehender Fig. 20 sehen wir, daß die spezifischen Wärmen der reinen Komponenten, die annähernd normale Stoffe darstellen, mit steigender Tem-

---

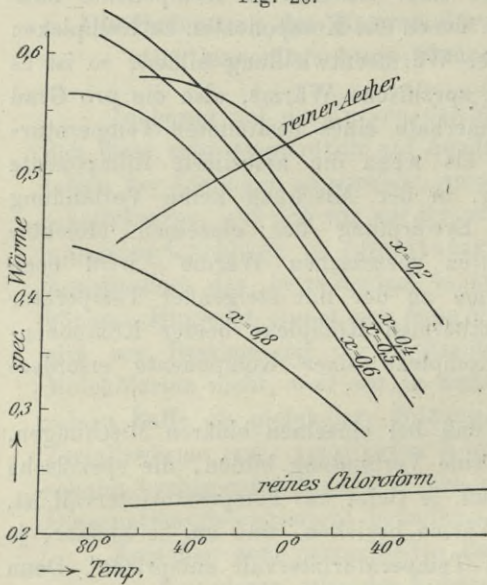
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 60; 1913.

peratur ansteigen, in Uebereinstimmung mit dem Nernstschen Wärmetheorem, das in solchen Fällen Abnahme der spezifischen Wärme mit sinkender Temperatur fordert. Die spezifischen Wärmen der einzelnen Mischungen nehmen jedoch aus den oben angeführten Gründen mit steigender Temperatur merklich ab.

Eine ganz analoge Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur haben für die äquimolare Mischung des Systems Phenol-Anilin, in welchem eine äquimolare Verbindung vorliegt, Verfasser und F. Kerschbaum<sup>1)</sup> beobachtet.

Aus dem Gesagten geht andererseits hervor, daß bei normalem

Fig. 20.



Verhalten normaler Komponenten Additivität der spezifischen Wärmen in bezug auf Gewichtsbrüche, der Molekulwärmen in bezug auf Molbrüche zu erwarten ist.

Additives Verhalten scheint aber auch dann möglich, wenn die eine Komponente assoziiert, die zweite normal ist. In den Mischungen erfolgt isothermer Zerfall der assoziierten Moleküle der einen Komponente.

Es sind hier nun drei Fälle denkbar:

1. Im betrachteten Temperaturintervall ist der

Unterschied der Beträge der Zerfallswärme der reinen assoziierten Verbindung und der in der Mischung noch vorhandenen gerade proportional dem Gewichtsbruch der assoziierten Komponente innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes.

2. Er ist kleiner oder

3. größer.

Im ersten Falle wird innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes die spezifische Wärme additiv sein, im zweiten Falle

<sup>1)</sup> Wien. Sitz.-Ber. 119 II b, März 1910.

wird die spezifische Wärme der Mischungen größer, im letzten Falle kleiner, als der Mischungsregel entspricht. Der zweite Fall wird nach oben Gesagtem außerdem fast immer eintreten, falls die Molekülzahl des Systems infolge Bildung von exothermen Komplexen abnimmt; der dritte Fall wird dann eintreten können, wenn der Unterschied der Zerfallswärmen der assoziierten Moleküle der reinen assoziierten Komplexe gegen die der im Gemische noch vorhandenen assoziierten Komplexe erheblich größer ist, als der einfachen Proportionalität mit Konzentrationsabnahme der assoziierten Komponenten im Gemische entspricht. A priori sollte man meinen, daß dieser letzte Fall der typische sei beim Zerfall assoziierter Komplexe einer Komponente. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß dies nicht immer notwendigerweise erfüllt sein muß. Negativer Verlauf der Kurven der spezifischen Wärmen ist naturgemäß auch zu erwarten, wenn sich endotherme Komplexe in der Mischung bilden.

Uebersehen wir die Beobachtungen verschiedener Autoren über den Verlauf der Kurven der spezifischen Wärme an einigen Beispielen:

Additiver Verlauf wurde gefunden bei folgenden Systemen:

Benzol-Aethylenchlorid <sup>1)</sup>	Essigsäure-Toluol <sup>2)</sup>
„ -Chloroform <sup>2)</sup>	„ -Pyridin <sup>2)</sup>
„ -Tetrachlorkohlenstoff <sup>2)</sup>	„ -Alkohol <sup>2)</sup>
„ -Schwefelkohlenstoff <sup>2)</sup>	Methylalkohol-Aethylalkohol <sup>4)</sup>
„ -Azeton <sup>2)</sup>	Toluol-Xylol <sup>4)</sup>
Heptan-Chloroform <sup>2)</sup>	„ -Anilin <sup>4)</sup>
„ -Schwefelkohlenstoff <sup>2)</sup> , <sup>3)</sup>	Anilin-Nitrobenzol <sup>4)</sup>
„ -Aethylazetat <sup>2)</sup>	

Negativer Verlauf der spezifischen Wärme wurde beobachtet bei den Systemen:

Benzol-Anilin <sup>2)</sup>      Benzol-Aethylazetat <sup>2)</sup>      Benzol-Essigsäure <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Schulze und H. Hock, Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 448 ff. Bei 50° und 35° ist die Kurve der Molekularwärmen bezogen auf Molbrüche streng additiv. Bei 20° tritt auf Seite des Aethylenchlorids eine, allerdings kaum merkliche, negative Abweichung ein; Verf. meinen, bei dieser Temperatur sei Aethylenchlorid ein wenig assoziiert.

<sup>2)</sup> W. Timofejew, Jahresber. 1905/08, 374 und Iswejsa d. Petersb. Polytechnikum 1905, 1—340.

<sup>3)</sup> Schuller, Pogg. Ann. Erzb. **5**, 116, 192; 1871.

<sup>4)</sup> Alexejew, Wied. Ann. **28**, 301.



Positiver Verlauf der spezifischen Wärme wurde beobachtet bei den Systemen:

Wasser-Methylalkohol <sup>1), 2), 3), 4), 5), 6),</sup>	Chloroform-Aethyläther <sup>1)</sup>
7), 8)	" -Azeton <sup>1)</sup>
" -Aethylalkohol <sup>9), 1), 10), 4), 5), 11),</sup>	" -Essigsäure <sup>1)</sup>
6), 11), 13), 14), 7), 15)	Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff <sup>1)</sup>
" -Propylalkohol <sup>1), 3), 4), 11), 6), 14), 15)</sup>	" -Nitrobenzol <sup>1)</sup>
" -Isopropylalkohol <sup>15)</sup>	" -Anilin <sup>1)</sup>
" -Isobutylalkohol <sup>15)</sup>	Aethylalkohol-Benzol <sup>9), 1)</sup>
" -Essigsäure <sup>14)</sup>	" -Chloroform <sup>9), 1)</sup>
" -Glyzerin <sup>17)</sup>	" -Schwefelkohlenstoff <sup>9), 1)</sup>
Chloroform-Pyridin <sup>1)</sup>	" -Glyzerin <sup>13)</sup>

Bei Betrachtung dieser Zusammenstellung fällt auf, daß in der Tat die Systeme normalen Verhaltens normaler Komponenten additiven Verlauf der spezifischen Wärme zeigen, wie es im besonderen bei dem System Benzol-Aethylenchlorid der Fall ist. Ein Gleiches gilt von Systemen, in denen assoziierte Komponenten zerfallen. Hierher gehören die Systeme mit Schwefelkohlenstoff, das System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, sowie das System Methylalkohol-Aethylalkohol, wo wir eine gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse vermuten dürfen.

Während negativer Verlauf der Kurven der spezifischen Wärme selten vorkommt, und zwar meist in Fällen, in welchen eine Komponente assoziiert ist — eine Ausnahme macht nur das System Benzol-Aethylazetat, wo von einer nennenswerten Assoziation beider

<sup>1)</sup> W. Timofejew, Jahresber. 1905/08, 374 und Iswejsta d. Petersb. Polytechnikum 1905, 1—340.

<sup>2)</sup> Lecher, Wien. Ber. **76**, 2, 937; 1877.

<sup>3)</sup> Pagliani, Nuovo Cimento **13/12**, 229; 1882.

<sup>4)</sup> Dupré, Proc. Roy. Soc. **20**, 336; 1872.

<sup>5)</sup> Zettermann, Journ. de Phys. **10**, 312; 1881.

<sup>6)</sup> Bose, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 585; 1906.

<sup>7)</sup> Muller und Fuchs, C. r. **140**, 1639; 1905.

<sup>8)</sup> Doroszewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, 958; 1909.

<sup>9)</sup> Schuller, Pogg. Ann. Erzb. **5**, 116, 192; 1871.

<sup>10)</sup> Winkelmann, Pogg. Ann. **150**, 592; 1873.

<sup>11)</sup> Dupré und Paye, Phil. Mag. (4) **38**, 158; 1869.

<sup>12)</sup> v. Reis, Wied. Ann. **10**, 291; 1880.

<sup>13)</sup> Jamin und Amaury, C. r. **70**, 1237; 1870.

<sup>14)</sup> Physical Review **9**, 65; 1899.

<sup>15)</sup> Doroszewsky, Journ. russ. chem.-phys. Ges. **40**, 860 u. **41**, 958.

<sup>16)</sup> Alexejew, Wied. Ann. **28**, 301.

<sup>17)</sup> Drucker und Moles, Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 105; 1911.

Komponenten nichts bekannt ist<sup>1)</sup> —, ist der häufigste Verlauf der Kurven der spezifischen Wärme der positive. Hierher gehören aus eingangs erwähnten Gründen vor allem diejenigen Systeme, in denen wir aus anderen Ursachen auf Komplexbildung normaler Komponenten zu schließen berechtigt sind, oder in denen bei assoziierten Komponenten die Komplexbildung über dem Zerfall der assoziierten Komponenten in der Mischung superponiert. Es gehören hierher vor allem einerseits die Systeme mit Chloroform, andererseits die Systeme Wasser-Alkohole. Doch auch solche Systeme, in denen wir keine Anzeichen für Komplexbildung haben, sondern lediglich isothermen Zerfall der assoziierten Komplexe einer Komponente voraussehen dürfen, finden sich hier. So z. B. die Systeme:

Essigsäure-Nitrobenzol,  
Aethylalkohol-Benzol usf.

In Fällen, in denen der wahre Molbruch der einzelnen Molekül-gattung bekannt ist, wie im System Chloroform-Aether, haben Dolezalek und Schulze<sup>2)</sup>, indem sie für die spezifische Wärme der Verbindung z. B. bei 20° den Wert  $c_y = 0,449$  einführten, den positiven Verlauf der Kurven der Molekularwärme durch die Beziehung:

$$c_m [M_2(x - y) + M_y y + M_1(1 - x - y)] = \\ = c_2 M_2(x - y) + c_y^- \cdot M_y y + c_1 M_1(1 - x - y)$$

gut darstellen können.

In Fig. 21 ist die Molekularwärme bei 20 bzw. 50° in Abhängigkeit vom analytischen Molbruch, also durch  $c_m [M_1(1 - x) + M_2 x_2]$  dargestellt, die von den additiven, durch die Sehne dargestellten Beträgen

$$M_1 c_1(1 - x) + M_2 c_2 x$$

in positiver Richtung erheblich abweicht. Bei Einführung der wahren Molbrüche<sup>3)</sup> und obenerwähnter Werte der scheinbaren spezifischen Wärme der Verbindung fallen die beobachteten Werte der Molekularwärme (linke Seite obiger Gleichung) mit den berechneten (rechte Seite der obigen Gleichung) zusammen, wie es auf beistehender Fig. 21 ersichtlich ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Hier wäre die Annahme einer endothermen Verbindung ins Auge zu fassen.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 60 ff.; 1913.

<sup>3)</sup> Ueber die Ermittlung der wahren Molbrüche siehe Kap. V, 8.

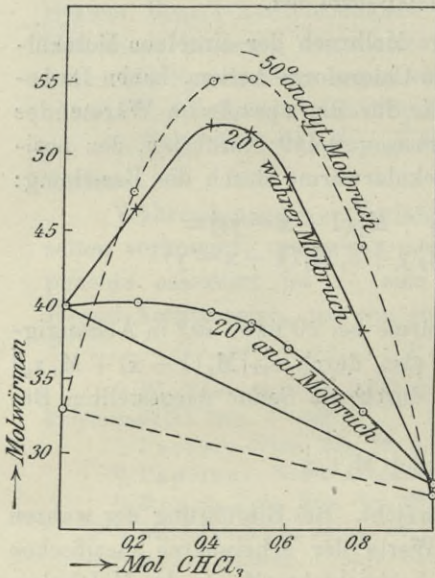
<sup>4)</sup> Die berechneten Werte sind durch die ausgezogene Kurve dargestellt, die auf die wahren Molbrüche bezogenen experimentellen Werte mit + eingezeichnet.

Interessant scheint es, im Hinblick auf das oben Gesagte zu erwähnen, daß die positiven Abweichungen der Molekularwärmen, bezogen auf den analytischen Molbruch, mit sinkender Temperatur größer, mit steigender Temperatur kleiner werden, weil mit steigender Temperatur die Konzentration der Verbindung, die Ursache der positiven Abweichungen, immer kleiner wird. Man sieht dies deutlich aus Fig. 21, wo zum Vergleich die Molekularwärmen, bezogen auf den analytischen Molbruch, bei  $-50^{\circ}$  als gestrichelte Kurve eingezeichnet sind.

Die spezifische Wärme von Mischungen ist mit der Mischungswärme durch die Beziehung verbunden:

$$\frac{dQ}{dT} = (c_1 + c_2) - c_m$$

Fig. 21.



d. h. die Differenz der spezifischen Wärmen der Komponenten vor und nach der Mischung ist gegeben durch den Temperaturkoeffizienten der Mischungswärme. Nimmt also die Mischungswärme mit der Temperatur ab, wie wir es in den allermeisten Fällen, vornehmlich dann, wenn sich eine exotherme Verbindung der Komponenten bildet, beobachten, so ist die spezifische Wärme der Mischung größer als die der Komponenten, die spezifische Wärmekurve zeigt positive Abweichungen. Additiver Verlauf der spezifischen

Wärmekurve wird theoretisch also nur dann zu beobachten sein, wenn sich die Mischungswärme mit der Temperatur nicht ändert, im besonderen Fall auch, wenn die Mischungswärme  $= 0$  ist, auf welchen Zusammenhang Bosc beim System Aethylalkohol-Methylalkohol, und Schulze und Hoch beim System Benzol-Aethylenchlorid hingewiesen haben.

Empirisch werden wir im Hinblick auf die Fehlergrenze der Messung der spezifischen Wärme sagen dürfen, daß man praktisch

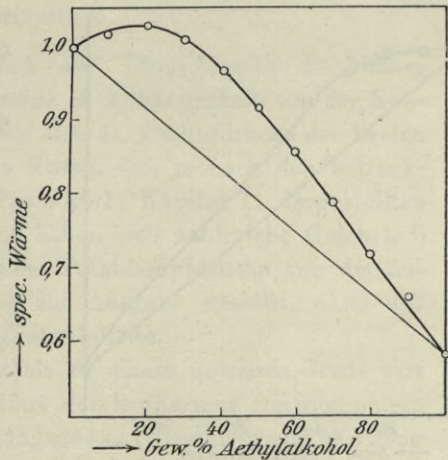
additiven Verlauf auch beobachten dürfte, wenn die Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur klein ist bzw. die Mischungswärme von Null wenig verschieden sein wird. Dies wird bei normalem Verhalten normaler Stoffe der Fall sein, die eine kleine positive Mischungswärme infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten zeigen, deren Aenderung mit der Temperatur bei der Messung der spezifischen Wärme kaum merkbar ins Gewicht fällt, sowie zweifelsohne bei solchen Systemen, bei denen im betrachteten Temperaturintervalle die gegenseitige Kompensation inverser Einflüsse zu einer von Null nur wenig verschiedenen Mischungswärme führt, oder wo infolge gegenseitiger Kompensation die Aenderung der Mischungswärme praktisch von der Temperatur unabhängig wird.

So erklärt sich additiver Verlauf der spezifischen Wärme bei Systemen, die sich, genau betrachtet, gewiß nicht normal verhalten. Negativer Verlauf der spezifischen Wärme wird also dann eintreten, wenn die Mischungswärme mit steigender Temperatur zunimmt. Dies wäre der Fall bei Bildung endothermer Verbindungen oder auch infolge anderer Ursachen, die zur Zunahme der

Mischungswärme mit steigender Temperatur führen, wie solche im besonderen für die obengenannten Systeme möglich sind.

Die experimentelle Prüfung obiger thermodynamischer Beziehung erfordert große Exaktheit in der Messung der spezifischen Wärmen einerseits und der Aenderung der Mischungswärmen mit der Temperatur andererseits. Bose hat in dieser Hinsicht die Systeme aus Wasser einerseits und Aethylalkohol, Methylalkohol, Propylalkohol andererseits studiert und gezeigt, daß bei den drei von ihm untersuchten Systemen die Temperaturkoeffizienten der Mischungswärmen nahe zusammenfallen mit den Abweichungen der spezifischen Wärmen der Mischungen vom geradlinigen Verlauf, während im System Methylalkohol-Aethylalkohol, wo die Mischungswärme Null ist, die spezifische Wärme additiv ist.

Fig. 22.



In den Fig. 22, 23 und 24 ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von den Gewichtsbrüchen in den drei von Bose untersuchten Systemen von Wasser einerseits und Alkohol andererseits für eine Temperatur von 25° dargestellt.

Man sieht, daß in allen drei Fällen Maxima der spezifischen Wärmen vorliegen, die, soweit die Versuchsfehler es erkennen lassen, mit steigender Temperatur eine Abflachung erleiden. Es soll jedoch nicht unterlassen werden, auch hier auf die Unstatthaftigkeit zu verweisen, die Lage eines Maximums der spezifischen Wärme, das ja in qualitativer Hinsicht gewiß die Existenz einer Verbindung andeutet,

Fig. 23.

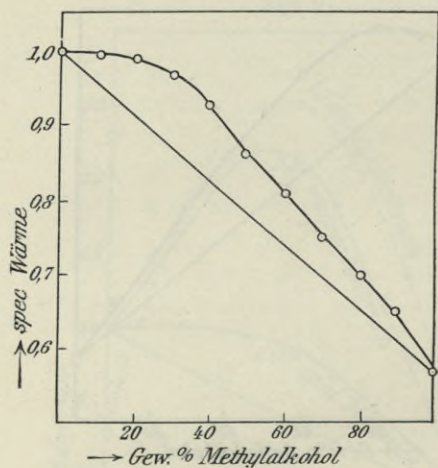
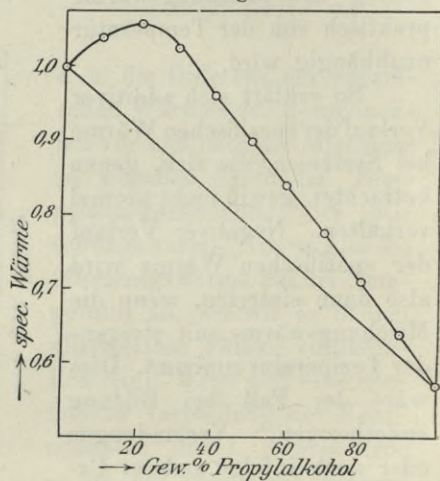
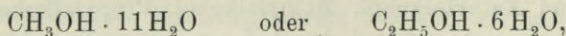


Fig. 24.



mit der Zusammensetzung einer solchen in Einklang bringen zu wollen, und zwar aus denselben Gründen, die es, wie auf S. 58 ausgeführt ist, unrichtig erscheinen lassen, ganz allgemein aus den Maxima der Mischungswärmen auf die Zusammensetzung von Verbindungen zu schließen, im besonderen also dann nicht, wenn die Komponenten assoziiert sind. So ist z. B. der Schluß auf Verbindungen etwa der Formel:



weil bei den diesen Verbindungen entsprechenden Konzentrationen die Maxima der Abweichungen der spezifischen Wärmen liegen, gewiß unrichtig. Das gleiche gilt auch für die Forderung von Jamin und Amaury<sup>1)</sup>, daß die Maxima der spezifischen Wärme und die Dichte

<sup>1)</sup> C. r. **70**, 1237; 1870.

zusammenfallen sollen, was erfüllt sein kann, aber nicht sein muß<sup>1)</sup>. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß das Maximum der Abweichung der spezifischen Wärme mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfällt. Es wird z. B. sogar notwendigerweise dann eintreten müssen, wenn normale Komponenten in den binären Mischungen nur eine Verbindung bestimmter Zusammensetzung liefern, die ihrerseits direkt in die Komponenten zerfällt. Ein Beispiel eines solchen Falles dürfte in dem von Dolezalek untersuchten System Aether-Chloroform vorliegen.

## V. Die Dampfdrucke binärer Mischungen.

### 1. Allgemeines.

Wenn wir die Abhängigkeit der Dampfdrucke  $P$  binärer Mischungen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration betrachten, so erhalten wir eine die Dampfdrucke der beiden reinen Stoffe  $P_1$  und  $P_2$  verbindende Kurve, die, je nach den betrachteten Stoffpaaren, etwa einen der in Fig. 1, Kapitel I, dargestellten Typen aufweist. Im Laufe der Zeit haben sich zahlreiche Gelehrte<sup>2)</sup> die Erforschung der Abhängigkeit der Totaldampfdrucke von der Zusammensetzung der flüssigen Phase zur Aufgabe gestellt, ohne daß diese Frage befriedigend gelöst werden konnte.

Die Lösung derselben gelang bis zu einem gewissen Grade erst Konowalow<sup>3)</sup>, der auf die Vorgänge der isothermen Destillation ein dem dritten Newtonschen Bewegungsgesetz (Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung) analoges Prinzip anwandte, daß nämlich bei einer isothermen Veränderung eines aus Dampf und Flüssigkeit bestehenden Gebildes die Aenderung des Druckes in entgegengesetztem Sinne der Aenderung des Volumens erfolgen muß. Hieraus entwickelte er eine Theorie der Destillation, deren Konsequenzen experimentell bestätigt wurden. Im Anschluß diskutierte Verfasser die Möglichkeiten der

---

<sup>1)</sup> Cf. Wüllner, Pogg. Ann. **140**, 478; 1870 und Pagliani, Nuovo Cimento (3) **12**, 229; 1882.

<sup>2)</sup> Magnus, Pogg. Ann. **38**, 481 u. 112, 408; 1861. Regnault, Mem. de l'Acad. de l'Institut de France **26**, 715; 1862. Glücker, Pogg. Ann. **92**, 193; 1854. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (4) **1**, 384; 1864. Liét. Ann. **128**, 321; 1863. Wanklyn, Proc. Ld. Roy. Soc. **12**, 58, 1863. Philos. Mag. (4) **45**, 129; 1873. Wüllner, Pogg. Ann. **129**, 353; 1866. Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) **3**; 1874. Brown, Journ. Chem. Soc. **35**, 574; 1879 u. **39**, 517; 1881.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. **14**, 289; 1881.

Typen II, IIa und III, IIIa der Totaldruckkurven und gab auch später für die Abweichung von Typus I eine Erklärung, die, wie wir aber im folgenden sehen werden, sich als unzutreffend erwies.

Der von einer binären Mischung zweier Flüssigkeiten entsendete Dampf enthält im allgemeinen in nachweisbarer Menge beide Komponenten. Es setzt sich also der Totaldruck eines jeden binären Gemisches zweier Flüssigkeiten zusammen aus den Partialdrücken  $p_1$  und  $p_2$  der Komponenten. Der Zusammenhang zwischen Totaldruck und dem Partialdruck der Komponenten ist von Dalton experimentell aufgefunden worden. Das nach ihm benannte Partialdruckgesetz wurde von Dalton folgendermaßen formuliert: In einer Mischung chemisch nicht aufeinander wirkender Gase setzt sich der gesamte von der Mischung auf die Gefäßwände ausgeübte Druck einfach aus der Summe der Partialdrucke jedes einzelnen Bestandteiles zusammen<sup>1)</sup>.

In der weiteren Folge haben zahlreiche Forscher auf die Bedeutung der Partialdruckkurven für die Erforschung der Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische hingewiesen. So sagt Zawidzki<sup>2)</sup> in seiner klassischen Arbeit über Dampfdruckkurven binärer Gemische einleitend: „Leider ist die Methode des osmotischen Druckes meistens nur auf verdünnte Lösungen anwendbar. Bei der Betrachtung konzentrierter und überhaupt irgendwelcher Lösungen müssen wir andere Hilfsgrößen ermitteln, die für das chemische Potential des fraglichen Stoffes maßgebend sind. Für Flüssigkeitsgemische bietet sich uns eine Größe im Partialdruck ihrer Bestandteile.“ Die erste Anregung jedoch zum Studium der Beziehungen der Teildrucke zueinander gab die bahnbrechende Arbeit von Willard Gibbs über das Gleichgewicht heterogener Stoffe, welche neue Methoden in die Thermodynamik einführte, die Thermodynamik chemischer Vorgänge auf breiter Grundlage entwickelte und durch die wichtigen Begriffe der Phase und des thermodynamischen Potentials bereicherte<sup>3)</sup>. Etwas später hat Helmholtz<sup>4)</sup> den Begriff der freien Energie eingeführt. Da wir von beiden genannten Funktionen zum Teil später Gebrauch machen, sei über dieselben einiges gesagt.

---

<sup>1)</sup> J. Dalton, Gilb. Ann. 12, 385; 1803.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 129; 1900.

<sup>3)</sup> Trans. of the connect. Acad. 1876, III. 108.

<sup>4)</sup> Berl. Akad., Ber. 1882, 22.

## 2. Freie Energie und thermodynamisches Potential.

Energie und Volumen, durch welche die Entropiefunktion (siehe S. 42 ff.) bestimmt wird, sind für den täglichen Gebrauch unbequeme Größen. Es erscheint daher vorteilhafter, Funktionen herzuleiten, die mit Volumen  $V$  und Temperatur  $T$ , wie es bei der Einführung der freien Energie geschieht, oder noch besser mit Druck  $p$  und Temperatur  $T$ , wie es bei der Einführung des thermodynamischen Potentials der Fall ist, zusammenhängen. Nach Helmholtz ist die freie Energie  $\psi$  bestimmt durch:

$$\psi = E - TS \quad . . . . . (1)$$

woraus durch Differentiation sich für die Aenderung der freien Energie ergibt:

$$d\psi = dE - TdS - SdT \quad . . . . . (2)$$

Nach der Kombination der beiden Hauptsätze ist:

$$dE - TdS = -pdV - T\Delta,$$

also:

$$d\psi = -pdV - \Delta T - SdT \quad . . . . . (3)$$

Halten wir Volumen und Temperatur konstant, so erhalten wir:

$$(d\psi)_{V,T} = -\Delta T \quad . . . . . (4)$$

Bleibt innerhalb eines konstanten Volumens die Temperatur unverändert, so erleiden in diesem Volumen vorhandene Körper derartige Aenderungen, daß die freie Energie ein Minimum wird. Denn  $-\Delta T$  ist stets negativ, so daß auch  $d\psi$  negativ ist, d. h.  $\psi$  abnehmen muß.

Während also nach S. 43 die Entropie eine Maximumfunktion ist, ist die freie Energie eine Minimumfunktion.

Das thermodynamische Potential  $Z$  von Gibbs ist bestimmt durch:

$$Z = \psi + pV \quad . . . . . (5)$$

und die Aenderung des thermodynamischen Potentials durch

$$dZ = d\psi + pdV + Vdp \quad . . . . . (6)$$

Führen wir den obigen Wert, Gleichung 3, für  $d\psi$  ein, so wird

$$dZ = -SdT + Vdp - \Delta T \quad . . . . . (7)$$

Ist  $dT$  und  $dp = 0$ , also Temperatur und Druck konstant, so folgt:

$$(dZ)_{T,p} = -T\Delta \quad . . . . . (8)$$



Erleidet bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck der Körperkomplex Aenderungen, so wird das thermodynamische Potential ein Minimum. Auch diese Funktion ist demgemäß eine Minimumfunktion: Die totale Aenderung des thermodynamischen Potentials wird gleich sein der Veränderung infolge der Temperaturerhöhung, vermehrt um die Veränderung infolge der Druckvermehrung, vermehrt um die Veränderung infolge der Aenderung der verschiedenen Molekülzahlen, was wir ausdrücken können durch:

$$dZ = \frac{\partial Z}{\partial T} dT + \frac{\partial Z}{\partial p} dp + \frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial Z}{\partial n_2} dn_2 + \dots \quad (9)$$

Mit obiger Gleichung 7 verglichen, ergibt sich dann:

$$\frac{dZ}{dT} = -S \quad \dots \quad (10)$$

$$\frac{dZ}{dp} = V \quad \dots \quad (11)$$

und 
$$\Sigma \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} dn_1 \right) = -T\Delta \quad \dots \quad (12)$$

$\frac{\partial Z}{\partial n_1}$ ,  $\frac{\partial Z}{\partial n_2}$  usw. pflegt man mit  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  als die molekularen Potentiale der verschiedenen Komponenten einer Mischung zu bezeichnen. Dies sind also die Größen, die angeben, wieviel pro Grammmol zum totalen Potential addiert wird, wenn die Zahl der Moleküle der ersten Substanz um  $dn_1$ , die der zweiten um  $dn_2$  usw. vermehrt wird. Wir können also Gleichung 12 auch schreiben:

$$\Sigma (\mu_1 dn_1) = -T\Delta \quad \dots \quad (12)$$

Da im Gleichgewicht  $(\Delta Z)_{T,p} = 0$  ist, so muß auch beim Gleichgewicht

$$\Sigma (\mu_1 dn_1) = 0 \text{ sein} \quad \dots \quad (13)$$

### 3. Die Partialdruckgesetze von Planck und Nernst.

(Der Teilungssatz.)

Kehren wir nun zu den Gibbsschen Darlegungen zurück. An der angegebenen Stelle hat Gibbs eine allgemeine Theorie [der Flüssigkeitsgemische entwickelt. In bezug auf die Theorie der Dampfdrucke findet man bei ihm nur skizzenhaft einige wichtige Sätze an-

gegeben<sup>1)</sup>. Unter anderem führt Gibbs aus: „Da die Potentiale der unabhängigen 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 unabhängigen Bestandteil zu ermitteln, der im Gaszustande bestehen kann.“

Inzwischen hatte van't Hoff<sup>2)</sup> die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen entwickelt, nach der für die in Lösung befindlichen Stoffe der osmotische Druck die Rolle einer Intensitätsgröße spielt, analog dem Partialdruck für Gasgemische.

Fußend auf dieser Theorie haben Planck und Nernst eine Theorie der Dampfdrucke verdünnter Lösungen flüchtiger Stoffe zu entwickeln versucht. In diesem Falle können wir von Lösungsmittel und gelöstem Stoff sprechen. Ist  $P_1$  der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels,  $P$  der Totaldruck des gesättigten Dampfes der Lösung, so ist die relative Dampfspannungserniedrigung in verdünnten Lösungen<sup>3)</sup> nach Planck gegeben durch die Differenz der Konzentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit  $c_n$  und Dampf  $c_D$ .

$$\frac{P_1 - P}{P_1} = c_n - c_D \dots \dots \dots (14)$$

oder wenn wir die Partialdrucke von Lösungsmittel und gelöstem Stoff  $p_1$  und  $p_2$  einführen

$$\frac{P_1 - (p_1 + p_2)}{P_1} = c_n - c_D = \frac{n}{N + n} - \frac{n'}{N' + n'} \dots (15)$$

wo  $N$  und  $N'$  die Mole des Lösungsmittels in Flüssigkeit und Dampf und  $n$  und  $n'$  die Mole des gelösten Stoffes in Flüssigkeit und Dampf bedeuten.

Die Gültigkeit der Planckschen Theorie wurde experimentell geprüft von Winkelmann<sup>4)</sup>, Gerber<sup>5)</sup>, Guglielmo<sup>6)</sup>.

Betrachten wir nun den Dampfdruck der einen Komponente als

<sup>1)</sup> Duhem, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 124; 1891.

<sup>2)</sup> Konigl. Svensk. Vetensk. Akad. Handlingar 21, Nr. 17 u. Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 481; 1887.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 405; 1888.

<sup>4)</sup> Wied. Ann. 39, 1; 1890.

<sup>5)</sup> Diss. Wolfenbüttel 1892: „Ueber die Zusammensetzung der Dämpfe von Flüssigkeitsgemischen“.

<sup>6)</sup> Rend. della Regia Accad. dei Linc. 1, 1892.

solchen, so erhält man die bekannte van't Hoff'sche Dampfdruckformel

$$\frac{P_1 - p_1}{P_1} = \frac{n}{N + n} \dots \dots \dots (16)$$

Die Plancksche Formel wurde unter zwei Voraussetzungen abgeleitet:

1. Der Dampf des Lösungsmittels befindet sich in großem Ueberschuß im Vergleich zu dem des gelösten Stoffes.
2. Der gelöste Stoff hat im Flüssigkeitszustande und im Gaszustande gleiche Molekelgröße.

Nernst<sup>1)</sup> läßt nun beide Beschränkungen fallen, indem er den „Verteilungssatz“ anwendet, der von P. Aulich<sup>2)</sup> zuerst skizziert und unabhängig von Nernst<sup>3)</sup> schärfer präzisiert und folgendermaßen formuliert wurde:

Bei gegebener Temperatur besteht für jede Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen (zwei Lösungsmitteln oder zwischen) einem Lösungsmittel und dem damit im Gleichgewicht befindlichen Gasraum unabhängig davon, welche Molekülgattungen außerdem noch zugegen sind, und unabhängig davon, ob sie mit jener in chemischem Umsatz sich befinden oder nicht.

Der Verteilungssatz von Nernst läßt sich aus dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck herleiten, der gegeben ist durch die Beziehung:

$$d\pi = -\frac{v}{V} dp_1 \dots \dots \dots (17)$$

wo  $p_1$  der Partialdruck des Lösungsmittels,  $v$  das Molekularvolumen im gasförmigen und  $V$  das im flüssigen Zustande bedeuten. Wenn wir zunächst die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten außer acht lassen oder uns auf Mischungen beziehen, in denen der Beeinflussungsfaktor Null wird, so können wir nach S. 31 für  $d\pi$  setzen:

$$d\pi = -\frac{RT}{V} d\ln(1-x),$$

woraus folgt:

$$v dp_1 = -RT d\ln(1-x) \dots \dots \dots (18)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 125; 1891.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 105; 1891.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 36; 1890 und 8, 110; 1891.

Kann der Dampf als ideales Gas betrachtet werden, was wir meistens annehmen dürfen, so wird  $v = \frac{RT}{P_1}$

$$d \ln p_1 = d \ln(1-x) \dots \dots \dots (19)$$

woraus durch Integration folgt:

$$p_1 = P_1(1-x) \dots \dots \dots (20)$$

wo  $P_1$  die Integrationskonstante, der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist.

Ebenso wäre für den zweiten (gelösten) Stoff

$$p_2 = P_2 x \dots \dots \dots (21)$$

Dies gilt aber nur unter Vernachlässigung der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten im flüssigen Zustande und bei normalem Verhalten der Komponenten. Ganz streng werden diese Beziehungen also gelten, wenn, wie wir noch sehen werden, der Beeinflussungsfaktor  $\alpha$  der Komponenten praktisch Null ist, was im Falle idealer Lösung eintreten wird, ein Fall, der, wie erwähnt, wohlgermerkt nur ein Spezialfall normalen Verhaltens normaler Komponenten in binären Flüssigkeitsgemischen ist. Würde, worauf eben der Nernstsche Verteilungssatz Bezug nimmt, eine Aenderung der Molekülzahl in der Mischung eintreten, beispielsweise eine Verbindung der beiden Komponenten vom Betrage  $y$  sich bilden, so wäre die Gesamtanzahl 1 der ursprünglich zusammengebrachten Komponenten, die wir ja immer betrachten, um  $y$  vermindert, und wenn die Verbindung im gasförmigen Zustand undissoziiert praktisch nicht vorhanden ist, würde also für die Partialdrucke der Komponenten der binären Flüssigkeit gelten:

$$p_1 = P_1 \frac{(1-x-y)}{1-y} \dots \dots \dots (22)$$

$$p_2 = P_2 \frac{x-y}{1-y} \dots \dots \dots (23)$$

Falls aber die Verbindung auch in der Gasphase bestünde, außerdem

$$p_y = P_y \frac{y}{1-y} \dots \dots \dots (24)$$

wo also  $p_y$  den Teildruck der undissoziierten Verbindung und  $P_y$  den hypothetischen Druck der undissoziierten Verbindung in reinem Zustand bedeuten würde. Man sieht aus dem Gesagten die weittragende

Bedeutung und Anwendung des Nernstschen Teilungssatzes, der auf konzentrierte Systeme strengere nur dann anzuwenden ist, wenn die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten vernachlässigt werden darf. Wir kommen auf diese Beeinflussung und ihre Wirkung weiter unten zurück.

#### 4. Die Marguleschen Beziehungen zwischen den Partialdrucken.

Anschließend an Helmholtz' Ideen hat Duhem<sup>1)</sup> als erster eine vollkommene thermodynamische Theorie der Dampfdrucke binärer Gemische entwickelt<sup>2)</sup>. Margules<sup>3)</sup> hat die Duhemschen Betrachtungen in eine der experimentellen Prüfung zugängliche Form gebracht. Die von Margules abgeleitete Beziehung zwischen den Partialdrucken lautet:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln(1-x)} = \frac{d \ln p_2}{d \ln x} \dots \dots \dots (25)$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrücke,  $(1-x)$  und  $x$  die Gehalte der flüssigen Phase in Molbrüchen sind.

Eine besonders einfache Ableitung dieser Duhem-Marguleschen Differentialgleichung gibt Gahl<sup>4)</sup>. Man denke sich  $n_1$  Mol eines Stoffes mit  $n_2$  Mol eines anderen Stoffes vermischt. Die Vermischungsarbeit hat den Wert:

$$A = RT \left( n_1 \ln \frac{P_1}{p_1} + n_2 \ln \frac{P_2}{p_2} \right) \dots \dots \dots (26)$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  die Dampfdrucke im Gemische,  $P_1$  und  $P_2$  die im freien Zustande bedeuten.

Daraus ergibt sich, wenn wir  $n_1$  verändern und  $n_2$  konstant lassen (also Zugabe einer Anzahl Mole der ersten Komponente zu einer konstant gehaltenen Anzahl Mole der zweiten Komponente)

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT \left[ \ln \frac{P_1}{p_1} + \left( n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_2} \right) \right] \dots \dots (27)$$

wenn wir die Gasgesetze als gültig ansehen.

Denkt man sich nun den Prozeß so ausgeführt, daß ein Mol des ersten Stoffes dem Gemisch zugefügt wird, so sieht man, daß

<sup>1)</sup> Potential Thermodynamique, Paris 1886.

<sup>2)</sup> C. r. **102**, 1449; 1886.

<sup>3)</sup> Sitz.-Ber. d. Wien. Akad. (2) **104**, 1243; 1895.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 178; 1900.

dabei nur Arbeit gegen den Druck  $p_1$  geleistet wird; es gilt auch die Gleichung:

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = RT \ln \frac{P_1}{p_1} \dots \dots \dots (28)$$

Gleichung 28 und 29 können also nur bestehen, wenn

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{d \ln p_2}{d n_1} = 0 \dots \dots \dots (29)$$

ist. Ebenso ergibt sich bei Differentiation nach  $\partial n_2$

$$n_1 \frac{\partial \ln p_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \ln p_2}{\partial n_2} = 0 \dots \dots \dots (30)$$

wenn man im Sinne behält, daß nur die Konzentration variiert werden darf, daß also nur eine Variable wesentlich ist, die Zusammensetzung, und wenn wir für die Molzahl des ersten und zweiten Stoffes die Molbrüche einführen, so dürfen wir schreiben:

$$(1-x) \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + x \frac{\partial \ln p_2}{\partial x} = 0 \dots \dots \dots (31)$$

oder

$$\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln(1-x)} = \frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln x} \dots \dots \dots (25)$$

Zwecks experimenteller Prüfung läßt sich diese Gleichung direkt verwenden, wenn man statt mit Differentialen mit endlichen Differenzen rechnen will oder aber, wenn man für eine Reihe korrespondierender Punkte der beiden Partialdruckkurven ihre Tangenten auf graphischem Wege ermittelt. Beide Verfahren sind ziemlich ungenau. 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  $(1-x)$  und  $x$  gegeben ist. Ein solches Funktionenpaar wäre z. B.

$$p_1 = P_1(1-x)^a \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 x^a \dots \dots \dots (32)$$

wobei  $P_1$  und  $P_2$  die Dampfdrucke der reinen Stoffe bedeuten.

Wenngleich Margules darauf hinwies, daß eine solche Lösung der Gleichung 25 den physikalischen Bedingungen nicht vollkommen entspricht, so hat Lehfeldt gezeigt<sup>2)</sup>, daß in einzelnen Fällen eine

<sup>1)</sup> Weitere Ableitungen der Margules'schen Beziehung gaben: Lehfeldt, Philos. Mag. (5) 40, 402; 1895. Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 321; 1898. Luther, Ostwalds Lehrb. d. allg. Chem. 2. Aufl. 3, 639.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. (5) 46, 42; 1898.

genügende Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten zu finden ist.

Auch die S. 85 gegebenen Gleichungen 20, 21, der Ausdruck des Nernstschen Teilungssatzes, sind ein solches Funktionenpaar, das in einzelnen Fällen den experimentellen Daten genügt. Doch ist dies ein besonderer Fall, und wir dürfen von vornherein darin nicht ein allgemeines Gesetz vermuten.

Eine ganz allgemeine Lösung obiger Differentialgleichungen gibt Margules in folgender Form.

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= P_1(1-x)^{\beta_0} e^{\beta_1 x + \frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3} \\ p_2 &= P_2 x^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3} \end{aligned} \right\} \dots \dots (33)$$

Hier bedeuten  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten, zwischen denen zufolge der Differentialgleichung 25 die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \beta_0 &= \alpha_0 - \alpha_1 \\ \beta_1 &= -\alpha_1 \\ \beta_2 &= \alpha_2 + \alpha_3 \\ \beta_3 &= -\alpha_3 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (34)$$

bestehen.

Unter Voraussetzung des van't Hoff-Raoult'schen Gesetzes, nach dem die Erniedrigung des Partialdruckes beiderseits in sehr verdünnten Lösungen normal angenommen ist, wird

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \beta_0 = 1 \\ \text{und } \alpha_1 &= \beta_1 = 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (35)$$

so daß die Margules'schen Lösungsgleichungen die Form annehmen:

$$p_1 = P_1(1-x) e^{\frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\alpha_3}{3} x^3} \dots \dots \dots (36)$$

$$p_2 = P_2 x e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3} \dots \dots \dots (37)$$

Für Berechnung der Konstanten  $\alpha$ ,  $\beta$  kann entweder eine von den gemessenen Partialdruckkurven verwendet werden, oder man bestimmt dieselben nach Margules aus den Tangenten an die Totaldampfdruckkurve  $P$  in den Punkten  $x=0$  und  $x=1$  mittels der folgenden Gleichungen:

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right) \log e = \log \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_0 + P_2 \right] - \log P_1 \dots (38)$$

$$\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}\right) \log e = \log \left[ P_1 - \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_1 \right] - \log P_2 \dots (39)$$

### 5. Prüfung der Margules'schen Beziehungen an isothermen Dampfdruckkurven.

Zawidzki hat an 13 binären Flüssigkeitsgemischen von Komponenten mit normalen und anomalen Dampfichten wie Total- und Partialdruckkurven, welche die allerverschiedensten Typen (additive, positive und negative) aufwiesen, die Gültigkeit der Margules'schen Beziehung gezeigt.

In folgender Tabelle sind die vom Verf. untersuchten Systeme unter qualitativer Skizzierung des Verlaufes der Totaldruckkurven und der Partialdruckkurven und Angabe der Werte der Koeffizienten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  wiedergegeben. Innerhalb der Fehlergrenze fallen die berechneten und die beobachteten Werte von  $P_1$ ,  $p_1$  und  $p_2$  zusammen.

Tabelle 6.

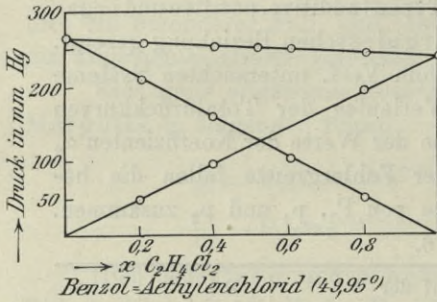
System		Verlauf der		Versuchstemp. in °C	$\alpha_2$ <sup>1)</sup>	$\alpha_3$ <sup>1)</sup>
Stoff 1 (1 — x)	Stoff 2 x	Totaldruck-	Partialdruck-			
		Kurven				
Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	positiv	positiv	49,99	0,312	— 0,0168
Aethylazetat	Tetrachlorkohlenstoff	positiv	positiv	"	0,302	+ 0,70
Tetrachlorkohlenstoff	Aethyljodid	positiv	positiv	"	0,341	+ 0,184
Aethylazetat	Aethyljodid	positiv mit Maximum	positiv mit stark ausgesprochenem Inflexionspunkt	"	1,297	— 0,832
Schwefelkohlenstoff	Methylal	positiv mit stark ausgespr. Maxim.		35,17	2,9	— 1,89
Schwefelkohlenstoff	Azeton	positiv mit stark ausgespr. Maxim.	negativ	"	4,82	— 3,12
Chloroform	Azeton	negativ mit Minimum		"	2,434	+ 1,478
Essigsäure	Benzol	positiv	positiv	49,99	0,00	+ 3,66
Essigsäure	Toluol	positiv mit Maximum	positiv	69,94	1,006	2,142
Essigsäure	Toluol	positiv mit Maximum	positiv	80,01	1,94	0,45
Essigsäure	Pyridin	negativ mit Minimum	negativ mit stark ausgespr. Inflexionspunkt	"	— 7,28	0,0
Pyridin	Wasser	positiv mit Maximum	negativ-positiv	—	—	—
Benzol	Aethylenchlorid	streng additiv	streng additiv	49,99	0	0,0
Propylenbromid	Aethylenbromid			"	0	0,0

<sup>1)</sup> Berechnet aus der Totaldruckkurve nach der Tangentialmethode.



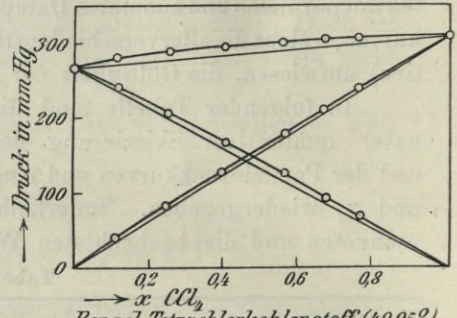
In den Fig. 25—28 sind einzelne Typen der von Zawidzki untersuchten Systeme zur Illustration dargestellt:

Fig. 25.



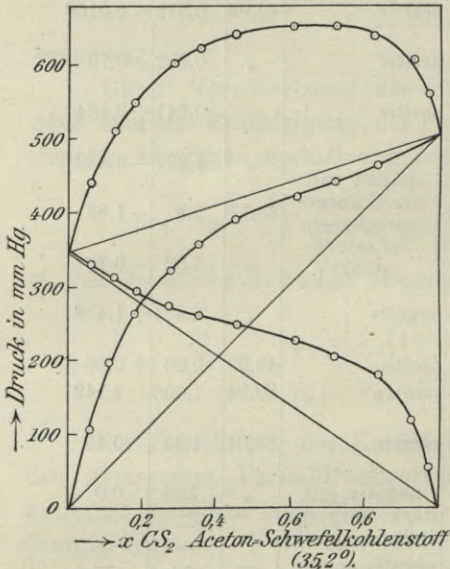
Benzol-Aethylenchlorid, als Beispiel additiven Verhaltens.

Fig. 26.



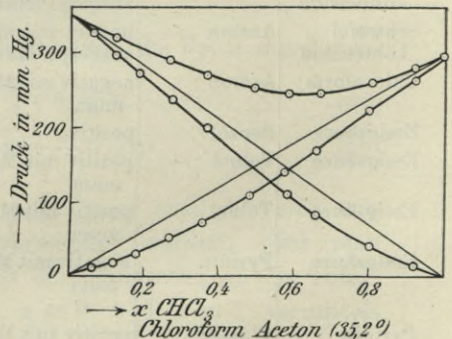
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, als Beispiel 'schwach positiver Abweichungen.

Fig. 27.



Schwefelkohlenstoff-Azeton, als Beispiel mit stark positiver Abweichung.

Fig. 28.



Azeton-Chloroform, als Beispiel mit stark negativer Abweichung, die zu einem Minimum führt.

Die übrigen untersuchten Systeme zeigen ganz analogen Verlauf mit diesen einzelnen Typen und, wie erwähnt, kann ihre quali-

tative Zugehörigkeit zu dem einen oder anderen Typus aus der in der Tabelle gegebenen Charakterisierung erschlossen werden.

Beachtenswert ist es, daß Zawidzki die Gültigkeit der Margules'schen Beziehung auch an den Systemen nachweisen konnte, bei denen der Dampf der einen Komponente assoziiert ist. In den Systemen

Essigsäure-Benzol  
und Essigsäure-Toluol

ist der Essigsäuredampf zum Teil assoziiert. Der Partialdruck  $p_1$  der Essigsäure setzt sich zusammen aus dem Partialdruck  $p_1'$  der einfachen und dem der Doppelmoleküle  $p_1''$  der Essigsäure.

Es gilt nun sowohl für  $p_1$  als  $p_1'$  und  $p_1''$  je eine Margules'sche Differentialgleichung und jeder Berechnungsart entsprechend eine bestimmte Konstante. In obiger Tabelle 6 beziehen sich die Konstanten auf  $p_1$ , den gesamten Teildruck der Essigsäure. In diesem Falle muß der Molbruch so gerechnet werden, daß man für jede Konzentration das „mittlere“ Molekulargewicht der Essigsäure, wie es sich unter diesen Bedingungen aus der Dampfdichte ergibt, in Rechnung setzt.

Für den Dampfdruck  $p_1'$  der Einzelmoleküle ist naturgemäß das einfache Molekulargewicht, für den Dampfdruck  $p_1''$  der Doppelmoleküle das doppelte Molekulargewicht in Rechnung zu setzen.

Folgende Tabelle 7 S. 92 u. 93 gibt die bei 69,94° am System Essigsäure-Toluol berechneten Werte wieder, für die Teildrucke der einfachen Essigsäuremoleküle (I), der Doppelmoleküle (III) und die Gesamtdrucke (II) der Essigsäure, wo neben den beobachteten die berechneten Werte  $p_1$ ,  $p_2$  und  $P$  stehen; natürlich sind für jeden Fall die Margules'schen Konstanten verschieden. So ist:

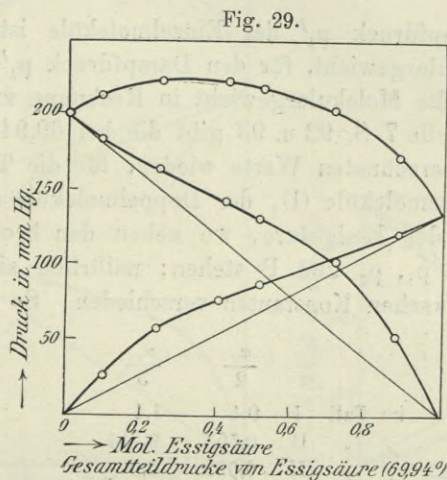
	$\frac{\alpha_2}{2}$	$\frac{\alpha_3}{3}$
im Fall I	0,4	1,4
„ „ II	0,503	0,714
„ „ III	0,921	0,0

Die drei Fig. 29—31 illustrieren den Verlauf der Total- und Partialdruckkurven in den einzelnen drei Fällen. Ganz ähnliche Berechnungen führt Zawidzki am betreffenden System bei 80,05° aus. Auch hier scheint innerhalb der Fehlergrenze im allgemeinen die Uebereinstimmung der Margules'schen Beziehung mit dem Experiment noch befriedigend.

Ta-

Gewichtsprozent Essigsäure	Mittleres Molgewicht der Essigsäure	Die Konzentration der Lösung wird ausgedrückt durch Molprozent			Im Fall I ist					
		I Einfache Molek.	II Molek. mittl. Mol-Gw.	III Doppelmolek.	$p_1$ beob.	$p_1$ berech.	$p_2$ beob.	$p_2$ berech.	P beob.	P berech.
9,51	193,1	13,82	9,42	7,48	13,7	16,2	186,1	181,0	199,8	197,2
25,34	98,8	34,27	24,03	20,64	20,5	21,5	167,3	167,5	187,8	189,0
43,15	101,1	53,76	40,88	36,80	24,6	23,9	145,2	153,9	169,8	177,8
53,95	102,1	64,32	51,40	47,38	26,4	25,6	130,7	139,7	157,1	164,6
71,14	103,1	79,12	68,79	65,47	29,2	28,9	101,9	100,3	131,1	129,2
88,79	104,2	92,33	87,50	85,86	31,9	32,9	54,8	43,1	86,8	76,0

Nun betont schon Zawidzki, daß es sich bei den Marguleschen Gleichungen 33 bzw. 36, 37 lediglich um Interpolationsformeln handelt, welche die experimentellen Daten wiedergeben. Direkt sagen



diese Beziehungen nichts aus über das gegenseitige Verhalten der Komponenten im flüssigen Zustande.

Die Konstanten obiger Formeln können also enthalten die Beeinflussung durch Assoziations- oder Dissoziationserscheinungen, aber auch den Faktor der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waalschen Konstanten a und b der Komponenten in der Mischung, der

belle 7.

Im Fall III ist						Im Fall II ist					
$p_1$ beob.	$p_1$ berech.	$p_2$ beob.	$p_2$ berech.	P beob.	P berech.	$p_1$ beob.	$p_1$ berech.	$p_2$ beob.	$p_2$ berech.	P beob.	P berech.
16,78	16,6	186,1	186,7	202,9	203,3	30,5	33,0	186,1	184,5	216,6	217,5
37,28	37,2	167,3	165,9	204,6	203,1	57,8	59,9	167,3	165,5	225,1	225,4
53,57	53,7	145,2	143,9	198,8	197,6	78,2	77,1	145,2	147,2	223,9	224,3
61,75	61,8	130,7	130,1	192,4	191,9	88,2	85,7	130,7	134,4	218,9	220,1
73,84	73,8	101,9	103,0	175,7	176,8	103,0	100,8	101,9	104,7	204,9	205,5
88,55	88,3	54,8	56,0	143,3	144,3	120,5	120,5	54,8	52,0	175,3	172,5

Fig. 30.

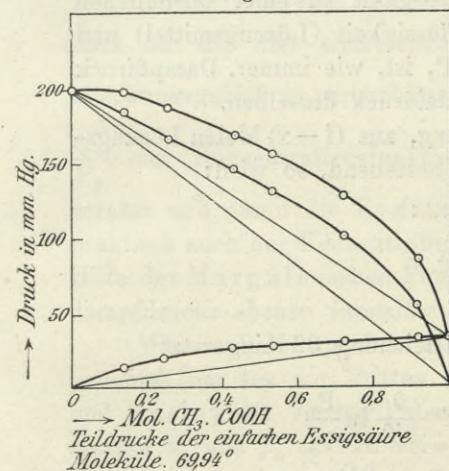
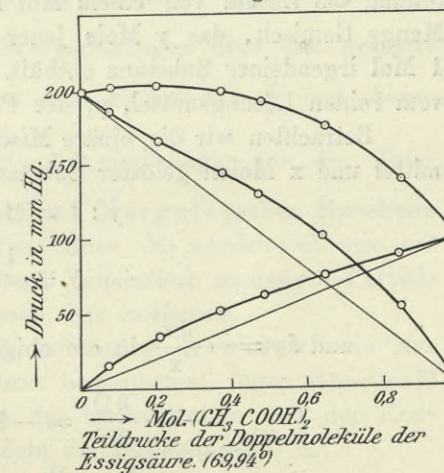


Fig. 31.



im allgemeinen ins Gewicht fallen muß, auch wenn sich der Molekularzustand der Komponenten in der Mischung nicht geändert hat.

### 6. Die Prüfung der Marguleschen Beziehung an isopiesticen Dampfdruckkurven.

Die Marguleschen Funktionen stellen aber nicht nur die Partialdampfdrucke binärer Systeme bei einer Temperatur dar, also die isothermen Partialdruckkurven, sondern auch die Partialdrucke der Komponenten eines Systems bei konstantem Druck, etwa beim

jeweiligen Siedepunkt unter Atmosphärendruck, wie M. A. Rosanoff und C. W. Easley<sup>1)</sup> gezeigt haben. Verff. führen aus, daß bei unendlicher Verdünnung gemäß dem Raoult'schen Gesetz  $\frac{P_1}{P_1} = x$ , also unabhängig von der Temperatur ist. Sie zeigen weiter, daß man bei organischen Gemischen  $\frac{P_1}{P_1}$  fast unabhängig von der Temperatur annehmen kann, indem dieser Wert eine ausschließliche Konzentrationsfunktion ist. Zum Nachweis gehen Verff. aus von der bekannten thermodynamischen Gleichung:

$$\frac{dQ}{dy} = -RT^2 \cdot \frac{d \ln \frac{P_1}{P_1}}{dT} \dots \dots \dots (39)$$

Hier bedeutet  $\frac{dQ}{dy}$  die Verdünnungswärme, d. h. die Wärmetönung bei Zusatz von einem Mol Flüssigkeit zu einer unendlichen Menge Gemisch, das y Mole jener Flüssigkeit (Lösungsmittel) und 1 Mol irgendeiner Substanz enthält.  $P_1$  ist, wie immer, Dampfdruck vom reinen Lösungsmittel,  $p_1$  der Partialdruck desselben.

Betrachten wir die binäre Mischung, aus  $(1-x)$  Molen Lösungsmittel und x Molen gelöster Substanz bestehend, so wird:

$$y : 1 = (1-x) : x$$

$$y = \frac{1-x}{x}$$

und  $dy = -\frac{dx}{x}$  in die obige Gleichung 39 eingesetzt

$$-x \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{p_1} = \frac{x}{RT^2} \cdot \frac{\partial Q}{\partial x} \dots \dots \dots (40)$$

Bei unendlicher Verdünnung wird  $x=0$  und damit  $\frac{\partial}{\partial T} \cdot \ln \frac{P_1}{p_1} = 0$ , der Ausdruck des Raoult'schen Gesetzes, nach dem die relative Dampfdruckerniedrigung in unendlich verdünnten Lösungen von der Temperatur unabhängig ist.

Das Raoult'sche Gesetz kann aber mit einer für praktische Zwecke erlaubten scheinbaren Annäherung für alle möglichen binären

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 641; 1910.

Mischungen, wenigstens von solchen von Nichtelektrolyten, erweitert werden. Verff. zeigen dies im Fall Toluol und Schwefelkohlenstoff, wo beim Mischen nach Linebarger<sup>1)</sup> eine beträchtliche Wärmeabsorption stattfindet. Es ist hier

$1-x$	$x \frac{\partial Q}{\partial x}$	$\frac{d}{dT} \ln \frac{P_1}{P_1^2}$
0,3	- 53,39	+ 0,00027
0,5	+ 1,29	- 0,000064
0,8	+ 23,32	- 0,000117

Auf diese Weise würde eine Temperaturänderung von  $10^0$  bei den Punkten  $(1-x) = 0,3, 0,5, 0,8$  eine Aenderung des Wertes von  $\ln \frac{P_1}{P_1}$  um 0,25, 0,006 und 0,012 % bewirken. Es wird also bei mäßigen Temperaturänderungen, selbst von  $40-50^0$ , die Aenderung von  $\ln \frac{P_1}{P_1}$  und infolgedessen auch  $\frac{P_1}{P_1}$  für alle gewöhnlichen Zwecke im Hinblick auf die hier eintretenden Wärmetönungen über das gesamte Mischungsgebiet zu vernachlässigen sein. Es sind also  $\frac{P_1}{P_1}$  und ebenso  $\frac{P_2}{P_2}$  nur Konzentrationsfunktionen und unabhängig von der Temperatur und damit die Koeffizienten der Marguleschen Beziehung praktisch auch nur Konzentrationsfunktionen. Es werden sich also mit Hilfe der Marguleschen Funktionen isopiestic gemessene Partialdampfdrucke ebenso darstellen lassen, wie isotherme.

Während Margules selbst und später Zawidzki die Exponenten nur bis zur dritten Potenz berechneten, fügen Rosanoff und Easley die vierten Potenzen der Konzentration und der Konstanten  $\alpha_4$  und  $\beta_4$  zu und verwandeln die Beziehungen<sup>3)</sup> in:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= P_1 x e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x)^3 - \frac{\alpha_4}{4}(1-x)^4} \\ p_2 &= P_1 (1-x) e^{\frac{\beta_2}{2}x^2 + \frac{\beta_3}{3}x^3 + \frac{\beta_4}{4}x^4} \end{aligned} \right\} \dots \dots (41)$$

wo zwischen den Koeffizientengruppen die Beziehungen herrschen

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 \quad \beta_3 = -\alpha_3 - 2\alpha_4 \quad \beta_4 = \alpha_4 \quad \dots (42)$$

Verff. vereinigen beide Gleichungen zu einer, woraus

<sup>1)</sup> Physical Review **3**, 428; 1826.

<sup>2)</sup> T = 316 (d. i. ca.  $43^0$ ) und R = 2.

<sup>3)</sup> Hier sind die Bezeichnungen von  $(1-x)$  und  $x$  vertauscht gegen die frühere Bezeichnungsweise auf S. 88.

$$\ln \frac{p_1(1-x)}{p_2} = \ln \frac{P_1}{P_2} + \alpha_2 \left[ (1-x) - \frac{1}{2} \right] + \frac{\alpha_3}{2} \left[ (1-x)^2 - \frac{1}{3} \right] + \frac{\alpha_4}{3} \left[ (1-x)^3 - \frac{1}{4} \right] \quad (43)$$

folgt. Auf Grund der Messungen finden Verf. die numerischen Werte der Koeffizienten einschließlich derjenigen von  $\ln \frac{P_1}{P_2}$  nach der Methode der kleinsten Quadrate. Der hierbei erhaltene Wert von  $\ln \frac{P_1}{P_2}$  entspricht annähernd demjenigen bei der mittleren in Frage kommenden Temperatur. Ich lasse eine Uebersicht über die vom Verf. beim Siedepunkt untersuchten Systeme mit den Koeffizienten und der Charakteristik der Partialdruckkurven folgen.

Tabelle 8.

System	$\ln \frac{P_1}{P_2}$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	Bemerkung über den Verlauf der Partialdruckkurven
Benzol-Tetrachlorkohlestoff	+ 0,097291	+ 0,22284	- 0,31950	+ 0,4465	-	Benzol leicht negativ, CCl <sub>4</sub> leicht positiv
Benzol-Aethylenchlorid	- 0,06854	- 0,066679	+ 1,0587	- 1,5598	-	Nahezu additiv
Schwefelkohlenstoff-Azeton	a) + 0,36248	+ 4,4425	- 3,1308	-	-	C <sub>2</sub> S positiv-negativ <sup>1)</sup> . Azeton negativ-positiv. Mit 3 Gliedern (a) werden die Versuche nicht gut wiedergegeben, sondern erst mit 5 Gliedern (b)
	b) + 0,35418	+ 7,3601	- 22,963	+ 37,445	- 20,879	
Chloroform-Azeton	a) - 0,14773	- 1,6860	- 0,26970	- 1,7022	-	CHCl <sub>3</sub> negativ-positiv, Azeton positiv-negativ
	b) - 0,14462	- 2,1569	+ 3,3480	- 6,2122	+ 5,1637	
Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlestoff	+ 0,9436	+ 0,69682	- 0,90708	+ 0,40993	-	C <sub>2</sub> S positiv, CCl <sub>4</sub> negativ
Essigsäure-Benzol	- 1,3093	+ 0,98625	+ 0,52373	+ 0,84538	-	Essigsäure negativ, Benzol positiv

<sup>1)</sup> Bei dieser Charakteristik ist zuerst der Teil der Partialdruckkurve genannt, in dem die Konzentration an genanntem Stoff kleiner ist.

Aus den Rosanoff-Easleyschen Versuchen geht zweifelsohne hervor, daß auch ihre isopiesticen Dampfdruckmessungen durch die Marguleschen Lösungsfunktionen darstellbar sind, also die Partialdrucke bei konstantem Totaldruck und wechselnder Temperatur nur von der Konzentration abhängen.

Berücksichtigt man nur zwei Koeffizienten in den Marguleschen Lösungsfunktionen, so sieht man, daß die aus den isopiesticen Messungen Rosanoffs und den isothermen Messungen Zawidzkis berechneten Werte von  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  gut übereinstimmen. So wurde für das System Schwefelkohlenstoff-Azeton gefunden:

	von Rosanoff	von Zawidzki
$\alpha_2$	+ 4,4426	+ 4,82
$\alpha_3$	- 3,1308	- 3,12

Daß der Unterschied der beiden Werte von  $\alpha_2$  nicht auf dem Einfluß der Temperatur beruht, sondern auf einem Fehler, der in Zawidzkis graphischer Methode zur Bestimmung seiner Konstanten liegt, illustriert Rosanoff dadurch, daß er zeigt, daß seine Konstante Zawidzkis eigene Beobachtungen besser wiedergibt, als bei Zugrundelegung der Zawidzkischen Konstanten.

Mol % CS <sub>2</sub> in der Flüssigkeit	Mol % CS <sub>2</sub> im Dampf		
	beobachtet von Zawidzki	berechnet mit $\alpha_2$ nach Rosanoff	berechnet mit $\alpha_2$ nach Zawidzki
18,57	46,66	45,0	48,5
28,15	54,27	53,7	56,7
35,26	57,77	57,8	60,1
45,02	61,18	61,5	62,7
57,16	64,37	64,6	64,4
67,13	66,81	66,9	65,7
72,08	68,31	68,3	66,6
82,80	72,07	72,4	70,3
92,16	80,09	81,8	78,2

Die Unterschiede zwischen Rosanoffs und Zawidzkis Versuchen an beiden Enden sind nach Rosanoff darauf zurückzuführen, daß eine Gleichung mit drei Gliedern die Versuchsergebnisse nicht genau wiederzugeben vermag.

## 7. Graphische Zerlegung der Totaldruckkurven in die Partialdruckkurven nach Bose.

Und nun einiges über die experimentelle Bestimmung der Partialdruckkurven.

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitgemische.

Dieselbe erfolgt im Prinzip derart, daß man von einer verhältnismäßig großen Menge der Mischung eine verhältnismäßig kleine Menge abdestilliert, sei es bei bestimmter, für alle Mischungen konstanter Temperatur (isotherme Messung), sei es beim Siedepunkt der Mischung (isopiestiche Messung). Hierbei muß vor allem zur Vermeidung der Fehler darauf gesehen werden, daß die Menge abdestillierten Dampfes die Konzentration der ursprünglichen Mischung praktisch nicht ändert.

Aus der Zusammensetzung des kondensierten Dampfes lassen sich nun ohne weiteres die Partialdrucke der beiden Komponenten ermitteln. Die Zusammensetzung findet man ihrerseits in der Weise, daß man z. B. den Brechungsexponenten bestimmt, nachdem man vorher die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Konzentration der binären Mischung des betreffenden Systems festgestellt hat. Es läßt sich dann aus dem gefundenen Brechungsexponenten des kondensierten Destillates ohne weiteres seine Zusammensetzung interpolatorisch ermitteln. Diese geschilderte Methode, wie sie sowohl von Zawidzki als von Rosanoff angewendet wurde, ist oft mit erheblicher Mühe verbunden und kann auch oft nur mit geringer Genauigkeit durchgeführt werden.

Bose<sup>1)</sup> hat bereits darauf hingewiesen, daß im Hinblick auf die relativ viel größere Schwierigkeit bei Messung der Partialdrucke als der der Totaldrucke es zweckdienlich sein dürfte, eine vorgegebene Beobachtungsreihe der Totaldrucke  $(p_1 + p_2) = f(x)$  mit Hilfe der Duhem-Marguleschen Differentialgleichungen in die Einzeldrucke  $p_1$  und  $p_2$  zu zerlegen.

Eine solche graphische Näherungsmethode der Zerlegung der Total- in Partialdruckkurven wurde von A. Marschall<sup>2)</sup> und von Bose<sup>3)</sup> gegeben. Zu diesem Zwecke befreit Bose die Duhem-Margulesche Gleichung zunächst von den Logarithmen:

$$\frac{d p_1}{d x} \cdot \frac{x}{p_1} = - \frac{d p_2}{d x} \cdot \frac{(1-x)}{p_2} \quad \dots \dots \dots (44)$$

und bringt sie auf die vorteilhaftere Gestalt:

$$\frac{p_1}{p_2} = - \frac{x}{1-x} \cdot \frac{\frac{d p_1}{d x}}{\frac{d p_2}{d x}} \quad \dots \dots \dots (45)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 480.

<sup>2)</sup> Trans. Chem. Soc. 89, 1350; 1906.

<sup>3)</sup> Phys. Zeitschr. 8, 350; 1907.



Man kann nunmehr ein kombiniertes, graphisches und rechnerisches Näherungsverfahren anwenden, mittels dessen es gelingt,  $p = p_1 + p_2$  in die Einzelteile  $p_1$  und  $p_2$  zu zerlegen.

Die Funktion verläuft zwischen 0 und 1 derart, daß sie bei 0 den Wert  $p_1$ , bei 1 den Wert  $p_2$  hat, die den reinen Substanzen 1 und 2 zukommen. Im übrigen ist von  $p$  nur zu verlangen, daß es im ganzen Intervall von 0—1 eindeutig positiv und stetig sei, weil negative Dampfdruckkurven (nicht negativ im Sinne unserer Definition nach der Richtung der Abweichungen von der Mischungsregel) keine physikalische Bedeutung haben.

Ist  $p$  gegeben, so sind damit und durch die Differentialgleichung  $p_1$  und  $p_2$  eindeutig bestimmt, denn nur eine innere Teilung jeder Ordinate  $p$  hat einen physikalischen Sinn.

Es läuft dies also auf eine Aufgabe hinaus, die sich folgendermaßen formulieren läßt:

Die Reihe der  $p$ -Werte ist derartig in zwei Reihen von Summanden  $p_1$  und  $p_2$  zu zerlegen, daß für jedes  $x$

$$\frac{p_1}{p_2} = - \frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{\frac{d p_1}{d x}}{\frac{d p_2}{d x}} \text{ ist . . . . . (46)}$$

Zu diesem Zwecke zeichnet man die  $p$ -Kurve möglichst genau und legt auf Grund dieser graphischen Darstellung eine Tabelle an, die in gleichen, kleinen Intervallen und zwar 0,05 von  $x$  die Werte von  $p$  wiedergibt. Nunmehr zeichnet man willkürlich zwei einander ähnliche glatte Kurven für die Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$ , für die man zunächst nur die Bedingung genügen läßt, daß für die Meßpunkte die Summe der beiden Partialdruckordinaten stets innerhalb der graphischen Konstruktionsfehler den Wert der jeweiligen Ordinaten für  $p$  ergibt. Mit den so erhaltenen Ausgangswerten von  $p_1$  und  $p_2$  bildet man einerseits den Ausdruck  $\frac{p_1}{p_2}$ , andererseits entnehme man möglichst genau der

Zeichnung die Tangentenrichtung  $\frac{d p_1}{d x}$  und  $\frac{d p_2}{d x}$  und bilde den Ausdruck

$$- \frac{x}{(1-x)} \cdot \frac{\frac{d p_1}{d x}}{\frac{d p_2}{d x}}$$

Dieser Ausdruck ergibt sich natürlich infolge der ursprünglich willkürlichen Zeichnung nicht gleich  $\frac{p_1}{p_2}$ , weil die  $p_1$ - und  $p_2$ -Kurven noch nicht die richtige Form haben. Nun zeichnet man die gefundenen

$\frac{dp_1}{dx}$ -Werte vorteilhaft zunächst einmal als Funktion von  $x$  und legt  $\frac{dp_2}{dx}$

eine glatte Kurve hindurch, wodurch die Fehler der einzelnen Werte teilweise ausgeglichen werden. Aus den auf diese Weise ermittelten Werten von

$$-\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}} \quad \text{und} \quad \frac{p_1}{p_2}$$

nimmt man nunmehr einen mittleren Wert und berechnet mit diesen so korrigierten Werten  $\frac{p_1}{p_2}$  unter Verwendung gegebener  $p$ -Werte die ersten Näherungswerte von  $p_1$  und  $p_2$ . Diese zeichnet man nun und gleicht sie graphisch aus unter steter Einhaltung der Bedingung, daß die Summe beider gleich  $p$  sein muß.

Für die Wahl eines Zwischenwertes ist zu beachten, daß im mittleren Gebiet meist  $\frac{p_1}{p_2}$  genauer ist als der andere Ausdruck, an den Enden des Gebietes aber umgekehrt. Man hat also im mittleren Gebiet eventuell dem Ausdruck  $\frac{p_1}{p_2}$ , an den Enden aber dem Ausdruck

$$-\frac{x}{1-x} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}} \quad \text{größeres Gewicht beizulegen.}$$

Mit den so erhaltenen Näherungswerten zeichnet man von neuem die nun verbesserten Partialdruckkurven  $p_1$  und  $p_2$  und wiederholt von diesen neuen Kurven ausgehend das beschriebene Verfahren, in-

dem man die  $\frac{dp_1}{dx}$ -Werte bildet, sie graphisch ausgleicht, Zwischen-

werte von  $\frac{p_1}{p_2}$  und  $-\frac{x}{1(-x)} \cdot \frac{\frac{dp_1}{dx}}{\frac{dp_2}{dx}}$  sucht und mittels p eine Reihe

zweiter Annäherungswerte von  $p_1$  und  $p_2$  erhält. Gegebenenfalls wiederholt man dieses Verfahren noch ein drittes Mal, um dritte Annäherungswerte für  $p_1$  und  $p_2$  zu gewinnen.

Diese Methode erfordert Geduld und zeichnerisches Geschick, führt aber schließlich zu exakten Resultaten, wie Bose gezeigt hat.

Bei Prüfung der graphischen Methode an möglichst komplizierten Beobachtungsreihen von Zawidzki ergab sich, daß bei derartigen Zerlegungen die Abweichungen von den Beobachtungen sich noch besser anpaßten, als die geschlossene Interpolationsformel, die Zawidzki zu seinen eigenen Beobachtungen verwendet hat und die sich aus der Margulesschen Differentialgleichung ergibt, wie folgende tabellarische Zusammenstellung zeigt.

Tabelle 9.

System		Essigsäure-Pyridin		Schwefelkohlenstoff-Azeton	
		Essigsäure	Pyridin	Schwefelkohlenstoff	Azeton
Mittlerer Fehler in mm	nach Zawidzki	2,6	5,0	9	6,1
Mittlerer Fehler in % des mittleren Dampfdruckes		3,1	11,7	1,3	2,7
Mittlerer Fehler in mm	nach Bose	1,3	1,8	3,4	2,8
Mittlerer Fehler in % des mittleren Dampfdruckes		1,6	4,2	0,5	1,2
Mittlerer Fehler in mm	nach Marschall	—	—	4,0	4,3
Mittlerer Fehler in % des mittleren Dampfdruckes		—	—	0,6	1,9

Diese Methode kann also dann Verwendung finden, wenn die direkte Messung der Partialdrucke mit allzugroßer Mühe verbunden ist und mit zu geringer Genauigkeit durchgeführt werden kann.

### 8. Versuche zur Deutung der verschiedenen Typen der Dampfdruckkurven.

Wie bereits oben erwähnt, werden in einzelnen Fällen die Koeffizienten der Margules'schen Lösungsfunktionen praktisch Null. Es gehen dann die Gleichungen für die Partialdrucke in die Gleichungen einer Geraden über, indem

$$p_1 = P_1(1 - x) \quad \dots \quad (20)$$

$$p_2 = P_2 x \quad \dots \quad (21)$$

wird. In diesem Falle also sind die Partialdruckkurven wie die Totaldruckkurve, für die

$$P = p_1 + p_2 = P_1 - P_1 x + P_2 x = x(P_2 - P_1) + P_1 \quad (46)$$

gilt, Gerade, also die Partial- und Totaldrucke sind eine lineare Funktion der Zusammensetzung. Im weiteren folgt, daß das Konzentrationsverhältnis in der Dampfphase zu dem in der flüssigen Phase konstant ist:

$$\frac{\frac{p_1}{p_2}}{(1-x)} = \frac{P_1}{P_2} = \text{konst.}$$

In einem solchen Falle würde also das Henry'sche Absorptionsgesetz, das streng nur für verdünnte Lösungen gilt, über das gesamte Konzentrationsgebiet gelten. Mit anderen Worten: Es wird der Löslichkeitskoeffizient dem Verhältnis der Konzentrationen der reinen Flüssigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande gleich.

I. Ein derartig geradliniger Verlauf der Totaldampfdruckkurve wurde an folgenden Systemen beobachtet:

Hexan-Oktan <sup>1)</sup>	Aethylenbromid-Propylenbromid <sup>2)</sup>
Aethylazetat-Aethylpropionat <sup>1)</sup>	Benzol-Chlorbenzol <sup>4)</sup>
Benzol-Toluol <sup>1)</sup>	Benzol-Brombenzol <sup>4)</sup>
Toluol-Aethylbenzol <sup>1)</sup>	Toluol-Chlorbenzol <sup>4)</sup>
Chlorbenzol-Brombenzol <sup>1)</sup>	Toluol-Brombenzol <sup>4)</sup>
Methylalkohol-Aethylalkohol <sup>1)</sup>	CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> Cl (bei 9,5°) <sup>5)</sup>
Aethylenchlorid-Benzol <sup>2), 3)</sup>	ClCl <sub>4</sub> + C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (bei 50°) <sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> S. Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; 1902 und **83**, 68; 1903.

<sup>2)</sup> Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.

<sup>3)</sup> Nach A. Schulze und H. Hock ist die Dampfdruckkurve additiv bei 8,75°, 25°, 50° und 95°.

<sup>4)</sup> Linneberger, Journ. of the Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690; 1895.

<sup>5)</sup> Hartmann, Comm. from the Physic. Lab. Leiden Nr. 43, 1898.

<sup>6)</sup> Leffeldt, Philos. Mag. (5) **40**, 398, 1895; **46**, 42, 1898; **47**, 284, 1899.

Wie wir sehen, handelt es sich in fast allen Fällen um Systeme normaler Komponenten. Wir dürfen also hier aus dem geradlinigen Verlauf der Dampfdruckkurve schließen, daß sie sich im Gemisch normal verhalten, wobei der Beeinflussungsfaktor praktisch von Null nicht verschieden sein wird, d. h. also praktisch  $b_1 \sqrt{a_2} = b_2 \sqrt{a_1}$  ist, was meist bei naheliegenden kritischen Drucken mit einiger Annäherung erfüllt sein wird. So ist z. B. der kritische Druck

von Hexan . . .	29,8	von Oktan . . .	25,2
„ Chlorbenzol . .	44,6	„ Brombenzol . .	44,6
„ Aethylenchlorid	53,0	„ Benzol . . .	50,0

Nur ein System, Methylalkohol-Aethylalkohol, mit ausgesprochen assoziierten Komponenten zeigt geradlinigen Verlauf. Nach dem früher Gesagten dürfen wir hier keineswegs auf normales Verhalten der Komponenten schließen, wie leicht einzusehen ist, sondern werden annehmen müssen, daß der geradlinige Verlauf auf zufällige Kompensationswirkung zweier inverser Einflüsse zurückzuführen ist.

Ueberblicken wir die übrigen bisher untersuchten binären Dampfdruckkurven, sofern die beiden Stoffe im gesamten Konzentrationsgebiet mischbar sind.

II. Positive Kurven ohne Maximum wurden gefunden bei folgenden Systemen:

Tetrachlorkohlenstoff-Aethyljodid <sup>1)</sup>	Aethylbromid-Aethyljodid <sup>10)</sup>
„ -Benzol <sup>1)</sup>	Schwefelkohlenstoff-Benzol <sup>8), 9), 14), 13),</sup>
„ -Chloroform <sup>2)</sup>	<sup>11)</sup>
„ -Toluol <sup>3), 12)</sup>	Aethylalkohol-Aether <sup>7), 2)</sup>
„ -Chlorbenzol <sup>4)</sup>	„ -Azeton <sup>2), 6)</sup>
„ -Schwefelkohlenstoff <sup>5), 8), 13)</sup>	Methylalkohol-Azeton <sup>2), 7)</sup> (nach Petit liegt ein Maximum vor)

<sup>1)</sup> Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900. (Auch die Partialdruckkurven sind positiv.)

<sup>2)</sup> Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

<sup>3)</sup> Linnebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615 u. 619; 1895.

<sup>4)</sup> Kohnstamm, Diss. Amsterd. 1902.

<sup>5)</sup> Berthelot, C. r. **57**, 430; 1863.

<sup>6)</sup> Thayer, Journ. Phys. Chem. **3**, 36; 1899.

<sup>7)</sup> Petit, Journ. Phys. Chem. **3**, 349; 1899.

<sup>8)</sup> Regnault, Mém. de l'Acad. de France **26**, 715; 1862.

<sup>9)</sup> Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 994; 1899.

<sup>10)</sup> Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495; 1884.

<sup>11)</sup> Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193; 1899.

<sup>12)</sup> Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **40**, 398; 1895 und (5) **46**, 42; 1898.

<sup>13)</sup> Brown, Journ. Chem. Soc. **39**, 304; 1881.

<sup>14)</sup> Guglielmo, Rend. R. Accad. dei Linc. (5) **1**, 242, 294; 1892.

Amylalkohol-Benzol <sup>3)</sup>	Wasser-Essigsäure <sup>12)</sup>
„ -Hexan <sup>3)</sup>	„ -Propionsäure <sup>12)</sup>
Azeton-Aether <sup>2), 11)</sup>	„ -Azeton <sup>10)</sup>
„ -Phenol <sup>4)</sup>	Kohlendioxyd-Schwefelsäure <sup>8)</sup>
Essigsäure-Benzol <sup>1)</sup>	„ -Schwefelkohlenstoff <sup>9)</sup>
Amylen-Nitrobenzol <sup>5)</sup>	Schwefeldioxyd-Kohlensäure <sup>7)</sup>
Methyljodid-Nitrobenzol <sup>5)</sup>	Sauerstoff-Stickstoff <sup>6)</sup>

Gleichzeitiges Auftreten eines Maximums beobachtet man bei den Systemen:

Tetrachlorkohlenstoff-Aethyljodid <sup>13)</sup>	Isobutyljodid-Isopropylalkohol <sup>16)</sup>
„ -Methylalkohol <sup>14)</sup>	„ -Isobutylalkohol <sup>16)</sup>
„ -Aethylalkohol <sup>15)</sup>	„ -Amylalkohol <sup>16)</sup>
„ -Azeton <sup>15)</sup>	Amyljodid-Propylalkohol <sup>17)</sup>
„ -Aethylazetat <sup>13)</sup>	Amylbromid-Propylalkohol <sup>17)</sup>
Aethyljodid-Aethylazetat <sup>13)</sup>	„ -Isobutylalkohol <sup>17)</sup>
„ -Methylalkohol <sup>16)</sup>	„ -Amylalkohol <sup>17)</sup>
„ -Aethylalkohol <sup>16)</sup>	Aethylenbromid-Isobutylalkohol <sup>16)</sup>
„ -Propylalkohol <sup>16)</sup>	„ -Amylalkohol <sup>16)</sup>
„ -Isopropylalkohol <sup>16)</sup>	Schwefelkohlenstoff-Methylal <sup>13)</sup>
„ -Azeton <sup>16)</sup>	„ -Aethylbromid <sup>16)</sup>
„ -Nitromethan <sup>18)</sup>	„ -Methylazetat <sup>16)</sup>
„ -Hexan <sup>18)</sup>	„ -Aethyljodid <sup>16)</sup>
Isobutyljodid-Methylalkohol <sup>16)</sup>	„ -Azeton <sup>16), 13)</sup>
„ -Aethylalkohol <sup>16)</sup>	„ -Isopropylalkohol <sup>16)</sup>
„ -Propylalkohol <sup>16)</sup>	„ -Aethyläther <sup>16)</sup>

<sup>1)</sup> Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900. (Auch die Partialdruckkurven sind positiv.)

<sup>2)</sup> Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

<sup>3)</sup> Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; 1902 u. **83**, 68; 1903.

<sup>4)</sup> Schreinemaker, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 485; 1902.

<sup>5)</sup> Konowalow, Drud. Ann. **10**, 360, 136; 1903.

<sup>6)</sup> Linde, Zeitschr. d. ges. Kälte-Ind. **5**, 197; 1893 und E. C. Baly, Phil. Mag. (5) **49**, 517; 1900.

<sup>7)</sup> A. Blümcke, Wied. Ann. **34**, 10; 1888 und **36**, 911; 1889. F. Caubet, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 257; 1902.

<sup>8)</sup> de Khanikoff et W. Louguinine, Ann. Chim. Phys. (4) **11**, 412; 1867 und S. Setschenow, Ann. Chim. Phys. (6) **25**, 226; 1892.

<sup>9)</sup> Woukoloff, C. r. **108**, 677; 1889.

<sup>10)</sup> Carveth, Journ. of Phys. Chem. **3**, 193; 1899.

<sup>11)</sup> Cunaeus, Diss. Amsterd. 1909; Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 232, 1901.

<sup>12)</sup> Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34; 1881.

<sup>13)</sup> Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.

<sup>14)</sup> Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 999; 1899.

<sup>15)</sup> Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

<sup>16)</sup> A. Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384; 1899.

<sup>17)</sup> Holley, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 457; 1902.

<sup>18)</sup> Halban, Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 129.

Schwefelkohlenstoff-Aethylazetat <sup>4)</sup>	Isopropylalkohol-Benzol <sup>4)</sup> , <sup>13)</sup>
„ -Aethylalkohol <sup>22)</sup> , <sup>4)</sup>	Isobutylalkohol-Benzol <sup>4)</sup> , <sup>13)</sup>
Hexan-Propylalkohol <sup>16)</sup>	„ -Toluol <sup>4)</sup>
„ -Isobutylalkohol <sup>16)</sup>	Tert. Butylalkohol-Benzol <sup>13)</sup>
„ -Benzol <sup>17)</sup>	Amylalkohol-o-Xylol <sup>4)</sup>
Aethan-Stickoxydul <sup>15)</sup>	„ -m-Xylol <sup>4)</sup>
Aethan-Azetylen <sup>15)</sup>	„ -p-Xylol <sup>4)</sup>
„ -Chlorwasserstoff <sup>14)</sup>	„ -Amylazetat <sup>12)</sup>
Benzol-Aethylazetat <sup>1)</sup> , <sup>4)</sup>	Allylalkohol-Benzol <sup>4)</sup>
Methylalkohol-Azeton <sup>4)</sup> , <sup>3)</sup>	„ -Toluol <sup>4)</sup>
„ -Methylazetat <sup>4)</sup> , <sup>12)</sup>	Azetan-Methylazetat <sup>4)</sup>
„ -Aethylazetat <sup>4)</sup>	Essigsäure-m-Xylol <sup>4)</sup>
„ -Chloroform <sup>3)</sup> , <sup>4)</sup> , <sup>6)</sup>	„ -Toluol <sup>1)</sup>
„ -Methylzyanid <sup>8)</sup>	Buttersäure-Brombenzol <sup>1)</sup> , <sup>4)</sup>
„ -Benzol <sup>2)</sup> , <sup>4)</sup>	Wasser-Aethylalkohol <sup>3)</sup> , <sup>13)</sup> , <sup>18)</sup> , <sup>23)</sup>
Aethylalkohol-Chloroform <sup>3)</sup> , <sup>4)</sup> , <sup>7)</sup>	„ -Propylalkohol <sup>3)</sup> , <sup>18)</sup>
„ -Aethylazetat <sup>4)</sup>	„ -Isopropylalkohol <sup>4)</sup> , <sup>10)</sup> , <sup>13)</sup> , <sup>19)</sup>
„ -Methylzyanid <sup>8)</sup>	„ -Tert.-Butylalkohol <sup>11)</sup> , <sup>13)</sup>
„ -Benzol <sup>2)</sup> , <sup>4)</sup> , <sup>9)</sup>	„ -Allylalkohol <sup>20)</sup>
„ -Toluol <sup>9)</sup> , <sup>16)</sup>	„ -Buttersäure <sup>18)</sup> , <sup>20)</sup> , <sup>4)</sup>
Propylalkohol-Benzol <sup>4)</sup> , <sup>13)</sup>	„ -Chloral <sup>21)</sup>
„ -Toluol <sup>4)</sup>	„ -Pyridin <sup>1)</sup> , <sup>5)</sup>
Isopropylalkohol-Aethylazetat <sup>4)</sup>	

- 1) Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.  
 2) Haywood, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 999; 1899.  
 3) Haywood, Journ. of Phys. Chem. **3**, 317; 1899.  
 4) A. Ryland, Amer. Chem. Journ. **22**, 384; 1899.  
 5) Goldschmied und Constam, Ber. **23**, 1587; 1890.  
 6) Petit, Journ. of Phys. Chem. **3**, 349; 1899.  
 7) Thayer, Journ. of Phys. Chem. **3**, 36; 1899.  
 8) Vincent et Delachanel, Ann. Chim. Phys. (5) **20**, 207.  
 9) Lehfeldt, Philos. Mag. (5) **40**, 397; 1895 und (5) **46**, 42; 1898.  
 10) Linnemann, Lieb. Ann. **136**, 37; 1865.  
 11) Buterlow, Lieb. Ann. **162**, 228, 1892.  
 12) Holley, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 457; 1902.  
 13) S. Young und E. C. Fortey, Journ. Chem. Soc. **81**, 717, 739, **83**, 45; 1903  
 14) N. Quint, Diss. Amsterdam 1900.  
 15) Kuenen, Phil. Mag. (5) **40**, 173; 1895; **44**, 179; 1897 und Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 667; 1897.  
 16) S. Young, Journ. Chem. Soc. **81**, 768; 1902; **83**, 68; 1903.  
 17) D. H. Jakson und S. Young, Journ. Chem. Soc. **73**, 922; 1898.  
 18) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34; 1881.  
 19) Erlenmeyer, Lieb. Ann. **126**, 305; 1863.  
 20) Konowalow, Berl. Ber. **17**, 1531; 1889.  
 21) J. C. Christensen, Journ. Phys. Chem. **4**, 585; 1900.  
 22) Aluard, Ann. Chim. Phys. (4), **1**, 243; 1864 und Berthelot, C. r. **57**, 410; 1863.

III. Negativer Verlauf der Totaldampfdruckkurven wurde gefunden bei folgenden 12 Systemen:

Chloroform-Benzol <sup>1), 2)</sup>	Methylalkohol-Aether <sup>1)</sup>
„ -Toluol <sup>1), 2)</sup>	Aethylalkohol-Ammoniak <sup>4)</sup>
„ -Aethyläther <sup>1)</sup>	Propylalkohol-Ammoniak <sup>4)</sup>
Benzol-Aethylbromid <sup>5)</sup>	Isobutylalkohol-Ammoniak <sup>4)</sup>
„ -Azeton <sup>1)</sup>	Paraldehyd-Azetalddehyd <sup>6)</sup>
„ -Aether <sup>1)</sup>	Wasser-Glyzerin <sup>3)</sup>

Das gleichzeitige Auftreten eines Minimums<sup>7)</sup> wurde beobachtet bei den Systemen:

Ameisensäure-Pyridin <sup>9), 10)</sup>	Essigsäure-Picolin <sup>16)</sup>
„ -Picolin <sup>10)</sup>	Propionsäure-Pyridin <sup>9), 10)</sup>
„ -Trimethylamin <sup>16)</sup>	Azeton-Chloroform <sup>11), 12), 13)</sup>
Essigsäure-Triäthylamin <sup>10)</sup>	Methylazetat-Chloroform <sup>13)</sup>
„ -Pyridin <sup>9), 10), 12)</sup>	Wasser-Hydrazin <sup>15)</sup>
„ -Trimethylamin <sup>16)</sup>	Salzsäure-Methyläther <sup>3), 14)</sup>

Als Beispiele von Systemen mit Inflexionspunkten, also positiv-negative Dampfdruckkurven wären zu erwähnen die Systeme:

Wasser-Methylalkohol <sup>17)</sup>	Aethyläther-Anilin <sup>20)</sup>
Amylen-Aethylalkohol <sup>18)</sup>	„ -Aethylbenzoat <sup>20)</sup>
Tetrachlorkohlenstoff-Nitrobenzol <sup>19)</sup>	„ -Methylsalizylat <sup>20)</sup>
Aethyläther-Nitrobenzol <sup>20)</sup>	„ -Terpentinöl <sup>20)</sup>

<sup>1)</sup> Haywood, Amer. Chem. Soc. **21**, 994; 1899.

<sup>2)</sup> Linnebarger, Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690; 1895.

<sup>3)</sup> Gerlach, Zeitschr. f. anal. Chem. **24**, 110.

<sup>4)</sup> S. Pagliani und A. Emo, Atti Real. Acc. Torino **18**, 67; 1882.

<sup>5)</sup> Guglielmo, Rend. R. Accad. dei Linc. (5) **1**, 242, 284; 1892.

<sup>6)</sup> Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 129; 1903.

<sup>7)</sup> Hierher gehören zahlreiche Systeme Wasser mit Säuren: Wasser mit HF, HBr, HJ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>, Roseol, Lieb. Ann. **116**, 203, 1860 — Wasser mit HClO<sub>4</sub>, Roseolibid. **121**, 313; 1861 und Wasser-HCl, Dalton Berr, Jahrb. **11**, 71, 1872 — Binconi, Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 257, sowie das System Wasser-Ameisensäure, Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34; 1881; Roseol, Lieb. Ann. **125**, 319; 1862.

<sup>8)</sup> Friedl, C. r. **81**, 152, 236; 1875.

<sup>9)</sup> André, C. r. **125**, 1187; 1897.

<sup>10)</sup> Gardner, Ber. **23**, 1587; 1890. Haywood, Journ. Phys. Chem. **3**, 317; 1899.

<sup>11)</sup> Thayer, Journ. Phys. Chem. **3**, 36; 1889.

<sup>12)</sup> Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129; 1900.

<sup>13)</sup> A. Ryland, Amer. Chem. Soc. **22**, 384; 1899.

<sup>14)</sup> Kuenen, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 485; 1901.

<sup>15)</sup> C. A. Lobry de Bruyn, Acad. van Wet. Amsterdam 155; 1902.

<sup>16)</sup> André, C. r. **126**, 1105; 1898.

<sup>17)</sup> G. Tammann, Wied. Ann. **32**, 683; 1887.

<sup>18)</sup> F. Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**, 495; 1884.

<sup>19)</sup> Linnebarger, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690; 1895.

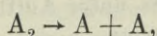
<sup>20)</sup> Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) **15**, 375, **20**, 297; 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**. 353; 1888.



Ueberblickt man das gesamte Material der angeführten Systeme, so sieht man, daß relativ selten geradliniger oder negativer Verlauf, sei es mit oder ohne Minimum, sowie solcher mit Inflexionspunkten vorkommt, während die große Masse der Dampfdruckkurven positiv ist, mit oder ohne Maximum. Wie schon Zawidzki hervorhob, hat es den Anschein, als ob Assoziation der Komponenten bzw. deren isothermer Zerfall in den Mischungen, sowie die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten die Mannigfaltigkeit der Gestalt der Totaldampfdruckkurven bedingten.

Zur Erklärung der Richtung der Abweichungen der Dampfdruckkurven vom additiven Verhalten geht Zawidzki von dem Verhalten zweier Gase unter Bedingungen, innerhalb derer das Boylesche Gesetz gilt, aus.

Tragen wir die Konzentrationsverhältnisse eines Gemisches zweier solcher Gase, die in reinem Zustand gleichen Druck haben, als Abszissen, die zugehörigen Partialdrucke auf Grund des Daltonschen Gesetzes auf, so erhalten wir folgendes Bild, Fig. 32. Der Totaldruck des Gemisches bleibt unverändert, die Partialdrucke werden durch die beiden sich schneidenden Geraden dargestellt. Diese einfachen Verhältnisse sind im Gasgemisch sofort verständlich, da ja keine Veränderung der Molekülzahl eintritt. Erfahren die beiden Gase A und B eine teilweise Dissoziation z. B. in dem Sinne



so tritt eine Vermehrung der Molekülzahl und damit eine Erhöhung des Partial- und weiter des Totaldruckes ein. Unter Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante 0,5 sei, berechnet Zawidzki den in bestehender Fig. 33 dargestellten Verlauf der Total- und Partialdrucke. Umgekehrt wird, wenn die beiden Gase chemisch aufeinander einwirken, z. B. im Sinne der Gleichung

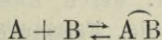
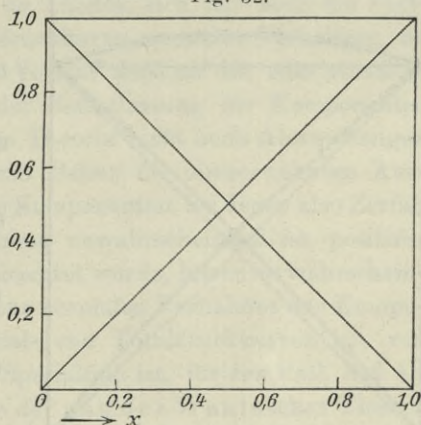


Fig. 32.



durch die damit verbundene Verminderung der Molekülzahl eine Erniedrigung der Partialdrücke der Komponenten und damit der Totaldruckkurve eintreten. Unter der Annahme einer Gleichgewichtskonstanten  $k = 4$  berechnet Zawidzki die in Fig. 34 dargestellten Partialdruckkurven und Totaldruckkurven für diesen Fall. Die gestrichelte Kurve würde dem Partialdruck der Verbindung entsprechen. Wie Zawidzki betont; besteht nun zwischen diesen Idealtypen und den bei Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische vorgefundenen eine gewisse Analogie. Die auf S. 102 erwähnten, durch additive Dampfdruckkurve ausgezeichneten Systeme scheinen sich im allgemeinen normal zu verhalten; ihre Kom-

Fig. 33.

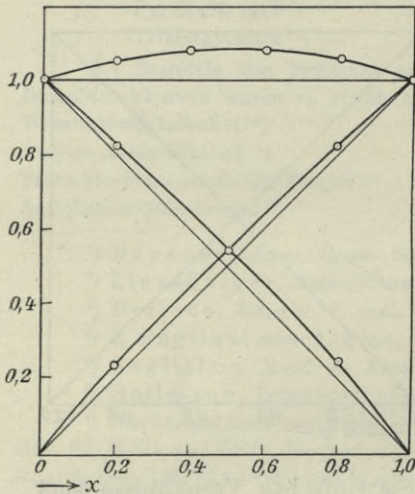
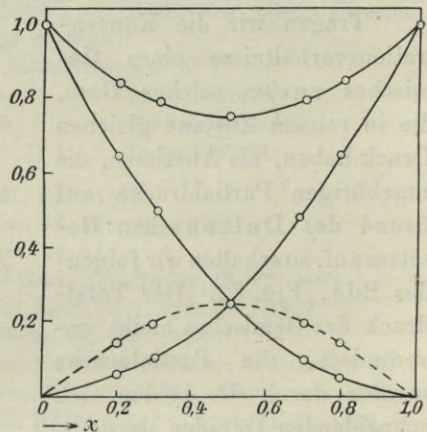


Fig. 34.



ponenten sind weder im flüssigen Zustande assoziiert, noch zeigen sie bei Vermischung meßbare Wärmetönungen.

Von den, gegebenenfalls unter Auftreten eines Minimums, negativen Verlauf zeigenden Systemen meint Zawidzki mit Recht, daß es sich meist um Systeme handelt, bei denen bedeutende Wärmeentwicklungen beim Mischungsvorgange auftreten, was nach dem auf S. 50 Gesagten auf chemische Wechselwirkung beider Komponenten, also auf Bildung exothermer Verbindungen, zurückzuführen ist.

Was schließlich die Systeme anlangt, die positive Dampfdruckkurven, eventuell mit Maxima zeigen, so weist Zawidzki darauf hin, daß hier Systeme vorliegen, deren Komponenten assoziierte Stoffe sind, wie Wasser, Fettalkohole, Fettsäuren, Ketone usw. Beachtens-

wert für unsere folgenden Ueberlegungen scheint mir der Hinweis Zawidzkis, „daß hier eine Ausnahme nur die Gemische der Aether, Ester, des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs zu machen scheinen, für welche bis jetzt kein meßbarer Betrag der Assoziation festgestellt werden konnte“.

Wenngleich Zawidzki die Uebertragung der Verhältnisse eines Gasgemenges auf Flüssigkeitsgemenge selbst nicht als ganz stichhaltig ansieht, so darf wohl gesagt werden, daß damit im großen ganzen qualitativ das Richtige getroffen wurde. Verringerung der Molzahl in den Flüssigkeitsgemischen infolge Bildung einer Verbindung wird eine negative Abweichung vom normalen Verhalten, Vermehrung durch Zerfall assoziierter Moleküle aber eine positive Abweichung vom normalen Verhalten verursachen. Es handelt sich nur noch um Feststellung des Verlaufes der Dampfdruckkurve normalen Verhaltens, ob für ein solches nur streng additiver Verlauf denkbar ist, oder ob selbst bei normalem Verhalten infolge der Beeinflussung der Komponenten im Sinne der van der Waals'schen Theorie nicht auch Abweichungen von dem Normaltypus denkbar sind. Schon die obenerwähnten Ausnahmen, wo bei annähernd normalen Komponenten, bei denen also Zerfall assoziierter Komplexe in der Mischung unwahrscheinlich ist, positiver Verlauf der Dampfdruckkurven beobachtet wurde, lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß der Normaltypus normalen Verhaltens der Komponenten positiver Verlauf der Partial- und Totaldruckkurven ist, von dem der additive Verlauf nur ein Spezialfall ist, für den Fall, daß die gegenseitige Beeinflussung im Sinne der van der Waals'schen Theorie sich dem Nullwert nähert. Wir kommen ausführlich hierauf noch später zurück. Es sollen hier vorher noch die Ansichten der Autoren besprochen werden, die sich, anschließend an die Zawidzkischen Ideen, mit der chemischen Deutung des Verlaufes der Dampfdruckkurven beschäftigt haben. Die Annahme Konowalows<sup>1)</sup>, daß sowohl bei positivem als bei negativem Verlauf der Totaldruckkurve die beiden Komponenten bis zu einem Gleichgewicht zu einer Verbindung zusammentreten, da die Partialdrucke durch die Formeln

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= P_1 x \pm K' P_1 x (1-x)^2 + \dots \\ p_2 &= P_2 (1-x) \pm K'' P_2 (1-x)x^2 + \dots \end{aligned} \right\} \dots \quad (47)$$

gegeben sind, in welchen die Exponenten der Ausdrücke  $P_1 x (1-x)^2$  und  $P_2 (1-x)x^2$  die Ordnung der chemischen Wechselwirkung an-

<sup>1)</sup> Journ. Chim. Phys. 5, 1; 1907.

deuten, hat bereits Wroczyński<sup>1)</sup> als unzutreffend charakterisiert, indem er zeigte, daß die obigen Gleichungen nur Näherungsausdrücke der bekannten Duhem-Margules'schen Gleichungen darstellen, die als solche keinerlei Deutung über die molekulare Beschaffenheit der Flüssigkeitsgemische zulassen.

Die Frage, ob man aus negativem Verlauf der Dampfdruckkurve auf die Existenz von Molekularverbindungen schließen darf, diskutiert auch Tsakalotos<sup>2)</sup> an der Hand von Systemen, die negativen Verlauf der Dampfdruckkurve aufweisen. In den Systemen aus Wasser und anorganischen Säuren sind Hydrate aus den Zustandsdiagrammen erwiesen. In den Systemen aus Pyridin und Fettsäuren sowie beim System Azeton-Chloroform zeigt das Maximum der inneren Reibung nach Tsakalotos<sup>3)</sup> die Existenz von Verbindungen an (vgl. Kap. XI, 4); im letztgenannten System sprechen hierfür überzeugend die Beobachtungen von Dolezalek<sup>4)</sup>, daß beim Vermischen gleicher Volumina von Azeton und Chloroform eine Temperatursteigerung von  $10^0$  eintritt. Im System Methylalkohol-Salzsäure ist durch H. Friedel<sup>5)</sup> die Existenz der Verbindung unzweideutig festgestellt worden. Für die Gemische Wasser-Hydrazin, Chloroform-Methylazetat, Fettsäuren-Amine und Chloroform-Aether ist die Annahme von Verbindungen wahrscheinlich, wie Tsakalotos<sup>6)</sup> in einer folgenden Mitteilung ausführt. Das letztere System zeigt nach Thorpe und Rodger<sup>7)</sup> ein Maximum der Reibungskurven. Nur die Systeme Methylalkohol-Aethyljodid<sup>8)</sup> und Ameisensäure-Wasser bilden eine Ausnahme, indem im ersteren System die Reibungskurve nach Tsakalotos<sup>9)</sup> schwach negativ ist und beim

<sup>1)</sup> Journ. Chim. Phys. **6**, 500; 1908.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 667; 1910.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 241; 1908.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 231; 1908.

<sup>5)</sup> Bull. Soc. Chim. **24**, 160; 1875.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 743.

<sup>7)</sup> Journ. Chem. Soc. **71**, 360; 1897.

<sup>8)</sup> Dieses System zeigt nach Ryland (Amer. Chem. Journ. **22**, 384; 1899) eine positive Kurve. Im zweiten System sind zwei Möglichkeiten denkbar: 1. Das Hydrat ist in so geringer Konzentration vorhanden oder so leicht löslich, daß es in festem Zustand nicht existiert, sondern nur in flüssigem. Wie wir im folgenden sehen werden, ist auch in einem solchen Fall negativer Verlauf der Reibungskurve möglich. 2. Nehmen wir an, daß kein Hydrat existiert, so läßt sich negativer Verlauf dadurch erklären, daß die Dissoziationswärme der Ameisensäure negativ ist, in welchem Falle (cf. S. 132ff.) negativer Verlauf auch ohne Annahme von Verbindung denkbar ist. In der Tat zeigt Ameisensäure negative Dissoziationswärme.

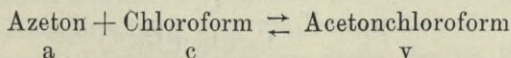
<sup>9)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 667; 1910.

Mischen gleicher Volumina Temperaturerniedrigung von ca.  $5^{\circ}$  auftritt, was also Zerfall assoziierter exothermer Mole andeutet, bzw. die Bildung einer endothermen Verbindung, im zweiten System die Reibungskurve schwach negativ ist und in der Schmelzkurve ein einfaches Eutektikum vorliegt.

Die von Zawidzki erweiterte, von Ostwald inaugurierte qualitative Annahme, daß bloß bei negativer Dampfdruckkurve beide Komponenten zu einer Verbindung zusammentreten, bei positiver Dampfdruckkurve die Gesamtmolzahl bei der Vermischung vermehrt wird, da die eine oder beide Komponenten in unvermischem Zustand teilweise assoziiert sind, hat Dolezalek <sup>1)</sup> quantitativ weiter ausgeführt.

Es ist unzweifelhaft das Verdienst Dolezaleks, daß er uns auf diesem Weg mit größerer oder geringerer Annäherung die Kenntnis der wahren Molbrüche der Komponenten in einzelnen Fällen vermittelt hat.

Unter der Annahme <sup>2)</sup>, daß normales Verhalten der Komponenten nur dann vorliegt, wenn die Partial- und Totaldruckkurven additiv sind, behandelt Dolezalek im weiteren den Fall, daß die Flüssigkeit aus Einzelmolekülen besteht, die jedoch eine Verbindung im äquimolaren Verhältnis liefern. Das Vorliegen eines solchen Falles ist bei negativen Dampfdruckkurven nach dem oben Gesagten, und wie wir sehen, stets mit Recht wahrscheinlich. Ein solcher Fall liegt vor in dem von Zawidzki untersuchten System Azeton-Chloroform. Hier nimmt also Dolezalek das Dissoziationsschema



an. Bezeichnen wir mit  $C_a$ ,  $C_c$  und  $C_v$  die Molekülzahlen von Azeton,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 735 ff.; 1908.

<sup>2)</sup> Von einem Beweis, daß dies so ist, kann keine Rede sein; denn Dolezalek geht aus von den zwei von Zawidzki als streng additiv in bezug auf Total- und Partialdruckkurven erwiesenen Systemen, für die bereit. Zawidzki die Gültigkeit der Formeln

$$\begin{aligned} p_1 &= P_1(1-x) \\ p_2 &= P_2x \end{aligned}$$

also des Nernstschen Teilungssatzes, betont hatte. Es ist daher ein Zirkelschluß, zu sagen, wenn diese zwei Formeln gelten, ist das System normal. Man muß vielmehr sagen, wenn das System additive Druckkurven zeigt, also der Nernstsche Teilungssatz gilt, dann ist das System wohl normal, aber nicht nur in diesem Fall liegt normales Verhalten normaler Komponenten vor.

Chloroform und der Verbindung, so sind die aktiven Massen der einzelnen Molgattungen gegeben durch

$$\left. \begin{array}{l} \text{für Azeton} \quad \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \\ \text{„ Chloroform} \quad \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} \\ \text{„ Verbindung} \quad \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (48)$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Verbindung gilt also

$$K = \frac{C_v (C_c + C_a + C_v)}{C_a \cdot C_c} \dots \dots \dots (49)$$

Da die Summe von freiem und gebundenem Azeton sowie von freiem und gebundenem Chloroform gleich der angewandten Menge sein muß, so ist nach Dolezalek

$$C_a + C_v = 1 \quad \text{und} \quad C_c + C_v = \nu \quad \dots \dots (49a)$$

wo  $\nu$  die Anzahl Mol Chloroform auf 1 Mol Azeton bedeutet.

Für die Partialdrucke der Komponenten eines binären Systems gibt Dolezalek die Beziehungen:

$$p_1 = P_1 \frac{1}{1+\nu} \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 \frac{\nu}{1+\nu} \quad \dots \dots (50)$$

(was identisch mit den Formeln 20 und 21 ist). Ganz richtig setzt nun Dolezalek für die Partialdrucke von Azeton

$$p_1 = P_1 \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \dots \dots \dots (51)$$

und von Chloroform

$$p_2 = P_2 \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} \dots \dots \dots (52)$$

Streng genommen wird noch als dritte Partialdruckgleichung die der Verbindung

$$p_v = P_v \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \dots \dots \dots (53)$$

anzunehmen sein. Da aber die Konzentration der undissoziierten Verbindung in der Gasphase minimal sein dürfte (im Fall Aether-Chloroform haben Dolezalek und Schulze dies nachgewiesen), kann diese Gleichung mit Recht vernachlässigt werden. Durch Kombination der Gleichungen 49 und 51 leitet nun Dolezalek folgende Beziehungen

ab, die gestatten, die Gleichgewichtskonstante aus dem Partialdruck und dem Totaldruck der einen Komponente zu ermitteln:

$$K = \frac{\frac{P_1 - \nu - 1}{P_1}}{\frac{P_1}{P_1} + \nu - 1} \dots \dots \dots (54)$$

Es ergibt sich dann für

$$p_1 = P_1 \left[ \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha^2}{4} - \frac{\alpha}{2}} \right] \dots \dots \dots (55)$$

wo  $\alpha = \nu - 1 + \frac{1}{K} (\nu + 1)$  ist,

und analog für

$$p_2 = P_2 \left[ \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha'^2}{4} - \frac{\alpha'}{2}} \right] \dots \dots \dots (56)$$

wo  $\alpha' = \frac{1}{\nu} \left[ 1 - \nu + \frac{1}{K} (\nu + 1) \right]$  ist. Die Ableitungen von Dolezalek scheinen, mir wenigstens, etwas undurchsichtig. Aus allem scheint klar, dass  $(1 + \nu)$  die Bedeutung der gesamten vorhandenen Molzahl hat. Dolezalek sagt, daß nach Gleichung 50 Gleichung 51 und 52 folgen, d. h. also, daß  $C_a = 1$  und  $C_a + C_c + C_v = 1 + \nu$  sein muß. In Gleichung (49 a) nach Dolezalek steht aber  $C_a + C_v = 1$  und  $C_c + C_v = \nu$ . Durch Summierung würde folgen:

$$C_a + C_c + 2C_v = 1 + \nu.$$

Man erhält also für die Gesamt molzahl zwei Ungleichungen, was die weitere Nachforschung über die Dolezaleksche Ableitung ungewein erschwert. Ich will daher an Stelle der im Prinzip ja gewiß richtigen Dolezalekschen Ableitung eine etwas durchsichtigere geben, in der wir uns auf 1 Mol Mischung beziehen. Wir dürfen dann, wenn wir Mischungen von  $(1 - x)$  Mol Azeton und  $x$  Mol Chloroform betrachten, sagen:

- von Azeton ist vorhanden  $(1 - x - y)$  Mole,
- von Chloroform ist vorhanden  $(x - y)$  Mole,

wo  $y$  den jeweiligen Konzentrationsbetrag der Verbindung von 1 Mol Mischung — das wir ja stets betrachten — darstellt. Infolge der Bildung von  $y$  Mol Verbindung nimmt jedoch die Gesamt molzahl ab

1) Im Original steht „ $\nu$ “, soll wohl  $\nu$  heißen.

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische.

um den Betrag  $y$ , so daß derselbe nicht mehr 1, sondern  $1 - y$  beträgt. Es gilt also für die Partialdrucke des Azetons und Chloroforms

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} = P_1 \frac{(1 - x - y)}{(1 - y)} \quad \dots \quad (51)$$

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} = P_2 \frac{(x - y)}{(1 - y)} \quad \dots \quad (52)$$

Schließlich resultiert noch eine dritte Gleichung für die Verbindung:

$$p_v = P_y \cdot \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} = P_y \cdot \frac{y}{1 - y} \quad \dots \quad (53)$$

die wir nach oben Gesagtem aber vernachlässigen dürfen.

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist gegeben durch:

$$K = \frac{y(1 - y)(1 - y)}{(1 - y) \cdot (1 - x - y)(x - y)} \quad \dots \quad (57)$$

Aus den Beziehungen 51 und 53 folgt, daß

$$\frac{p_1 p_2}{P_1 P_2} = \frac{(1 - x - y)(x - y)}{(1 - y)(1 - y)} = \pi \text{ ist} \quad \dots \quad (58)$$

woraus für  $K$  folgt:

$$\frac{y}{1 - y} = K \pi \quad \dots \quad (59)$$

und

$$y = \frac{K \pi}{1 + K \pi} \quad \dots \quad (60)$$

Setzen wir diese Werte für  $y$  in die obige Gleichung (57) für  $K$  ein, so resultiert schließlich

$$K^2 + K \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} + \frac{x(1-x)-\pi}{\pi^2 x(1-x)} = 0 \quad \dots \quad (61)$$

und für  $K$ :

$$K = -\frac{1}{2} \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} - \frac{x(1-x)\pi}{\pi^2 x(1-x)}} \quad (62)$$

Die erste Bedingung für weitere Ueberlegungen ist, daß die Konstante  $K$  nach den für dieselbe vorliegenden beiden Gleichungen (54 und 62) über das gesamte Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenze in der Tat konstant ist. Ich habe daher für einzelne Werte



von  $x$  aus den Zawidzkischen Daten  $K$  nach der Dolezalekschen Formel (54) und der von mir gegebenen (62) berechnet.

Tabelle 10.

Nr.	$x$ ( $\text{CHCl}_3$ )	$(1-x)$ (Azeton)	$P_1$ von (Azeton)	$P_2$ von ( $\text{CHCl}_3$ )	$P_1 P_2$	$\pi^1)$	$x(1-x)$	$K$ nach (62)	nach Dolezalek	
									$\nu(\text{CHCl}_3)$	$K$
1	0,0595	0,9405	323	9	2 907	0,0288	0,056	1,08	0,064	13
2	0,1835	0,8165	276	32	8 838	0,0874	0,150	1,04	0,225	1,00
3	0,5083	0,4917	138	115	15 870	0,157	0,250	1,32	1,035	1,08
4	0,6622	0,3378	79	224	13 430	0,133	0,224	1,34	1,962	1,20
5	0,8022	0,1978	38	266	8 722	0,0864	0,159	1,26	4,060	1,27
6	0,9177	0,0823	13	293	3 458	0,0342	0,0755	1,40	11,15	1,29

Wir sehen, daß nach beiden Formeln so ziemlich die gleichen Werte von  $K$  erhalten werden; in beiden Fällen zeigt die Konstante jedoch einen „Gang“ in der Richtung, daß mit steigender Konzentration von Chloroform  $K$  zunimmt. Absehen müssen wir vom Dolezalekschen Wert „13“, dessen starke Abweichung von den übrigen Werten wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß Dolezalek zur Berechnung von  $K$  nur eine Partialdruckkurve verwendet, der experimentelle Fehler bei kleiner Konzentration also besonders stark ins Gewicht fällt.

Immerhin ist für die Konstante ein Spielraum zwischen den Werten 1,00 und 1,3 bzw. 1,4 gegeben. Dolezalek rechnet nun die Partialdrucke mit einer mittlereren Konstanten von 1,25. Wenn er gleichwohl über das gesamte Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenze gute Uebereinstimmung der nach den Gleichungen berechneten Partialdrucke mit den beobachteten erhält, so liegt dies daran, daß eben  $K$  auch bei erheblicher Variation in den Formeln wenig ins Gewicht fällt. Einige Proben mögen dies zeigen. Berechnet man beispielsweise einzelne Werte der Partialdrucke  $p_1$  des Azetons für einige extreme Werte von  $x$  und legt willkürlich die Konstanten  $K = 1,0$ ,  $K = 1,25$  und  $K = 1,3$  zugrunde, so erhält man die in folgender Tabelle wiedergegebenen berechneten Werte der Partialdrucke des Azetons. In der Tabelle sind auch die absoluten bzw. die prozentuellen Differenzen  $d$  der berechneten Werte von  $p_1$  und der von Zawidzki beobachteten Werte angegeben.

<sup>1)</sup>  $P_1 = 345$ ,  $P_2 = 293$ ,  $P_1 P_2 = 101 085$ .

**Tabelle 11.**

v	x	p <sub>1</sub> gefunden von Zawadzki	Für K = 1,25			Für K = 1,00			Für K = 1,3		
			p <sub>1</sub> berech.	d <sub>1,25</sub>	% d <sub>1,25</sub>	p <sub>1</sub> berech.	d <sub>1,0</sub>	% d <sub>1,0</sub>	p <sub>1</sub> berech.	d <sub>1,3</sub>	% d <sub>1,3</sub>
0,064	0,0595	323	323	0	0,0	323,6	+ 0,6	+ 0,2	324	+ 1,0	+ 0,3
1,035	0,5083	138	134	∓ 4	- 2,9	139,4	+ 1,4	+ 1,0	133	- 5,0	- 3,6
11,75	0,9177	13	14	+ 1	+ 7,7	15,2	+ 2,2	+ 1,7	128	- 1,2	- 9,2

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 35 sieht man, daß in chloroformärmeren Mischungen ein Wechsel in der Größe der

Fig. 35.

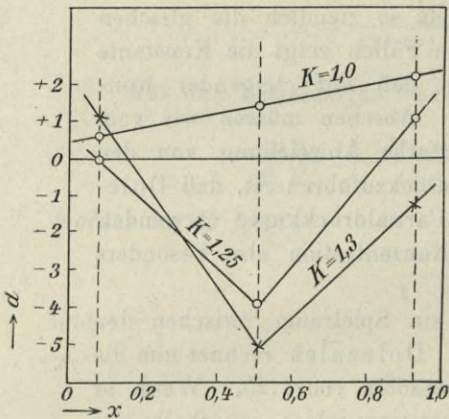
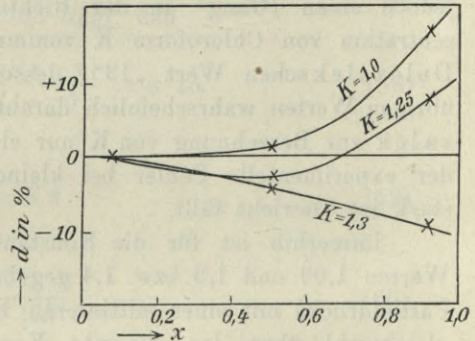


Fig. 36.



Konstanten wenig bedeutet, in äquimolaren Mischungen sogar eine Konstante 1,00 besser die Versuchsergebnisse darstellen würde. Prozentuell fällt naturgemäß in den chloroformreichsten Mischungen der Wechsel der Konstanten am meisten ins Gewicht und hier würde, wie Fig. 36 zeigt, eine Konstante von etwa 1,27 am besten die Versuchsergebnisse darstellen. Wir kommen also zum Schluß, daß im Hinblick auf die Fehlergrenze der Messung der Dampfdrucke obige Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten, wie Dolezalek es getan hat, durch einen Mittelwert ausgeglichen werden dürfen, da Abweichungen der Konstanten selbst um 30 bis 40 % noch immer gestatten, die Partialdruckkurven innerhalb der Fehlergrenze darzustellen. Einen größeren Einfluß übt naturgemäß eine Schwankung

von  $K$  bei Berechnung von  $y$ , dem Molbruch der Verbindung:  $y$  berechnet sich aus Gleichung:

$$y = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{Kx(1-x)}{K+1}} \quad \dots \quad (63)$$

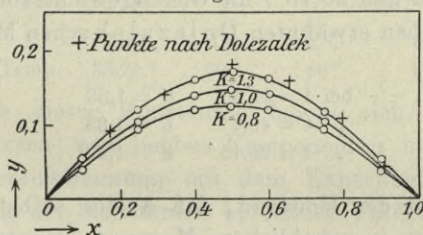
Nehmen wir der Reihe nach die Konstante zu 0,8, 1,0 und 1,3 an, so erhält man folgende Werte für  $y$  in Abhängigkeit von  $x$ :

Tabelle 12.

$x$	$K = 0,8$ $y_{0,8}$	$K = 1$ $y_1$	$K = 1,3$ $y_{1,3}$
0,10	0,042	0,045	0,054
0,25	0,098	0,103	0,120
0,40	0,120	0,140	0,163
0,50	0,127	0,146	0,170
0,60	0,120	0,140	0,163
0,75	0,098	0,103	0,120
0,90	0,042	0,045	0,054

Bei der graphischen Darstellung in Fig. 37 sieht man, daß Unterschiede von  $K$  innerhalb der oben gewählten Grenzen die Mol-

Fig. 37.



brüche nicht unerheblich variieren. Da wir aber bislang kein besseres Mittel haben, um uns über die Konstante binärer Flüssigkeitsgemische zu orientieren, als die von Dolezalek vorgeschlagene Berechnungsweise, so müssen wir uns mit der durch die Fehler der aus dem Dampfdruck gemessenen Gleichgewichtskonstanten hypothetischer Verbindungen bedingten Unsicherheit in den Molbrüchen solcher Verbindungen zufrieden geben, zumal hierbei, wie wir noch sehen werden, die prinzipiellen Bedenken, die z. B. van Laar gegen die Dolezaleksche Berechnungsweise angewendet hat, in den von

Dolezalek zufällig gewählten Beispielen außer acht gelassen werden dürfen. Und so seien die Ergebnisse der auf obigen Prinzipien aufgebauten Berechnungen der wahren Molkonzentrationen im System Azeton-Chloroform nach Dolezalek bei 35,2° hier mitgeteilt:

Tabelle 13.

Gesamtmolbruch Chloroform $x$	Molbruch der Verbindung $y$	Wahrer Molbruch Azeton $\left(1 - x - \frac{y}{2}\right)^1$	Molbruch Chloroform $x - \frac{y}{2}$
0,184	0,089	0,800	0,111
0,361	0,162	0,580	0,258
0,508	0,180	0,400	0,420
0,662	0,163	0,230	0,608
0,802	0,109	0,110	0,780
0,918	0,047	0,039	0,914

In Fig. 37 sind die von Dolezalek unter Annahme einer Gleichgewichtskonstanten von 1,25 berechneten Werte von  $y$  mit + eingetragen.

Neuerdings haben E. Beckmann und O. Faust<sup>2)</sup> aus Dampfdruckmessungen an diesem System bei anderen Temperaturen, und zwar bei 55,1, 40,4 und 28,15°, die Gleichgewichtskonstante der Verbindung nach der oben erwähnten Dolezalekschen Methode ermittelt und gefunden:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } t = 55,1^\circ & K = 1,03 \\ \text{„ } t = 40,4^\circ & K = 1,33 \\ \text{„ } t = 28,15^\circ & K = 1,53 \end{array}$$

Zu beachten ist der Umstand, daß Azeton selbst, besonders bei tiefen Temperaturen, in erheblichem Masse assoziiert ist, worauf bereits Dolezalek hingewiesen hatte und was E. Beckmann und O. Faust<sup>3)</sup> durch Gefrierpunktsbestimmungen an Azeton in Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen haben. Dieser Umstand wird natürlich auch für die Zahlen der Tabelle 13 eine Korrektur erfordern, da Dolezalek die Assoziation des Azetons vernachlässigt hatte.

<sup>1)</sup> Wenn wir die Molbrüche, wie vorteilhaft, wieder beziehen, daß die Gesamtanzahl 1 wird, und nicht wie früher bei der Ableitung  $1-y$ .

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 235—46.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 247—51.

In ganz analoger Weise haben Dolezalek und Schulze<sup>1)</sup> die Molekularconstitution der binären Gemische von Aether und Chloroform ermittelt. Verff. haben mit Recht aus dem negativen Verlauf der Dampfdruckkurven auf die Existenz einer Verbindung geschlossen, die nach den Angaben in Kap. IV, Tabelle 5, S. 65 sich unter erheblicher Wärmeentwicklung bildet. Demgemäß muß sie also mit steigender Temperatur zerfallen, d. h. die negative Abweichung vom normalen Verhalten muß mit steigender Temperatur immer kleiner werden, wenn es zutrifft, daß negative Abweichung der Dampfdruckkurve auf die Existenz einer Verbindung zurückzuführen ist. Dies haben auch die Beobachtungen der Verff. ergeben, welche die Total- und Partialdruckkurven bei 33,25, 60, 80 und 100° ermittelten. Verff. haben festgestellt, daß die Konzentration der Verbindung in der Gasphase bloß 1,4 Molprozent bei 80° im gesättigten Dampfe ist, d. h. für die weitere Diskussion vernachlässigt werden darf. Verff. berechneten nun nach den oben beschriebenen Prinzipien aus der Totaldruckkurve die Gleichgewichtskonstante K nach der Formel:

$$K = \frac{[P_1(1-x) + P_2x - P] \cdot [P_1x + P_2(1-x)]}{[Px + P_2\{2(1-x) - 1\}] [P(1-x) + P_1(2x - 1)]} \quad (64)$$

wo  $P_1$  und  $P_2$  die Dampfdrucke,  $(1-x)$  und  $x$  die Molbrüche von Aether und Chloroform und  $P$  den Totaldruck der betreffenden Mischung bei bestimmter Temperatur bedeuten, und finden für einzelne Temperaturen

$K =$	2,36	1,0	0,80	0,71
Temp.	33,25°	60°	80°	100°

Mit Hilfe dieser Konstanten lassen sich die Totaldruck- und Partialdruckkurven von beiden Komponenten bei jeder Temperatur in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment ermitteln. Unter Zugrundelegung der Konstanten berechnet Verf. nun nach Formel 63 die wahren Molbrüche der Verbindung und der einzelnen Komponenten für die verschiedenen gewählten Temperaturen sowie für 20°, indem sich für diese Temperatur nach der van't Hoff'schen Formel der Wert  $M_{20} = 2,96$  berechnet. Ich gebe hier nur die Werte der Molbrüche der Verbindung  $y$  und die analytischen Molbrüche  $x$  wieder. Aus beiden lassen sich ohne weiters die wahren Molbrüche der beiden Komponenten Aether  $\left(1 - x - \frac{y}{2}\right)$  und Chloroform  $\left(x - \frac{y}{2}\right)$  bestimmen.

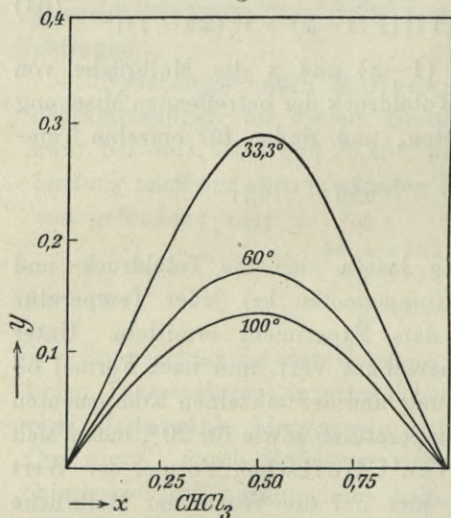
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 45.

Tabelle 14.

Analyt. Molbruch Chloroform x	y <sub>20</sub>	y <sub>33,25</sub> <sup>1)</sup>	y <sub>60</sub>	y <sub>80</sub>	y <sub>100</sub>
0,1	0,0782	0,073	0,0496	0,0435	0,0391
0,2	0,1613	0,145	0,0961	0,0836	0,0770
0,3	0,242	0,22	0,1352	0,1163	0,108
0,4	0,306	0,275	0,1621	0,1382	0,1262
0,5	0,331	0,294	0,1716	0,1458	0,132
0,6	0,306	0,275	0,1621	0,1382	0,1262
0,7	0,242	0,22	0,1352	0,1163	0,108
0,8	0,1613	0,145	0,0961	0,0836	0,0770
0,9	0,0782	0,073	0,0406	0,0435	0,0391

Folgende graphische Darstellung in Fig. 38 zeigt, wie die Molbrüche der Verbindung mit steigender Temperatur infolge thermischen Zerfalles der Verbindung abnehmen.

Fig. 38.



Im weiteren hat Dolezalek unter der Annahme, daß jede positive Abweichung der Total- und Partialdruckkurven vom additiven Verhalten dadurch zustande kommt, daß wenigstens eine Komponente assoziiert ist und nach der Gleichung der Reaktionsisotherme zerfällt, aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven die Assoziationskoeffizienten der assoziiert angenommenen Komponenten berechnet. Dolezalek<sup>2)</sup> wählt als Beispiel das System Benzol-Tetrachlor-

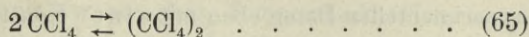
kohlenstoff, das nach Zawidzki (s. Fig. 26) positive Total- und Partialdruckkurven aufweist, sowie das System Sauerstoff-Stickstoff<sup>3)</sup>, das

<sup>1)</sup> Interpoliert nach Daten der Autoren.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 735 ff.; 1908.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 196 ff.; 1910.

nach Inglis<sup>1)</sup> das gleiche Verhalten zeigt. Im ersten Falle nimmt Dolezalek an, daß Tetrachlorkohlenstoff assoziiert sei nach



Beständen die Mischungen aus 1 Mol Benzol und  $\nu$  Molen Tetrachlorkohlenstoff, die sich aus  $z_1$  einfachen und  $z_2$  Doppelmolen zusammensetzten, so gilt die Beziehung:

$$K = \frac{z_2(1+z_1+z_2)}{z_1^2} \quad \dots \quad (66)$$

für obiges Gleichgewicht.

Unter der Annahme, daß der Partialdruck des Benzols gegeben ist durch:

$$p_1 = P_1 \frac{1}{1+z_1+z_2} \quad \dots \quad (67)$$

berechnet Verf. die Gleichgewichtskonstante  $K$  aus der Partialdruckkurve des Benzols nach:

$$K = \frac{\left(\nu - \frac{P_1 - p_1}{P_1}\right) \left(\frac{P_1 - p_1}{P_1} + 1\right)}{\left(2 \frac{P_1 - p_1}{P_1} - \nu\right)^2} \quad \dots \quad (68)$$

für eine Temperatur von  $49,99^\circ$  zu  $0,207$ , d. h. einem einmolekularen Mol Tetrachlorkohlenstoff entsprechen bei dieser Temperatur  $0,176$  Doppelmoleküle.

Durch diese Annahmen gelang es Dolezalek in der Tat, beide Partialdruckkurven mit Hilfe der obigen Konstanten in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen.

Diese Uebereinstimmung als solche scheint mir aber keinesfalls von vornherein als ein Beweis der Richtigkeit der Dolezalekschen Annahmen anzusprechen zu sein. Die von genanntem Autor verwendeten Formeln für die Partialdrucke von Benzol

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{4K(\nu+2) + \nu + 1 - \sqrt{\nu^2 4K(\nu+2) + (\nu+1) + 1}}{2K(\nu+2)^2} \quad (69)$$

bzw. von Tetrachlorkohlenstoff

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{1,176}{2K(\nu+2)} \cdot \left[ \sqrt{4K\nu(\nu+2) + (\nu+1)^2} - (\nu+1) \right] \quad (70)$$

<sup>1)</sup> Proc. Phys. Soc. **20**, 640; 1906.

sind ja nichts anderes als Näherungsausdrücke an die Margules'schen Lösungsfunktionen, in denen man mit genügender Annäherung an die experimentellen Daten eben mit einer Konstanten auskommt. Es kann daher eine derartige Uebereinstimmung a priori nicht die Richtigkeit der Grundannahmen erweisen, wenn nicht andere Gründe gleichzeitig dafür sprechen, wie es z. B. der Fall bei der früher besprochenen Annahme von Verbindungen bei den Systemen Chloroform-Aether und Aether-Azeton ist.

Die Schwierigkeiten, in die Dolezalek bei seiner Darlegung kommt, erhellen schon daraus, daß nach dieser seiner Annahme das mittlere Molekulargewicht des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs 1,15mal größer als in dampfförmigem Zustand ist, während es sich nach Ramsay und Shields<sup>1)</sup> aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie nur als 1,01fach mal größer ergibt, Tetrachlorkohlenstoff sich also nahezu normal verhalten würde. Dolezalek meint nun, „daß die aus der Oberflächenspannung berechneten Molekulargewichte jedoch durchaus bedeutend zu klein zu sein scheinen, was z. B. daraus zu ersehen sei, daß aus der Oberflächenspannung für reinen Schwefelkohlenstoff ein den Formelwert um 7 % übersteigendes Molekulargewicht gefunden wird, während nach den von Zawidzkischen Messungen — welchen ist nicht gesagt — Schwefelkohlenstoff bereits in verdünnter Lösung weit stärker polymerisiert sei“. Es sei zugegeben, daß diese Hilfsannahme von Dolezalek möglicherweise richtig ist, zumal es ja schon in der Methode der Messung der Oberflächenspannung liegt, daß kleine experimentelle Fehler bei kleinen Beträgen der Assoziation ein zu hohes oder zu niedriges Molekulargewicht vortäuschen können. Doch scheint es mir bedenklich, mit Hilfe solcher problematischer Ansichten die Gültigkeit eines „Gesetzes“ erweisen zu wollen, zumal auch im zweiten Beispiel Sauerstoff-Stickstoff, wo Dolezalek die positive Dampfdruckkurve auf Assoziation des Sauerstoffs zurückführt, zur Annahme einer Assoziation des Sauerstoffs durchaus nicht alle Methoden führen, worauf bereits Tsakalotos<sup>2)</sup> hingewiesen hat. Während Dolezalek, um die positive Abweichung der Dampfdruckkurven vom additiven Verhalten durch Assoziation des flüssigen Sauerstoffs zu erklären, für dessen Assoziationsfaktor bei  $-198,3^{\circ}$  1,25 annehmen muß, beträgt auf Grund von Messungen von Baly und Donnan<sup>3)</sup> des Temperatur-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 464; 1893.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 743.

<sup>3)</sup> Phil. Mag. **69**, 517; 1900.



koeffizienten der molekularen Oberflächenenergie der Assoziationsgrad des flüssigen Sauerstoffs 1,17. Es ist also wieder der Dolezaleksche Wert höher als der aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie berechnete.

Nun läßt sich nach Tsakalotos<sup>1)</sup> das Molekulargewicht aus der Siedepunktskonstante  $E$ <sup>2)</sup> nach der Formel:

$$M = \frac{E}{\frac{1}{475 \frac{\log T}{T} - 0,35}}$$

ermitteln.

Desgleichen ergibt sich nach Walden<sup>3)</sup> das Molekulargewicht zu  $M = \frac{0,435 T}{a^2} \log T$ . Aus diesen Formeln berechnet sich der Assoziationsfaktor zu 1,00 bzw. 1,02, d. h. der flüssige Sauerstoff verhält sich normal. Letztere Messungen stützen sich auf eine größere Reihe von Versuchsergebnissen, so daß das normale Verhalten wahrscheinlich ist. Wir kämen also lediglich auf Grund des experimentellen Materials zum Schluß, daß auch positive Kurven bei normalem Verhalten der Komponenten möglich sind. Wir werden im folgenden sehen, daß, wenn wir für die binären Flüssigkeitsgemische die van der Waals'sche Zustandsgleichung anwenden, diese Vermutung in der Tat zutrifft.

## 9. Die strenge Theorie.

In bezug auf den Verlauf der Dampfdruckkurven binärer Gemische vom Standpunkte der van der Waals'schen Theorie betonte bereits P. Kohnstamm<sup>4)</sup>, daß sich aus der von van der Waals aufgestellten Theorie binärer Gemische<sup>5)</sup> ergibt, daß für vollkommen mischbare Flüssigkeiten, solange die Dampfphase verdünnt bleibt, beide Dampfdruckkurven nur ein Maximum resp. ein Minimum haben.

Das Auftreten mehrerer Maxima bzw. Minima, wie es von

<sup>1)</sup> C. r. **114**, 1104; 1907.

<sup>2)</sup> Experimentell ergibt sich  $E = 2,9$ , aus der van't Hoff'schen Formel  $E = \frac{0,02 T^2}{2} = 2,8$ .

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 257; 1909.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 41; 1901.

<sup>5)</sup> Théorie molée etc., Arch. Néerl. **24**, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 148.

Zawidzki für den Fall, daß assoziierte Komponenten vorliegen und gleichzeitig Verbindungen auftreten, als möglich angenommen wurde, ist nur dann denkbar, wenn die Dampfphase nicht mehr dem einfachen Gasgesetzes gehorcht. Kohnstamm hebt hervor, daß die Margules'sche Beziehung nichts anderes sei, als die zweite van der Waalssche Hauptgleichung, angewendet auf den Fall, daß die Dampfphase den Gasgesetzen folgt. Es läßt sich ableiten<sup>1)</sup>, daß

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)} \dots \dots \dots (71)^2$$

ist. Diese Formel ist aber identisch mit der Margules'schen. Die Gleichung 71 ist eine Beziehung zwischen den drei Größen  $p$ ,  $x_1$  und  $x_2$  und läßt sich nur integrieren, wenn man noch eine Abhängigkeit zwischen diesen Größen hat. Da aber die Margules'sche Ableitung der Gleichung nicht mit einer Zustandsgleichung Rechnung hält, so muß Margules eine rein empirische Beziehung zwischen  $x_1$  und  $x_2$  annehmen. Die in dieser Gleichung auftretenden Konstanten müssen aus experimentellen Daten erschlossen werden; ihr physikalischer und auch ihr chemischer Sinn läßt sich selbstverständlich nicht ermitteln.

Bei der van der Waalsschen Ableitung ist Formel 71 nur ein Glied eines Systems; mittels einer zweiten Formel, z. B.

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\mu_{x_1}'} \dots \dots \dots (72)$$

gelingt die Integration und man bekommt den Totaldruck  $p$  in der Form:

$$p = p_0(1-x)e^{\mu_{x_1}-\mu_0-x_1\mu_{x_1}'} + p_1x_1e^{\mu_{x_1}-\mu_1+(1-x)\mu_{x_1}} \dots (73)$$

In dieser Formel ist:

$$\mu_{x_1} = \frac{p v - \int p dv}{MRT} = \frac{p v - MRT \log(v - b_{x_1}) - \frac{a_{x_1}}{v}}{MRT} \dots (74)$$

und

$$\mu_{x_1}' = \left( \frac{d\mu_{x_1}}{dx_1} \right)_{p,T}$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 133; 1890 — 8, 189; 1891, Versl. d. K. Akad. v. Wetensch. (4) 3, 133; 1895 — 4, 20; 1896 — 5, 342; 1897 — 7, 239, 270, 404, 469; 1899.

<sup>2)</sup> Hier wie im folgenden bezieht sich der Index 1 auf die Flüssigkeit, der Index 2 auf Dampf.

$p_0$  und  $p_1$  und  $\mu_0$  und  $\mu_1$  sind die Werte, die  $p$  und  $\mu_{x_1}$  für die reinen Stoffe annehmen.

Diese Formel zeigt schon, daß die Totaldruckkurve auch im Falle normalen Verhaltens der Stoffe in der Mischung ganz allgemein nicht als Gerade verläuft, sondern daß auch normale Stoffe eventuell stark von diesem Typus abweichen können. In einer späteren Arbeit beweist nun van der Waals<sup>1)</sup>, daß der geradlinige Typus nur dann auftritt, wenn die beiden Komponenten gleiche kritische Drucke haben, wenigstens wenn die bekannte Berthelotsche Annahme  $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$ , sowie die Formel  $b = b_1 x + b_2 (1 - x_1)$  gelten.

Was die Form der Totaldruckkurven anlangt, so läßt sich bereits aus der van der Waalsschen Theorie, wie Kohnstamm ausführt, ableiten, daß bei normalem Verhalten der Komponenten vier Typen denkbar sind, wenn wir annehmen, daß die Berthelotsche Beziehung  $a_{1 \cdot 2} = \sqrt{a_1 a_2}$  zu Recht besteht, und zwar die in Fig. 1 dargestellten Typen.

- Typ. I geradliniger Verlauf der Dampfdruckkurve,
- „ II positiver Verlauf der Dampfdruckkurve,
- „ IIa positiver Verlauf der Dampfdruckkurve mit Maximum,
- „ V bzw. Va negativ-positiver Verlauf der Dampfdruckkurve mit Inflexionspunkten.

Aus der van der Waalsschen Theorie ergibt sich der Satz, daß bei normalen Stoffen ein Minimumdruck nicht möglich ist. Läßt man die Berthelotschen Annahmen fallen, was bei assoziierten Komponenten und im Falle des Auftretens von Verbindungen zutreffend sein wird, so ergibt sich noch die Möglichkeit von fünf weiteren, anderen Typen, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind, also

- Typ. III negativer Verlauf der Dampfdruckkurve,
- „ IIIa negativer Verlauf der Dampfdruckkurve mit Minimum,
- „ VI Auftreten eines Minimums mit einem Inflexionspunkt,
- „ VII Auftreten eines Minimums mit zwei Inflexionspunkten,
- „ IVa bzw. IV positiv-negativer Verlauf der Dampfdruckkurve mit Inflexionspunkt.

Eine besonders klare und durchsichtige Ableitung der Formeln des Verlaufes der Dampfdruckkurven binärer Gemische verdanken wir J. J. van Laar<sup>2)</sup>, dessen Darlegungen hier wiedergegeben seien. Van Laar bedient sich zu seinen Ableitungen des thermodynamischen

<sup>1)</sup> Eigenschappen van drucklynen Verslag. Kon. Akad. Amsterd. 30. Juni.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 72, 725; 1910.

Potentials unter der Annahme, daß die Dampfphase dem Boyle'schen Grenzgesetze gehorche, was bei den in Frage kommenden niederen Drucken wohl zutreffen dürfte. Wir wollen zum Verständnis dieser Ableitungen zunächst das molekulare Potential der Komponenten einer gasförmigen und einer flüssigen Mischung ableiten.

### Das molekulare Potential eines Gases.

Nach S. 81 Gleichung 1 und 5 gilt für das thermodynamische Potential die Beziehung:

$$Z = E - TS + pV \dots \dots \dots (75)$$

Für ein Gasgemisch ist die innere Energie E gegeben durch die Summe der inneren Energie der Komponenten also

$$E = \Sigma(n_i e_i) \dots \dots \dots (76)$$

ferner gilt:

$$pV = p(\Sigma n_i)v = (\Sigma n_i)RT \dots \dots \dots (77)$$

und da die Entropiesumme gegeben ist durch

$$S = \Sigma(n_i s_i) - R \Sigma(n_i \ln c_i) \dots \dots \dots (78)$$

$$Z = \Sigma(n_i e_i) - T \Sigma(n_i s_i) + RT \Sigma(n_i \ln c_i) + RT \Sigma(n_i) \dots (79)$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird also für das molekulare Potential

$$\mu_1 = \frac{\partial Z}{\partial n_1} = e_1 - T s_1 + RT + RT \ln c_1 \dots \dots (80)$$

Substituieren wir für  $e_1$  und  $s_1$  die früher auf S. 43 gegebenen Werte, also

$$e_1 = k_1 T + (e_1)_0 \quad \text{und} \quad s_1 = k_1 \ln T + R \ln v + (s_1)_0$$

so erhalten wir für  $\mu_1$

$$\mu_1 = k_1 T + (e_1)_0 - k_1 T \ln T - RT \ln v - T(s_1)_0 + RT + RT \log c_1 \} (81)$$

$$\mu_1 = -k_1 T (\ln T - 1) - RT (\ln v - 1) + (e_1)_0 - T(s_1)_0 + RT \log c_1$$

den Ausdruck für das molekulare Potential eines idealen Gases.

Wir können den Ausdruck für  $\mu_1$  anders ordnen und gleichzeitig für

$$RT \ln v = RT \ln \frac{RT}{p} = RT \ln R + RT \ln T - RT \ln p$$

schreiben. Fassen wir alle T enthaltenden Ausdrücke in  $F(T)$  zusammen, so gilt:

$$\mu_1 = F(T) + RT \ln p + RT \ln c_1 \dots \dots (82)$$

Es ist also das molekulare Potential eines Gases eine komplizierte Temperatur- und eine einfache Druck- und Volumfunktion.

### Das molekulare Potential einer Flüssigkeit.

Wenn wir den Ausdruck 81 des molekularen Potentials für eine Komponente auf flüssige Gemische anwenden, so muß im obigen Ausdruck für ideale Gase das Glied  $-RT(\ln v - 1)$  ersetzt werden durch einen anderen Ausdruck, angenähert durch:

$$-RT[\ln(v_1 - b_1) - 1] - \frac{a_1}{b_1} + \frac{Ax^2}{b_1 b^2} \dots \dots (83)$$

Das Glied  $\frac{Ax^2}{b_1 b^2}$  repräsentiert die gegenseitige Beeinflussung der beiden Komponenten im binären System, welcher Einfluß bei idealen Gasen Null ist. Vereinen wir wieder die Glieder mit T und solche, die aus Konstanten bestehen, so resultiert:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{A_1 x^2}{b_1 b^2} + RT \ln(1 - x) \dots \dots (84)$$

da  $c_1 = (1 - x)$  ist, wo also  $C_1$  eine Temperaturfunktion ist. In analoger Weise gilt für die zweite Komponente

$$\mu_2 = C_2 + \frac{A(1 - x)^2}{b_2 b^2} + RT \ln x \dots \dots (85)$$

Hierin hat A die Bedeutung

$$a_1 b_2^2 - 2 a_1 \cdot a_2 b_1 b_2 + a_2 b^2 \quad \text{oder} \quad (b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2$$

cf. S. 44 ff.  $b$  ist nach S. 45  $b_1(1 + rx)$ , wenn  $\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r$  gesetzt wird, dann ist  $b_2 = b_1(1 - r)$ , da ja

$$b_2 = b_1 \left( 1 + \frac{b_2 - b_1}{b_1} \right) = b_1 \frac{b_1 + b_2 - b_1}{b_1}$$

ist. Es wird also

$$\frac{A}{b_1 b^2} = \frac{(b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2}{b_1^3} \cdot \frac{1}{(1 + rx)^2} = \alpha \cdot \frac{1}{(1 + rx)^2} \quad (86)$$

und 
$$\frac{A}{b_2 b^2} = \frac{\alpha}{(1+r)} \cdot \frac{1}{(1+rx)^2} \dots \dots \dots (87)$$

wo  $\alpha$  die bereits auf S. 45 charakterisierte Bedeutung hat.

Die Ausdrücke für die molekularen Potentiale der Komponenten nehmen daher die Form an:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2} + RT \log(1-x) \dots \dots (88)$$

$$\mu_2 = C_2 + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \log x \dots \dots (89)$$

Betrachten wir nun eine binäre Mischung im Gleichgewicht mit dem von ihr entsandten Dampf.

Der Ausdruck für das molekulare Potential der ersten Komponente ist in gasförmigem Zustande

$$\begin{aligned} (\mu_1)_D &= F(T)_D + RT \log p + RT \log(1-x) = \\ &= F(T)_D + RT \log p(1-x) \dots \dots \dots (90) \end{aligned}$$

$p \cdot (1-x)$  hat die Bedeutung des Partialdruckes  $p_1$ .

Wir können also schreiben:

$$(\mu_1)_D = F(T)_D + RT \log p_1 \dots \dots \dots (91)$$

Für das Potential der ersten Komponente im flüssigen Zustand gilt:

$$\mu_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2} + RT \ln(1-x) \dots \dots (92)$$

Im Gleichgewicht muß  $\mu_1 = (\mu_1)_D$  sein.

Es wird also:

$$F(T)_D + RT \ln p_1 = C_1 + \frac{\alpha_1 x^2}{1+rx} + RT(\ln 1-x) \dots (93)$$

für  $x=0$  wird  $p_1 = P_1$  ( $P_1$  der Dampfdruck der reinen Komponente):

$$F(T)_{D_0} + RT \ln P_1 = C_{(1)0} \dots \dots \dots (94)$$

Durch Subtraktion der Gleichung 94 von 93 und Division durch  $RT$  folgt:

$$\begin{aligned} &\left[ \frac{C_1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} - C_{(1)0}}{RT} \right] + \ln(1-x) = \\ &= \frac{F(T)_D - F(T)_{D_0}}{RT} + \ln \frac{p_1}{P_1} \dots \dots \dots (95) \end{aligned}$$

In der idealen Dampfphase wird nun  $f(T)_0 = f(T)_{D0}$  und ebenso wird  $C_1 = C_{(1)0}$ , da der Beeinflussungsfaktor bereits in  $\frac{\alpha_1 x^2}{(1+rx)^2}$  ausgedrückt ist. Für die erste Komponente gilt also:

$$\ln \frac{p_1}{P_1} = \ln(1-x) + \frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2} \quad (96)$$

Analog für die zweite Komponente

$$\ln \frac{p_2}{P_2} = \ln x + \frac{\alpha}{RT(1+r)} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+rx)^2} \quad (97)$$

Es wird also:

$$p_1 = P_1(1-x) e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2}} \quad (98)$$

$$p_2 = P_2 x e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}} \quad (99)$$

Nach den Darlegungen auf S. 47 haben die Exponenten von  $e$  die Bedeutung der durch  $RT$  dividierten differentiellen Mischungswärmen  $w_1$  und  $w_2$ , so daß wir schreiben können:

$$p_1 = P_1(1-x) e^{\frac{w_1}{RT}} \quad \text{und} \quad p_2 = P_2 x e^{\frac{w_2}{RT}} \quad (100)$$

Für die Totaldruckkurven ergibt sich nun:

$$P = P_1(1-x) e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2 x e^{\frac{w_2}{RT}} \quad (101)$$

Wir sehen also, daß die partiellen Mischungswärmen oder implizite  $\alpha$  bestimmend sind für den Verlauf der Partialdruckkurven und damit der Totaldruckkurve. Aus der Formel resultiert, daß streng additives Verhalten bei normalem Verhalten der Komponente nur dann zu erwarten ist, wenn  $\alpha = 0$  wird, wenn  $b_1 \sqrt{a_2} = b_2 \sqrt{a_1}$  ist, was annähernd bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten erfüllt sein wird.

In allen anderen Fällen werden wir bei normalem Verhalten der Komponenten positive Abweichungen beobachten, da, wie S. 45 ff. ausgeführt, in diesem Falle ganz allgemein die Mischungswärme und damit  $\alpha$  positiv wird; denn dann ist in Gleichung 101,

$$P > P_1(1-x) + P_2 x,$$

wo also das rechte Summenglied der mathematische Ausdruck ist für die Additivität, d. h. es wird also die Totaldruckkurve in ihrem ganzen Verlaufe größer sein, als der Mischungsregel entspricht. Es kann

aber auch bei normalem Verhalten der Komponenten ein Maximum auftreten.

Dies hängt einmal ab vom Verhältnis der Drucke der reinen Komponenten; die Bedingung für Eintritt eines Maximums ist gegeben

$$\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$$

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird dies also einmal eintreten, wenn  $P_1$  von  $P_2$  nicht viel verschieden ist, zum zweiten aber, wenn  $\frac{\alpha}{RT(1+r)}$  einen relativ großen Wert hat. Nehmen wir wieder, wie bereits oben,  $P_1 > P_2$  an, so ist bei positivem Wert von  $\frac{\alpha}{RT(1+r)}$  noch, wie bereits oben S. 125 angedeutet, der Fall denkbar, daß der Anfang der Dampfdruckkurve (von  $P_1$  anfangend gerechnet) negative Abweichung, das Ende (gegen  $P_2$ ) positive Abweichung vom additiven Wert zeigt. Die Totaldruckkurve zeigt also einen Inflexionspunkt. Die Bedingung für das Auftreten von Inflexionspunkten erfährt man bekanntlich aus dem zweiten Differentialquotienten  $\frac{d^2p}{dx^2}$ .

Für positiven Wert  $\frac{\alpha}{RT}$  ergibt sich als Bedingung für das Auftreten eines Inflexionspunktes

$$\frac{P_1}{P_2} < 2e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$$

entsprechend positivem Anfangsverlauf von  $P_1$  gerechnet, und

$$\frac{P_1}{P_2} > \frac{1}{2}e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}}$$

entsprechend negativem Anfangsverlauf von  $P_1$  gerechnet. Nur letztere Bedingung ist reell; die erstere ist, wie van Laar zeigte, unmöglich.

Wenn ein Maximum vorhanden ist, so muß  $\frac{P_1}{P_2} < e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$

sein, es kann also unmöglich  $\frac{P_1}{P_2} > 2e^{\frac{\alpha}{RT(1+r)}}$  sein, d. h. ein negativer Anfang ist auch hier ausgeschlossen. Bei einem Maximum verläuft also die ganze Flüssigkeitskurve konkav zur Konzentrationsachse, wenn

$\frac{\alpha}{RT}$  positiv ist.



Hiermit sind wir bei normalem Verhalten normaler Komponenten, bei denen  $a_{1.2} = \sqrt{a_1 \cdot a_2}$  gesetzt wurde, zu den vier Typen gekommen, wie sie bereits von Kohnstamm (l. c.) aus der van der Waals'schen Theorie abgeleitet wurden.

Wir müssen jedoch hier gleich betonen, daß diese vier Typen auch bei anormalem Verhalten der Komponenten unter der Bedingung, daß die Mischungswärme positiv ist, auftreten können.

Sie ist im allgemeinen positiv, wie wir gesehen haben, bei normalem Verhalten der Komponenten und berechenbar aus den Werten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  und  $b_2$ . Wird die Mischungswärme aus irgendwelcher Ursache größer, als sie es bei normalem Verhalten der Komponenten wäre, dann wird die Abweichung vom additiven Verhalten größer als bei normalem Verhalten. In solchen Fällen wird also die bei normalem Verhalten der Komponenten additive Druckkurve positiv, was z. B. dann auch bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten eintreten könnte; eine positive Kurve würde stärkere positive Abweichung zeigen, die gegebenenfalls zu einem Maximum führen kann, das eben nach oben Gesagtem — außer wenn  $P_1$  und  $P_2$  wenig verschieden sind — dann eintritt, wenn  $\frac{\alpha}{RT}$  relativ groß ist, also die Mischungswärme einen relativ größeren positiven Wert hat oder, anders gesagt, eine relativ beträchtliche Wärmemenge beim Mischungsvorgang absorbiert wird.

Wann wird dies eintreten? Wenn es beim Mischungsvorgang zu einem Zerfall komplexer Moleküle kommt, die unter Wärmeentwicklung sich gebildet hatten, also unter Wärmeabsorption zerfallen. Wir kommen also zum Schluß: Wenn isotherme assoziierte Komplexe in der Mischung unter Wärmeabsorption zerfallen, werden die Totaldruckkurven positiv verlaufen oder auch ein Maximum aufweisen. Eine weitere Folge wird sein, daß mit steigender Temperatur diese positive Abweichung vom normalen Verhalten infolge des thermischen Zerfalls der Komplexe eine immer geringere positive Abweichung zeigt. In diesem Sinne haben bereits Ostwald, Zawidzki und jüngst Dolezalek sich geäußert, und ihre Darlegungen bestehen vollends zu Recht, wenn wir die Einschränkung machen, daß beide Typen nicht ausschließlich bei solchen Fällen vorkommen können, sondern auch in Fällen normalen Verhaltens normaler Komponenten.

Der Schluß auf Zerfall solcher Komplexe aus positivem oder maximalem Verlauf der Totaldruckkurve wird sich also auf die Intensität der positiven Abweichung zu stützen haben. Der Vollständigkeit

halber ist noch zu erwähnen, daß positiver oder maximaler Verlauf der Totaldruckkurven im Falle der Bildung endothermer Verbindung denkbar wäre<sup>1)</sup>; auf eine zweite Möglichkeit positiver Abweichungen im Falle des Auftretens chemischer Verbindungen komme ich weiter unten zurück.

Es fragt sich nun, welches die Bedingungen für negativen Verlauf der Totaldruckkurve sind. Aus der Formel 101 ist dies sofort

abzuleiten: Ist  $\frac{\alpha}{RT}$  negativ, dann wird  $P <$  als  $P_1(1-x) + P_2x$  sein; dies ist der Fall, wenn die Mischungswärme negativ ist, bei der Mischung also Wärme frei wird. Die Bedingung für ein Minimum ist gegeben durch

$$\frac{P_1}{P_2} < e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}}.$$

Ist kein Minimum vorhanden, so ist die mathematische Bedingung für das Auftreten von Inflexionspunkten gegeben durch

$$\frac{P_1}{P_2} > 2e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)}} \quad (\text{Anfang von } P_1 \text{ konkav dann konvex})$$

$$\frac{P_1}{P_2} < \frac{1}{2}e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}} \quad (\text{Anfang von } P_1 \text{ konvex dann konkav})$$

Letztere Beziehung ist jedoch unmöglich, falls kein Minimum vorliegt, da alsdann

$$\frac{P_1}{P_2} < \frac{1}{2}e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}} \quad \text{und zugleich} \quad \frac{P_1}{P_2} > e^{-\frac{\alpha}{RT(1+r)^2}}$$

wäre, was unmöglich ist. Es ist also ohne Minimum im Falle negativer partieller Mischungswärmen neben dem einfachen negativen Verlauf (Typ III) nur eine konkav-konvexe Kurve (Typ IVa) möglich, wie auch Kohnstamm betont. Im Falle des Auftretens eines Minimums (Typ IIIa) sind nebenher alle Typen denkbar, das Auftreten von 1 und 2 Inflexionspunkten (Typ VI u. VII, cf. Kohnstamm).

Wir sehen also, daß wir auf Grund obiger Darlegungen aus dem negativen Verlauf der Dampfdruckkurven auf die Bildung von exothermen Verbindungen schließen dürfen, wenn wir den von van Laar angenommenen Fall isothermen Zerfalls assoziierter Komponenten unter Wärmeentwicklung — der bei Nichtelektrolyten unwahrscheinlich ist —

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde scheint mir z. B. die Annahme einer endothermen Verbindung im System Ameisensäure-Wasser (Tsakalotos) unzutreffend, da dieses System ja negativen Verlauf der Dampfdruckkurve aufweist.

ausschließen, und sehen wieder, daß sich die van Laarschen Ausführungen qualitativ mit jenen derjenigen Autoren decken, welche die Dampfdruckkurven rein chemisch gedeutet haben. Es soll nur noch an das erinnert werden, was bezüglich der Auffassung der Kurven der Mischungswärme als Kompensationskurven zweier inverser Einflüsse gesagt wurde. Unter Einbeziehung des dort Gesagten und des Zusammenhanges der Mischungswärme mit dem Verlauf der Dampfdruckkurven ist es klar, daß wir bei gleichzeitiger Annahme der Bildung von Verbindungen und des Zerfalles assoziierter Komplexe in den binären Flüssigkeitsgemischen, je nach dem Ueberwiegen des ersten oder zweiten Einflusses, negative oder positive Abweichung vom normalen Verhalten der Dampfdruckkurven werden beobachten können, die entweder noch zu total positivem oder bereits total negativem Verlauf, zu positiv-negativem oder negativ-positivem Verlauf führen können. Je nach der Temperatur werden sich diese Einflüsse in verschiedenem Maße bemerkbar machen, und mit der Aenderung der Mischungswärme mit der Temperatur geht auch eine Aenderung des Verlaufes der Dampfdruckkurve Hand in Hand. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß, ebenso wie durch Kompensation zweier inverser Einflüsse, die Mischungswärme auch bei anomalen Komponenten und im Falle des Auftretens chemischer Verbindungen zufallsweise Null werden kann, wie dies für das System Methylalkohol-Aethylalkohol zutreffen dürfte, wo die Mischungswärme über das gesamte Konzentrationsgebiet Null ist, dann auch die Dampfdruckkurve additiv werden muß, was denn auch, wie aus der S. 102 gegebenen Zusammenstellung zu sehen ist, in der Tat zutrifft, weil eben hier der Beeinflussungsfaktor  $\alpha$  für das gesamte Konzentrationsgebiet infolge Kompensation zweier inverser Einflüsse zufällig Null wird. Da nach dem auf S. 66 ff. Gesagten a und b Funktionen der Temperatur sind, muß naturgemäß mit der Temperatur, abgesehen von den Aenderungen, die durch Temperaturvariable chemischer Reaktionen der Komponenten auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten bedingt sind, ebenso wie es bei der Mischungswärme der Fall ist, auch der Verlauf der Dampfdruckkurve eine Aenderung erleiden. Ich kann daher in den van Laarschen Darlegungen durchaus keinen Widerspruch mit der Nernstschen Formel für die Mischungswärme sehen, wie Dolezalek in seiner Polemik gegen van Laar<sup>1)</sup> meint, im Gegenteil, geradezu eine vorzügliche Uebereinstimmung. Nernst

zählt die Wärmeentwicklung positiv, Wärmeabsorption negativ und schreibt:

$$Q = RT^2 \left[ \frac{d \ln p_1}{dT} - \frac{d \ln P_1}{dT} + \nu \left( \frac{d \ln p_2}{dT} - \frac{d \ln P_2}{dT} \right) \right]$$

wenn auf 1 Mol der ersten Komponente  $\nu$  Mol der zweiten gemischt werden. Dann ist bei konvexen, negativen Kurven  $Q$  positiv, also es erfolgt Wärmeentwicklung. Es wird, wie Dolezalek ausführt, nach obiger Gleichung die prozentische Temperaturzunahme der Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  größer als die der reinen Komponenten. Es muß daher die konvexe Tensionskurve mit steigender Temperatur immer weniger konvex werden und sich schließlich der Geraden nähern. Ebenso wird bei positiven Tensionskurven — wo also im Sinne obiger Gleichung  $Q$  negativ ist (Wärmeabsorption) — die Tension über dem Gemisch langsamer mit der Temperatur ansteigen als die Tension der Komponenten. Wir dürfen, abgesehen von dem Umstand, daß diese Gleichung nur für verdünnte Systeme abgeleitet wurde, was hier übrigens wenig ins Gewicht fällt, da man bei Anwendung der van der Waalschen Zustandsgleichung zu einer ähnlich gebauten Formel käme, nicht vergessen, daß  $Q$  als konstant angenommen wurde. Die Extrapolation auf hinreichend hohe Temperatur, wo nach obiger Gleichung alle Tensionskurven Gerade würden, scheint unzulässig. Vielmehr nimmt  $Q$  (Wärmeabsorption) z. B. mit steigender Temperatur fast immer ab (cf. Kap. I); demgemäß wird die Abnahme der positiven Abweichungen mit steigender Temperatur immer kleiner, so daß nur eine asymptotische Näherung an den Nullwert erfolgen kann. Der bei endlicher Temperatur betrachtete Wert der Abweichung der Tension vom geradlinigen Verlauf ist daher zunächst noch immer positiv. Wenn wir die Wärmeabsorption zusammengesetzt denken aus dem durch Zerfall assoziierter Moleküle bedingten und dem durch den Beeinflussungsfaktor  $\alpha$  bedingten Betrag, so ist mit steigender Temperatur die Abnahme von  $Q$  (Wärmeabsorption) und damit die Abweichung vom positiven Verlauf zunächst hauptsächlich durch den Zerfall assoziierter Moleküle hervorgerufen. Späterhin tritt aber auch die schließlich jedenfalls in langsamerem Tempo erfolgende Abnahme des auf den Beeinflussungsfaktor sich gründenden Betrages der Wärmeabsorption in den Vordergrund und damit nimmt auch die hierdurch bedingte kleine Abweichung vom geradlinigen Verlauf der Tensionskurve mit steigender Temperatur ab, weil eben, wie in Kap. I ausgeführt, mit steigender Temperatur  $\alpha$  meist gegen Null konvergieren dürfte. Es kann also schließlich bei endlich hoher Temperatur die Tensionskurve eine

Gerade werden, aber nur deshalb, weil sich dann auch  $\alpha$  dem Nullwerte nähert. Jedenfalls hat van Laar, indem er die Inkonzanz von  $\alpha$  von vornherein nicht genugsam betonte, zu mißverständlicher Auffassung seiner sonst so klaren Darlegungen Anlaß gegeben. Umgekehrt müssen im Falle einer negativen Tensionskurve, bei der es über allen Zweifel erhaben ist, daß sie immer auf Bildung von exothermen Verbindungen zurückzuführen ist, wie es auch Dolezalek annimmt, aber auch aus van Laars Theorie abzuleiten ist,  $Q$  (Wärmeentwicklung) und damit die negativen Abweichungen der Tensionskurve vom geradlinigen Verlauf abnehmen; auch dies erfolgt asymptotisch, cf. S. 51 ff. Es kann aber  $Q$  auch nach dem in Kap. IV, 4 Gesagten mit steigender Temperatur zu entgegengesetztem Vorzeichen umschlagen, so daß  $Q$  einer Wärmeabsorption entspricht und damit, nach praktisch vollständigem Zerfall der unter Wärmeentwicklung sich bildenden Komplexe bei dieser betrachteten Temperatur, die Tensionskurve positiv wird, falls der Beeinflussungsfaktor noch einen merklichen Wert hätte. In der Regel dürfte der Beeinflussungsfaktor bei höherer Temperatur bereits so klein sein, daß bei einer Temperatur, wo praktisch vollständiger Zerfall der exothermen Komplexe erfolgt, der theoretisch erwartete Uebergang zur positiven Druckkurve experimentell unbeobachtet bleiben und eine direkte Annäherung der negativen Kurve an die geradlinige Tensionskurve zu beobachten sein wird.

Daß, wenn  $Q$  gleich Null wird, was also nach obigem eintreten kann:

- a) bei normalen Komponenten, wenn der Beeinflussungsfaktor Null ist, und
- b) bei anomalen Komponenten durch gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse

auch die Tensionskurve geradlinig wird, geht ohne weiteres aus der van Laarschen Theorie hervor. Dies folgt aber auch aus der oben erwähnten Nernstschen Gleichung, worauf bereits Bose<sup>1)</sup> auf Grund der auf S. 49 erwähnten Beobachtung am System Methylalkohol-Aethylalkohol hingewiesen hat.

Auf den Umstand, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Beeinflussungsfaktor praktisch Null und damit die Tensionskurve geradlinig wird, wenn die kritischen Drucke der Komponenten annähernd gleich sind, wurde bereits auf S. 103 hingewiesen, wo auch erwähnt wurde, daß dies streng wegen Inkonzanz

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 583.

des Beeinflussungsfaktors nicht erfüllt sein kann: Benzol und Aethylenchlorid haben geradlinigen Verlauf, und van Laar hebt hervor, daß die kritischen Drucke der beiden Komponenten 53 Atmosphären betragen.

Doležalek meint, daß zwar der kritische Druck von Aethylenchlorid 53 Atmosphären<sup>1)</sup> ist, der von Benzol aber<sup>2)</sup> 47,9. Diese Angabe ist jedoch ganz willkürlich. Die kritischen Drucke des Benzols sind in der Literatur mit:

49,5 nach Sajotschewsky	49,5 nach Schamhard
60,5 „ Ramsay	47,9 „ Young
50,1 „ Altschul	

angegeben.

Es ist also ganz willkürlich gerade die niedrigste Zahl herauszunehmen, um dem Leser die angebliche „Willkür“ der Behandlung des experimentellen Zahlenmaterials durch van Laar vor Augen zu führen. Im Falle einer Polemik scheint es mir wenigstens üblich, dann den Mittelwert aller auch „extremer“ Beobachtungen heranzuziehen, so daß für den kritischen Druck von Benzol der Wert 51 resultiert.

Hiermit scheint aber die annähernde Gleichheit der kritischen Drucke gegeben, die nach der van Laarschen Theorie geradlinigen Verlauf der Tensionskurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten bedingt. Denn wie wir noch sehen werden, genügt es, wenn der Beeinflussungsfaktor nur klein genug ist, damit der Tensionsverlauf praktisch innerhalb der Fehlergrenze der Messung überhaupt geradlinig wird. Es ist nicht nötig, daß  $\alpha$  absolut Null ist. Andererseits ist es klar, daß bei Gleichheit der kritischen Drucke normaler Komponenten, wo also nach dem auf S. 45 ff. Gesagten der Beeinflussungsfaktor nur klein sein wird, ein negativer Tensionsverlauf auch auf Grund der van Laarschen Theorie denkbar und zu erwarten ist, wenn die Komponenten eine Verbindung liefern, was eben durch Wärmeentwicklung beim Mischen beider Komponenten zu erkennen ist. Dann wird  $\alpha$  negativ. Es ist daher durchaus kein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie, wenn z. B. das Gemisch Azeton-Chloroform mit kritischen Drucken der Komponenten von 52,2 bis 54,9 Atmosphären negative Tensionskurve mit einem Minimum zeigt. Geradliniger Verlauf läge hier eben

<sup>1)</sup> Nach Nadejin, Rep. d. Phys. 23, 639; 1887.

<sup>2)</sup> Nach Young, Phil. Mag. 291; 1900.

nach der van Laarschen Theorie nur vor, wenn sich die normal angenommenen Komponenten auch in den Mischungen normal verhielten, d. h. keine Aenderung der Molekülzahl einträte. Gerade für das System Chloroform-Azeton sind aber, wie bereits erwähnt, die interessanten Berechnungen Dolezaleks der Molbrüche der Komponenten als streng einwandfrei zu charakterisieren, weil im Falle, daß keine Verbindung vorläge, der Beeinflussungsfaktor von Null praktisch nicht verschieden wäre. Somit fallen alle Einwände Dolezaleks gegen van Laar fort und sind auf gegenseitige Mißverständlichkeiten zurückzuführen, bis auf die Annahme der Gültigkeit der Berthelotschen Beziehung. Ich habe hier schon betont, daß wir dieselbe als Einteilungsgrund für normales Verhalten der Komponenten benutzen können und möglicherweise zu schreiben gezwungen werden können

$$a_{1,2} = \sqrt{a_1 a_2} \pm C.$$

Auch in dem Falle, daß C größere Werte annehmen würde, würde die van Laarsche Theorie ihre Gültigkeit in qualitativer Richtung behalten, deren Hauptpunkt der ist, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten geradliniger Tensionsverlauf nicht unbedingt eintreten muß, sondern infolge eines endlichen Wertes des Beeinflussungsfaktors  $\alpha$  die Tensionskurve einen positiven Verlauf zeigt. Geradliniger Tensionsverlauf ist nur ein Spezialfall des allgemeinen Falles. Wir folgerten weiter, daß größere positive Abweichungen, als sich auf Grund des aus a und b berechenbaren positiven Wertes von  $\alpha$  ermitteln lassen, auf Assoziation einer oder beider Komponenten, geringe positive Abweichungen implizite negative Abweichungen auf Bildung von Verbindung, also Verminderung der aktiven Molekülzahl in dem Flüssigkeitsgemisch, zurückzuführen sind.

Trifft nun die Berthelotsche Beziehung nicht streng zu, so wird dies, wenn, wie wir annehmen dürfen, C im Verhältnis zu  $\sqrt{a_1 a_2}$  nicht erheblich große Werte hat, nur die Lage der zu fixierenden Normalkurve etwas verschieben, also nur in quantitativer Beziehung Einfluß auf die Deutung des Verhaltens binärer Flüssigkeitsgemische im Sinne der van Laarschen Theorie, nicht aber in qualitativer Richtung nehmen. Im übrigen mag der Umstand, daß bislang bei Systemen von Nichtelektrolyten der Beeinflussungsfaktor  $\alpha$  teils unbeachtet, teils bewußt (cf. Washburn loc. cit.) vernachlässigt wurde, seine Erklärung darin finden, daß er in der Tat bei normalem Verhalten normaler Komponenten meist nur unerhebliche Werte annimmt, so daß sein Einfluß bei der Bestimmung der Tensionskurven oft in die Fehler-

grenze des Experimentes fällt, wenn es sich um normale oder wenigstens annähernd normale Flüssigkeiten handelt, d. h. solche von so unerheblichem Assoziationsgrad, daß bei Ermittlung auf Grund der Messung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie dessen Wert innerhalb der Fehlerquellen des Versuches liegt. Wir brauchen zu diesem Zweck ja nur einen Blick auf die Tabelle 5 auf S. 64 u. 65 zu tun. Die Werte von  $\alpha$  schwanken in solchen Fällen zwischen  $\alpha = 0$  bis höchstens  $\alpha = 2$ . In folgender Tabelle 15 sind für eine äquimolare Mischung für je zwei Paare von angenommenen Partial- und Totaldrucken unter der vereinfachenden Annahme, daß  $b_1 = b_2$ , also  $r = 0$  ist, für eine Reihe von Werten von  $\alpha$  bis zum extremen Fall  $\alpha = 10$  die Werte  $p_1$ ,  $p_2$  und  $P$  für eine absolute Temperatur von  $310^\circ$  nach den Formeln

$$\log p_1 = \log P_1 + \log 0,5 + 0,4343 \cdot \frac{\alpha}{0,082 \cdot 310} \cdot \frac{(0,5)^2}{(1+0,5)^2}$$

$$\log p_2 = \log P_2 + \log 0,5 + 0,4343 \cdot \frac{\alpha}{0,082 \cdot 310} \cdot \frac{(0,5)^2}{(1+0,5)^2}$$

$p_1 + p_2 = P$  berechnet.

Tabelle 15.

$\alpha$	$p_1$	$p_2$	$P$	$p_1$	$p_2$	$P$
0	175	150	325	300	300	600
0,1	175,1	150,1	325,2	300,1	300,1	600,2
0,5	175,4	150,3	325,7	300,7	300,7	601,4
1	175,8	150,7	326,5	301,3	301,3	602,6
2	176,5	151,3	327,8	302,6	302,6	605,2
5	178,9	153,3	332,2	306,6	306,6	613,2
10	182,8	156,7	339,5	313,4	313,4	626,8

Die für  $\alpha = 0$  berechneten Werte von  $p_1$ ,  $p_2$  und  $P$  entsprechen streng additivem Verhalten. Bei geringen Werten von  $\alpha$  zeigen nun die positiven Abweichungen vom additiven Verhalten Werte, die noch innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes liegen. Erst bei größeren Beträgen von  $\alpha$  fallen diese Abweichungen ins Gewicht. So werden z. B. beim System Azeton-Chloroform, wo nach S. 65  $\alpha$  rund nur 0,02 beträgt, die durch  $\alpha$  bedingten positiven Abweichungen Null zu setzen sein, es wird also wie S. 117 erwähnt, die Grundlage der Dolezalekschen Berechnung der Molbrüche der Verbindung vollinhaltlich zu Recht bestehen. Im Fall Aether-Chloroform, wo  $\alpha = 1,76$  bei  $0^\circ$  be-



trägt, sind die positiven Abweichungen zwar größer, werden aber im Endresultat auch nur von geringem Einfluß sein. Sie bedingen höchstens, daß die von Dolezalek angegebene Konzentration der Verbindung in Wirklichkeit allenthalben unwesentlich größer ist, weil die negative Abweichung vom normalen Verhalten in der Tat etwas größer wird, als Dolezalek annimmt. Denn wir müssen die Abweichungen von der hypothetischen positiven Kurve, die normalem Verhalten normaler Komponenten entspräche, zählen, während sie Dolezalek von der additiven Dampfdruckkurve zählt, was aber im Hinblick auf den Wert von  $\alpha = 1,78$  und das oben Gesagte das Endresultat Dolezaleks selbst in diesem Falle nur ganz unerheblich ändert.

Der umgekehrte prinzipielle Fehler würde gemacht werden, wenn wir aus einer positiven Dampfdruckkurve den Assoziationsgrad einer Komponente berechnen. Hier müssen wir als positive Abweichung, die auf isothermen Zerfall von assoziierten Molekülen in der Flüssigkeit zurückzuführen wäre, nur die Differenz in Rechnung setzen zwischen der beobachteten und der nach der van Laarschen Formel berechneten Kurve. Dolezalek hat unter Zugrundelegung der Gesamtdifferenz zwischen beobachteter Kurve und dem additiven Verlauf, wie oben erwähnt, die Dampfdruckkurven des Systems Tetrachlorkohlenstoff-Benzol unter der Annahme eines Assoziationsfaktors von 1,15 für Tetrachlorkohlenstoff berechnet und fand folgende wahre Molbrüche.

Tabelle 16.

Gesamt-Molbruch- $\nu$ von $\text{CCl}_4$	P beobachtet von Zawidzki	P berechnet von Dolezalek	Molbruch $(\text{CCl}_4)_1$	Molbruch $(\text{CCl}_4)_2$	Molbruch $\text{C}_6\text{H}_6$
0,00	268	—	0,00	0,000	1,00
0,0507	272,0	273,6	0,050	0,0005	0,95
0,1170	277,6	277,9	0,112	0,0026	0,885
0,1758	281,5	282,0	0,166	0,0056	0,829
0,2515	285,4	286,8	0,221	0,0178	0,764
0,3953	294,5	294,4	0,355	0,0251	0,622
0,5600	301,0	300,3	0,490	0,0489	0,462
0,6755	305,2	304,1	0,581	0,0716	0,348
0,7652	306,8	305,9	0,657	0,0879	0,255
1,00	307,0	307,0	0,854	0,15	0,000

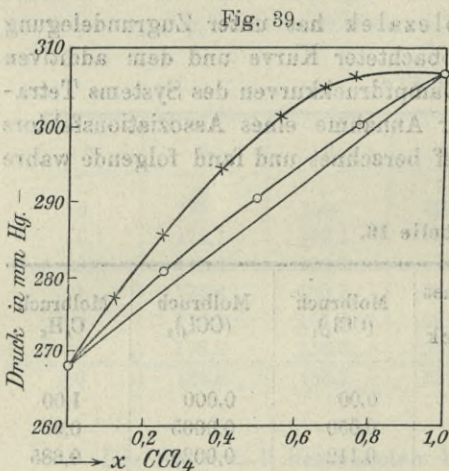
Berechnen wir unter Zugrundelegung des Wertes von  $\alpha = 1,15$  und  $r = 0,077$ , wie er sich für  $273^\circ$  (absolut) ergibt, für eine ab-

solute Temperatur von 323° nach der van Laarschen Formel die Partial- und Totaldrucke für einzelne Mischungen, so ergeben sich die folgenden Werte:

Tabelle 17.

x	P <sub>1</sub> Benzol berechnet	P <sub>2</sub> Tetrachlor- kohlenstoff berechnet	P additiv (α = 0)	P berechnet α = 1,15	P beobachtet
0,25	202,4	78,5	277,8	280,9	285
0,50	135,4	154,9	287,4	290,3	299,0
0,75	68,5	231,8	297,3	300,3	306,5

Wir sehen aus der graphischen Darstellung in Fig. 39, wo die unter Annahme normalen Verhaltens normaler Komponenten berechneten Werte von P mit °, und die experimentell gefundenen Werte, denen sich die von



Dolezalek berechneten anpassen, mit + eingetragen sind, daß etwa ein Viertel der positiven Abweichung vom additiven Verhalten durch normales Verhalten der Komponenten bedingt ist, wenn wir die Gültigkeit der Berthelotschen Beziehung annehmen. Wäre die Attraktionskonstante

$$a_{1 \cdot 2} < \sqrt{a_1 a_2},$$

dann würde sich vielleicht ein noch größerer Betrag der positiven Abweichung auf normales Verhalten der Komponenten zurückführen lassen, keinesfalls

aber die gesamte Abweichung. Vielmehr möchte ich diese nebenher im Einklang mit Dolezalek auf Assoziation der einen Komponente zurückführen mit dem Vorbehalt, daß die Dolezalekschen Werte etwa um ein Viertel zu hoch gegriffen sind.

Ganz ähnlich dürften die von Dolezalek berechneten Werte für die assoziierten Sauerstoffmoleküle aus gleichen Gründen um Erhebliches zu groß sein, zumal der Beeinflussungsfaktor zwischen O<sub>2</sub>

und  $N_2$  infolge der großen Verschiedenheit der kritischen Drücke von 51 bzw. 35 Atmosphären hier recht groß sein dürfte. Schätzen wir in diesen beiden, von Dolezalek untersuchten Fällen die Assoziationsfaktoren um etwa ein Viertel oder die Hälfte kleiner, als sie vom genannten Autor angenommen wurden, dann werden auch die Mißverhältnisse zwischen den auf Grund der Dolezalekschen Ueberlegung ermittelten Assoziationsgraden der beiden Stoffe Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff und den nach anderen Methoden ermittelten geringer sein und sich mehr den Fehlergrenzen nähern.

### Zusammenfassend

können wir also sagen, daß wir in dem Studium der Totaldruck- bzw. Partialdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische ein Mittel in der Hand haben, die wahren Molbrüche der Komponenten, d. i. die Konzentration allfälliger binärer Verbindungen bzw. assoziierter Komplexe der Komponenten zu ermitteln. Den Weg hierzu als erster gewiesen zu haben, ist das unbestreitbare Verdienst Dolezaleks, nur müssen wir die Grundlage seiner Berechnungen, um sie allgemein gültig zu machen, dahin erweitern, daß wir nicht a priori den Beeinflussungsfaktor Null setzen, sondern uns zunächst über dessen Größe Rechenschaft geben und allenfalls mit seiner Hilfe den Verlauf der Dampfdruckkurven ermitteln für den Fall, daß die Komponenten sich normal verhalten würden. Gleichwohl haben wir gesehen, daß bei normalen und selbst auch bei anomalen Nichtelektrolyten  $\alpha$  oft so klein ist, daß wir seinen Einfluß in der Tat vernachlässigen dürfen.

Positive Abweichung vom normalen Verlauf der Tensionskurven, der im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten nicht unbedingt additiv zu sein braucht, dürfen wir also durch Anwesenheit assoziierter Komplexe erklären, die in der Mischung isotherm zerfallen, negative Abweichungen durch Bildung von Verbindungen. Legen wir die Abweichungen vom normalen Verlaufe, wie er sich unter Kenntnis des berechneten Wertes von  $\alpha$  ermitteln läßt, zugrunde, dann dürfen wir nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse mit erheblicher Annäherung an die Wirklichkeit nach der Dolezalekschen Methode zur Berechnung der wahren Molbrüche der Komponenten schreiten.

Es liefert uns also das Studium der Dampfdruckkurven binärer Systeme nicht wie das der Mischungswärmen nur qualitative Anhalts-

punkte für das gegenseitige Verhalten der Komponenten binärer Flüssigkeitsgemische, sondern gestattet unter Einbeziehung der Kenntnis der Mischungswärme auch einwandfreie quantitative Schlüsse auf die Konzentration der vorhandenen Molekülhaltungen und deren Zahl.

## VI. Die Schmelzlinien in binären Flüssigkeitsgemischen.

### 1. Allgemeines.

Ebenso wie die isothermen Gleichgewichtskurven flüssig-gasförmig zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische herangezogen werden können, läßt ein Gleiches auch die Betrachtung der Gleichgewichtskurven fest-flüssig, also der Schmelz- oder Löslichkeitskurven, zu.

Wir müssen hier, falls die beiden Stoffe zu einer Verbindung zusammentreten, zwei Hauptfälle unterscheiden:

a) Die Verbindung beider Stoffe scheidet sich als feste Phase ab, was im besonderen eintreten wird einmal als Folge hohen Komplexitätsgrades (geringer Dissoziation der Verbindung), zum zweiten infolge geringer Löslichkeit der betreffenden Verbindung im Schmelzfluß. Es wird sich also die Existenz der Verbindung durch einen, zwischen den beiden Schmelzlinien der beiden Komponenten verlaufenden besonderen Ast der Löslichkeitskurve zu erkennen geben.

In bezug auf den Nachweis und die einschlägigen Methoden zum Nachweis solcher Verbindungen im festen Zustande sei auf eine in dieser Sammlung früher erschienene Monographie verwiesen<sup>1)</sup>. Auf die Möglichkeit, über den Dissoziationsgrad solcher Verbindungen bei der Schmelztemperatur und damit mit einiger Annäherung bei höherer Temperatur Aufschlüsse zu erhalten, die gestatten, die wahren Molebrüche der einzelnen Molekülarten der betreffenden binären flüssigen Systeme zu erfahren, kommen wir weiter unten zurück.

b) Falls jedoch infolge hoher Dissoziation oder hoher Löslichkeit der Verbindung im festen Zustande keine Abscheidung erfolgt, wird das Zustandsdiagramm bloß aus den Löslichkeitskurven der beiden Komponenten bestehen, die sich im eutektischen Punkt schneiden — dasselbe Bild, das wir bei normalem Verhalten normaler Komponenten erhalten. Es ergibt das Zustandsdiagramm also von vornherein die Nichtexistenz

---

<sup>1)</sup> Ueber die thermische Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen (diese Sammlung Bd. XIV).

einer Verbindung im festen Zustande, obschon es ganz gut möglich ist, daß im flüssigen Zustand eine exotherme Verbindung besteht, die nur infolge der oben erwähnten Ursachen nicht im festen Zustande existiert. Es ist aber andererseits klar, daß in einem solchen Falle die mit der Bildung einer Verbindung eintretende Verminderung der Gesamtmolekülzahl im binären Flüssigkeitsgemische den Verlauf der Löslichkeitskurven der beiden Komponenten beeinflussen wird.

Können wir uns über den Verlauf derselben Rechenschaft geben für den Fall normalen Verhaltens der Komponenten, so dürfen wir umgekehrt aus Abweichungen von demselben auf Aenderung der Molekülzahl der Komponenten, also die Bildung von Verbindungen bzw. Zerfall assoziierter Komplexe, schließen je nach dem Vorzeichen der Abweichung. Wir werden uns also zunächst Rechenschaft zu geben haben vom Verlauf der Löslichkeitskurven der beiden normal angenommenen Komponenten bei normalem Verhalten derselben.

## 2. Verlauf der Löslichkeitskurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten.

Wir gehen aus von der auf S. 31 gegebenen Gleichung 11 für den osmotischen Druck:

$$V d\pi = \frac{dx}{(1-x)} \cdot RT$$

Setzen wir für die osmotische Arbeit bei Abscheidung von einem Molekül der festen Komponente die molekulare Lösungswärme  $Q$  ein, so ist

$$-\frac{Q}{RT} = \ln(1-x) + C \quad \dots \quad (1)$$

Im Schmelzpunkt  $T_0$  der reinen Komponente, wo  $x = 0$  wird, gilt

$$-\frac{Q_0}{RT_0} = C \quad \dots \quad (2)$$

woraus, wenn wir  $Q$  und  $Q_0$  gleichsetzen

$$\ln(1-x) = \frac{Q_0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad \dots \quad (3)$$

oder:

$$-\ln(1-x) = \frac{Q_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \dots \quad (3a)$$

oder:  $-\ln(1-x) = \frac{Q_0}{RT_0} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)$  (3b)  
 folgt.

Diese Formel für die Abhängigkeit der Konzentration von der Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig für den Fall normalen Verhaltens normaler Komponenten gilt jedoch streng genommen nur, wenn wir von der Bildung fester Lösungen absehen, unter zwei Voraussetzungen:

a) Daß die differentielle Lösungswärme  $Q$  über den gesamten Kurvenverlauf der Schmelzwärme  $Q_0$  der sich im festen Zustande abscheidenden Komponente gleich ist. Die differentielle Lösungswärme stellt die Summe aus der Schmelzwärme der reinen Komponente, die sich in fester Form abscheidet, und der differentiiellen Mischungswärme der geschmolzenen reinen Substanz in der Schmelze dar (letztere entspricht demnach dem Stück GB in Fig. 11). Es setzt also obige Formel voraus, daß letztere von Null nicht verschieden ist, was bei idealen Lösungen genau erfüllt sein wird, wo der Beeinflussungsfaktor Null ist. Aber auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten von Nicht-elektrolyten wird im Hinblick auf die Größe des Beeinflussungsfaktors und der durch ihn bestimmten differentiiellen Mischungswärme fast immer letztere gegen die Schmelzwärme zu vernachlässigen sein, also die differentielle Lösungswärme der Schmelzwärme ohne erheblichen Fehler gleichgesetzt werden dürfen.

b) Auch die zweite Annahme, daß die Schmelzwärme als solche sich mit der Temperatur nicht ändert, wird im Hinblick auf die relativ geringen Temperaturintervalle, die hier in Frage kommen, nur selten zu nennenswerten Fehlern führen.

Wenn wir jedoch den Einfluß der Mischungswärme nicht vernachlässigen wollen, so haben wir eine Formel zu suchen, in welcher der Beeinflussungsfaktor vorkommt. Die Ableitung einer solchen Formel stammt von van Laar loc. cit. Wenn wir für das molekulare Potential eines festen Stoffes  $\mu_1'$  eine ähnliche Zustandsgleichung wie für Flüssigkeiten annehmen, so gilt:

$$\mu_1' = -k_1 T (\ln T - 1) + [(E_1)_0 - T(S_1)_0] - RT [\ln(v_1' - b_1') - 1] - \frac{a_1'}{b_1'} \quad (4)$$

In diesem Ausdruck besitzen  $v_1$ ,  $a_1$  und  $b_1$  andere Werte als im analogen Ausdruck für das molekulare Potential des Stoffes in flüssigem Zustande

(cf. S. 127 Gleichung 83). Schreiben wir  $RT : \frac{a_1'}{b_1'^2}$  statt  $v_1' - b_1'$ ,

für  $(E_1)_0 - \frac{a_1'}{b_1'} = \varepsilon_1'$  und für

$$(S_1)_0 - (k_1 + R) + R \ln R \frac{b_1'^2}{a_1'} = c_1'$$

so nimmt der obige Ausdruck für  $\mu_1'$  die folgende einfache Gestalt an:

$$\mu_1' = \varepsilon_1' - c_1' T - (k_1 + R) T \ln T \quad . . . . (5)$$

Für das molekulare Potential des Stoffes in der Lösung gilt nach dem auf S. 127 ff. Gesagten:

$$\mu_1 = \varepsilon_1 - c_1 T - (k_1 + R) T \ln T + \frac{\alpha}{(1 + r x)^2} x^2 + R T \ln(1 - x) \quad (6)$$

wo  $\varepsilon_1$  und  $c_1$  eine  $\varepsilon_1'$  und  $c_1'$  analoge Bedeutung haben<sup>1)</sup>.

Wenn im Gleichgewicht  $\mu_1$  und  $\mu_1'$  einander gleich werden, so verschwinden nun die Glieder mit  $T \log T$  und man erhält:

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_1') + \frac{\alpha x^2}{(1 + r x)^2} = (c_1 - c_1') T - R T \ln(1 - x) \quad . . (7)$$

Die Energiedifferenz  $(\varepsilon_1 - \varepsilon_1')$  zwischen der flüssigen und festen Phase für  $x = 0$  ist aber nichts anderes als die molekulare Schmelzwärme der einen reinen Komponente  $Q_0$ ; die Größe  $\frac{\alpha x^2}{(1 + r x)^2}$  ist, wie bereits S. 47 ausgeführt, die differentielle Mischungswärme der ersten Komponente. Im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten sind  $\alpha$  und  $r$  aus den van der Waalsschen Konstanten berechenbar; in den übrigen Fällen ist die Größe von  $\alpha$  größer oder kleiner. Es steckt also im obigen Ausdruck mit  $\alpha$  auch der auf chemische Reaktion der Komponenten oder zwischen den Komponenten zurückzuführende Wärmebetrag. (Im Sinne der Ausführung von S. 43 etwa ein additives Glied mit C.)

Die Größe  $Q_0 + \frac{\alpha}{(1 + r x)^2} x^2$  ist also die mit  $x$  veränderliche, differentielle Lösungswärme der ersten festen Komponente im Gemisch oder auch die totale molekulare Schmelzwärme.

Die Größe  $c_1 - c_1'$  in obiger Beziehung 7 können wir leicht eliminieren, wenn wir die Schmelztemperatur der reinen Komponente  $T_0$  einführen, für welche  $x = 0$  wird. Obige Beziehung gibt dann:

<sup>1)</sup> Die Größen  $k_1$ ,  $(E_1)_0$  und  $(S_1)_0$  bleiben vollständig ungeändert, da sie sich auf denselben Anfangszustand, den idealen Gaszustand, beziehen, in welchem Aggregatzustand sich der Körper auch befinden möge.

Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische.

$$\left. \begin{aligned} Q_0 &= (c_1 - c_1') T_0 \\ c_1 - c_1' &= \frac{Q_0}{T_0} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

Es wird also

$$Q_0 + \frac{\alpha}{(1+rx)^2} x^2 = \frac{Q_0}{T_0} T - R T \ln(1-x) \dots \dots (9)$$

bzw.

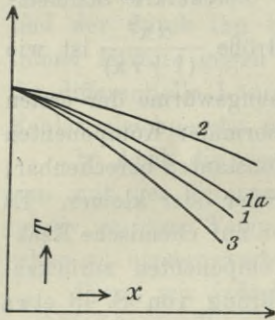
$$-\ln(1-x) = \frac{Q_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\alpha}{RT(1+rx)^2} x^2 \dots \dots (10)$$

welche Formel von Formel 3a sich nur durch das Glied mit  $\alpha$  unterscheidet und in Formel 3a übergeht, wenn  $\alpha = 0$  wird.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten läßt sich dieses Glied, wie erwähnt, aus den van der Waalsschen Konstanten berechnen.

Verhalten sich die Komponenten jedoch anomal, so ist das Glied mit  $\alpha$  von dem berechneten Werte verschieden und gleich dem Wert der differentiellen Mischungswärme bei der Erstarrungstemperatur.

Fig. 40.



Fragen wir uns nach den Aenderungen des Verlaufs der Schmelzlinie für den Fall, daß  $\alpha$  von Null verschieden ist.

In Fig. 40 stellt z. B. die Kurve 1 den Anfang einer Schmelzlinie dar für den Fall, daß das Glied mit  $\alpha$  von Null nicht verschieden ist.

Ist die Mischung der beiden flüssigen Komponenten mit Wärmeabsorption verbunden, hat also gleiches Vorzeichen wie die Schmelzwärme der reinen Komponente, so ist die totale Schmelzwärme größer als die der reinen Komponente. Hierher gehören die Fälle normalen Verhaltens normaler Komponenten, sofern ihre Mischungswärme nicht Null ist, sowie nach dem S. 50 Ausgeführten, der Fall der Dissoziation exothermer Komplexe in den Mischungen.

Für diese Beispiele erscheint die Schmelzlinie höher als die Kurve, die idealem Verhalten entspricht, verläuft also etwa wie Kurve 2 in Fig. 40. Die Abweichung von der idealen Kurve ist natürlich um so größer, je größer die Wärmeabsorption beim Mischungsvorgang ist. So würde z. B. bei normalem Verhalten normaler Komponenten, wo  $\alpha$  verhältnismäßig klein ist, die berechnete Schmelz-



kurve etwa verlaufen wie 1a gegenüber dem der Kurve 1 entsprechenden Falle, wo das Glied mit  $\alpha$  vernachlässigt wurde, also bei Anwendung der Näherungsformel 3a oder wenn  $\alpha$  in Wirklichkeit Null wäre.

Die Kurve 2 würde dann einer größeren Wärmeabsorption entsprechen, als sich nach der strengen Formel aus den van der Waalschen Konstanten ableiten liesse, und den stattgehabten Verlauf chemischer Reaktionen unter Wärmeabsorption andeuten. Wir sehen also hier bereits, daß sich aus dem Verlauf der Schmelzlinie Schlüsse auf die molekulare Konstitution ziehen lassen.

Umgekehrt würde bei Wärmeentwicklung durch Mischen der beiden flüssigen Komponenten die reelle Kurve niedriger liegen als die normale Kurve, also etwa wie Kurve 3 verlaufen. Wir haben gesehen, daß wir in solchen Fällen die Annahme einer Bildung exothermer Verbindungen beider Komponenten machen dürfen. Es ist klar, daß in einem solchen Falle, wo also ein Teil der Moleküle des als feste Phase sich abscheidenden Stoffes mit der zugesetzten zweiten, erstarrungspunkterniedrigend wirkenden Komponente zu neuen, gleichfalls erstarrungspunkterniedrigend wirkenden Molekülarten zusammentritt, die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels relativ kleiner wird, also die Erstarrungspunktdepression ceteris paribus größer werden muß, als wenn die Bildung einer Verbindung nicht einträte. Es muß also auch schon aus diesem Grunde die Schmelzkurve tiefer liegen, als die ideale Kurve 1 bzw. richtiger die Kurve 1a. Ebenso werden wir im Falle assoziierter Komponenten statt Kurve 1 bzw. 1a Kurve 3 finden, wenn die Molekulargröße der sich im festen Zustande abscheidenden Komponente zu klein angesetzt wird. Einen gleichen Verlauf würde man erhalten, wenn die Molekulargröße des zugesetzten, also des in Lösung verbleibenden Stoffes zu groß angenommen würde. Andererseits würde eine Kurve 2 auftreten, wenn die Molekulargröße des in Lösung verbleibenden Stoffes zu klein oder diejenige des sich in fester Form abscheidenden Stoffes zu groß angenommen würde.

Um ganz allgemein Schlüsse über die Konstitution von binären Gemischen aus der Schmelzlinie zu ziehen, empfiehlt es sich also, die differentiellen Lösungswärmen (d. i. Schmelzwärme + differentielle Mischungswärme bei der jeweiligen Temperatur) für eine genügende Anzahl von Punkten zu bestimmen, mit diesen Werten für das Glied mit  $\alpha$  in Formel 10 die theoretische Kurve zu berechnen und zu sehen, unter welchen Annahmen über die Molekulargröße sie sich

mit der empirisch ermittelten Kurve decken. Bemerkenswert soll noch werden, daß selbst bei idealem Verhalten der Komponenten, wo also die Formel 3a zu Recht besteht, die Schmelzlinie einen Inflexionspunkt aufweisen kann. Der Verlauf der Kurve ist einerseits durch den Quotienten  $\frac{Q}{T_0}$  in Formel 3b bestimmt. Es läßt sich zeigen, daß, wenn dieses Verhältnis kleiner als 4 wird, ein Inflexionspunkt auftritt, und zwar ist seine Lage von der Größe dieses Verhältnisses abhängig. Es ist:

$\frac{Q}{T_0}$	$1-x$	$T$	$\frac{Q}{T_0}$	$1-x$	$T$
0,0	0,135	0,0	2,0	0,368	$0,50 T_0$
0,5	0,174	$0,125 T_0$	3,0	0,606	$0,75 T_0$
1,0	0,223	$0,25 T_0$	4,0	1,000	$T_0$

Andererseits kann bei positiver Mischungswärme eine ideale Kurve, die konkav verläuft, in eine solche mit einem Inflexionspunkt übergehen und umgekehrt, bei negativen Mischungswärmen hingegen eine ideale mit Inflexionspunkt in eine ohne solchen übergehen. Man darf daher von vornherein aus Inflexionspunkten durchaus nicht auf eintretende Änderungen der molekularen Konstitution schließen.

### 3. Bestimmung des Dissoziationsgrades einer homogenen schmelzenden Verbindung.

Wenn zwei Stoffe in flüssigem Zustande restlos, d. h. praktisch vollständig, zu einer Verbindung zusammentreten, so würde das Zustandsdiagramm aus vier scharf geschiedenen Aesten, den Schmelzlinien der beiden Komponenten  $AE_1$  und  $BE_2$  und den Schmelzlinien der beispielsweise aus je einem Molekül der Komponenten zusammengesetzten angenommenen Verbindung C, bei Zusatz von Stoff A ( $CE_1$  in Fig. 41) bzw. bei Zusatz von Stoff B ( $CE_2$  in Fig. 41) bestehen.

Wenn wir die Verbindung C als neuen Stoff auffassen, können wir also dieses System betrachten als zwei Systempaare, bezogen auf Molbrüche der Verbindung C und des Stoffes B einerseits, der Verbindung C und des Stoffes A andererseits. Ist die Verbindung in der Schmelze teilweise dissoziiert, besteht also in der Schmelze ein Dissoziationsgleichgewicht  $\underset{=C}{\widehat{AB}} \rightleftharpoons A + B$ , so wirken die Dissoziations-

produkte gewissermaßen schmelzpunkterniedrigend, d. h. die Verbindung schmilzt tiefer, etwa bei  $C'$ , als wenn sie undissoziiert schmelzen würde.

Bei Zusatz sowohl von Stoff A als von Stoff B zur Verbindung wird nun nicht die gesamte zugesetzte Menge dieser Stoffe schmelzpunkterniedrigend wirken können, da ein Teil dieser Zusätze infolge der Massenwirkung die Dissoziation der reinen Verbindung C zurückdrängt, also für Rückbildung der Verbindung verbraucht wird. Nur der Rest des Zusatzes von A oder B wird den Erstarrungspunkt herabdrücken. Aus diesen Gründen erscheint in solchen Fällen das

Fig. 41.

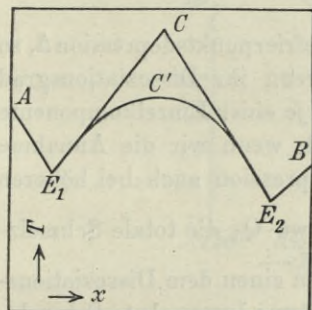
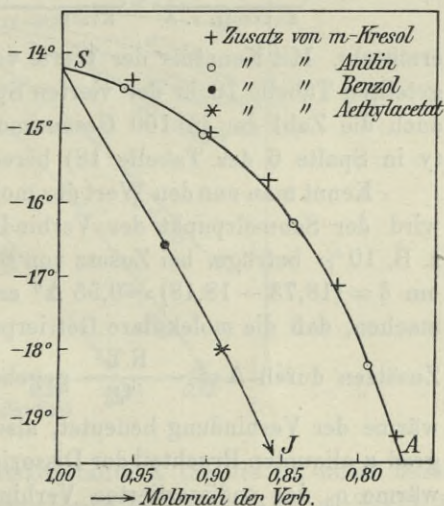


Fig. 42.



der Verbindung entsprechende Maximum mehr oder minder abgeflacht (siehe Fig. 41), und zwar steigt die Abflachung mit steigendem Dissoziationsgrad. Bei Zusatz inerte, d. i. am Gleichgewicht nicht teilnehmender Stoffe treten diese Erscheinungen nicht ein, sondern es erfolgt eine annähernd normale Erstarrungspunktdepression, wie eine solche am System Anilin-Phenol sowie am System Anilin-m-Kresol — in beiden Fällen liegt eine äquimolare Verbindung vor — bei Zusatz zahlreicher inerte Stoffe vom Verf. gefunden wurde.

Im besonderen zeigt die Fig. 42 die identische Schmelzlinie der äquimolaren Verbindung bei Zusatz von m-Kresol oder Anilin als Kurve SA, sowie die ihrerseits identische Schmelzlinie SJ bei Zu-

satz inerter Stoffe wie Aethylazetat und Benzol<sup>1)</sup>. Diese Beobachtungen haben frühzeitig den Gedanken nahegelegt, aus dem Verlaufe der Schmelzlinien solcher im Schmelzfluß dissoziierender Stoffe über den Dissoziationsgrad Aufschluß zu erhalten.

Ist  $x$  die Zahl der durch Dissoziation von 100 Molekülen der dissoziierenden Verbindung entstehenden Moleküle einer Einzelkomponente,  $a$  die Zahl der Moleküle der im Ueberschuß zugegebenen Einzelkomponente und  $K$  die Gleichgewichtskonstante für den betreffenden Dissoziationsgrad, so läßt sich  $x$  für verschiedene Dissoziationsgrade  $\alpha$  und verschiedene Werte von  $a$  nach der Gleichung

$$\frac{x}{\underbrace{(100+x+a)}_{\text{Konzentr. v. A}}} \cdot \frac{x+a}{\underbrace{(100+x+a)}_{\text{Konzentr. v. B}}} = K \frac{(100-x)}{\underbrace{(100+x+a)}_{\text{Konzentr. v. AB}}} \quad (11)$$

ermitteln. Mit Kenntnis der Werte von  $x$ , die in der im folgenden mitgeteilten Tabelle 18 in der vierten Spalte verzeichnet sind, können wir auch die Zahl der in 100 Gesamtmolen erniedrigend wirkenden Mole ( $y$  in Spalte 6 der Tabelle 18) berechnen.

Kennt man nun den Wert der molaren Gefrierpunktsdepression  $\Delta$ , so wird der Schmelzpunkt der Verbindung, wenn ihr Dissoziationsgrad z. B. 10 % betrüge, bei Zusatz von 6 Molen je einer Einzelkomponente um  $\delta = (18,73 - 18,18) = 0,55 \Delta^{\circ}$  erniedrigt, wenn wir die Annahme machen, daß die molekulare Gefrierpunktsdepression auch bei höheren Zusätzen durch  $\Delta = -\frac{RT^2}{Q_0}$  gegeben ist, wo  $Q_0$  die totale Schmelzwärme der Verbindung bedeutet, also die um einen dem Dissoziationsgrad  $\alpha$  aliquoten Bruchteil der Dissoziationswärme  $\lambda$  vermehrte Schmelzwärme  $q_0$  der undissoziierten Verbindung

$$Q_0 = q_0 + \alpha \lambda \quad (12)$$

Die molekulare totale Schmelzwärme  $Q_0$  kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach Gleichung

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = -\frac{RT_0^2}{q_0 + \alpha \lambda} \quad (13)$$

abgeleitet werden, selbstverständlich also nur aus der relativ

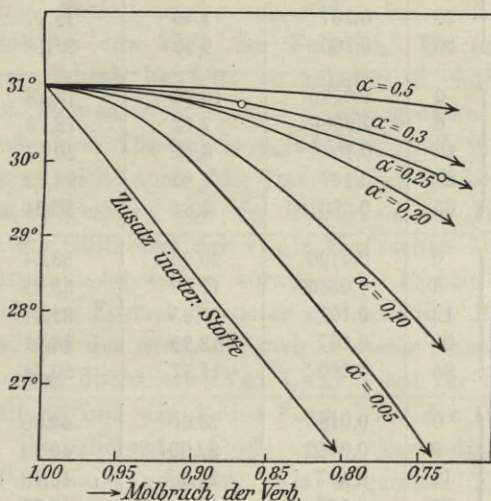
<sup>1)</sup> Die experimentellen Daten, die dieser Zeichnung zugrunde liegen, sind in Tabelle 20 wiedergegeben. Sie beziehen sich auf den Molbruch der Verbindung einerseits, des jeweiligen zugesetzten Stoffes andererseits.

kleinen Werten von  $x$  (bis ca.  $x = 0,1$ ) entsprechenden Änderungen von  $T^1$ ).

In gleicher Weise kann man die Rechnung für  $\delta$  anstatt für Zusatz von 6 Molen für solche von beispielsweise 12, 20 und 35 Molen und dies für eine Reihe von verschiedenen Dissoziationsgraden durchführen.

Die folgende Tabelle 18 gibt die Rechenergebnisse wieder. Für einen bestimmten Dissoziationsgrad  $\alpha$  (Spalte 1 der Tabelle) ergibt

Fig. 43.



sich für  $a = 0$  die Gleichgewichtskonstante  $K$  (Spalte 2), unter deren Kenntnis die Werte von  $x$  für eine Reihe von Werten für  $a$  (Spalte 3) nach obiger Gleichung 11 berechnet werden können. Die so erhaltenen Zahlen von  $x$  sind in der Spalte 5 der Tabelle eingetragen. Die Zahl der unter gegebenen Umständen von 100 Gesamtmolen schmelzpunktniedrigend wirkenden Mole  $y$  gibt Spalte 6 wieder, während in Spalte 4 die analytischen Molbrüche der zugesetzten Komponente dar-

<sup>1)</sup> Für die Verbindung Anilin-Phenol wurde z. B. gefunden:

Zusatz von	$dx$	$dT$	$Q$ ber.	$Q$ durch direkte kalorimetrische Messung bestimmt
Toluol . . . . .	0,101	2,4	7800	} 7100
Nitrobenzol . . . . .	0,126	3,0	7760	
Nitrotoluol . . . . .	0,042	1,0	7760	

Tabelle 18.

$\alpha$	K	a	Molbruch der zugewetzten Komponente	x	y	$\delta$
1	2	3	4	5	6	7
0,05	0,00251	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 2 \\ 6 \\ 12 \\ 20 \\ 35 \end{array} \right.$	—	5,00	9,52	—
			0,0196	4,16	9,71	0,06
			0,0566	2,96	10,95	0,40
			0,107	2,00	14,04	1,26
			0,167	1,40	18,77	2,58
			0,260	0,92	27,10	4,90
0,10	0,0101	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 6 \\ 12 \\ 20 \\ 35 \end{array} \right.$	0,0196	10,00	18,18	—
			0,0566	7,72	18,73	0,19
			0,107	6,15	20,57	0,67
			0,167	4,80	23,72	1,54
			0,260	3,34	30,24	3,36
0,20	0,0416	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 6 \\ 12 \\ 20 \\ 35 \end{array} \right.$	0,0196	20,00	33,34	—
			0,0566	17,79	33,61	0,08
			0,107	15,95	34,31	0,28
			0,167	13,99	35,81	0,70
			0,260	11,37	39,44	1,69
0,25	0,06665	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 6 \\ 12 \\ 20 \\ 35 \end{array} \right.$	0,0196	25,00	40,00	—
			0,0566	22,90	40,22	0,05
			0,107	21,20	40,48	0,24
			0,167	19,03	41,77	0,49
			0,260	15,67	44,03	0,12
0,30	0,0989	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 6 \\ 12 \\ 20 \\ 35 \end{array} \right.$	0,0196	30,00	46,16	—
			0,0566	28,00	46,27	0,03
			0,107	26,25	46,67	0,15
			0,167	24,21	47,45	0,36
			0,260	21,13	49,50	0,93
0,50	0,3334	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 6 \\ 12 \\ 20 \\ 35 \end{array} \right.$	0,0196	50,00	66,67	—
			0,0566	48,55	66,70	0,01
			0,107	47,19	66,84	0,05
			0,167	45,48	67,07	0,09
			0,260	42,53	67,70	0,28

gestellt sind. Unter Zugrundelegung eines Wertes von  $0,28^{\circ}$  für  $\Delta$ , der Erstarrungsdepression, wenn von 100 Molen Verbindung 1 Mol durch einen inerten Fremdstoff ersetzt wird, läßt sich für jeden

Dissoziationsgrad der Verlauf der T, x-Kurve für die Verbindung Anilin-Phenol bei Zusatz einer Komponente ermitteln: In Fig. 43 ist die Kurvenschar von Schmelzlinien für diese Verbindung unter der Annahme von Dissoziationsgraden von 0,05 bis 0,5 eingezeichnet, sowie der annähernde Kurvenverlauf bei kleinem Zusatz inerte Stoffe. Trägt man in ein solches Diagramm beispielsweise die experimentell gefundenen Daten ein — im besonderen Fall sind es die mit ° bezeichneten Punkte —, so läßt sich ermitteln, für welche Dissoziationsgrade die berechneten und die beobachteten Werte zusammenfallen. Im besonderen Falle sieht man, daß dies bei kleinen Werten von x etwa für einen Dissoziationsgrad von 30 % , bei größerem Wert von x für einen solchen von 25 % der Fall ist. Da es sich hier um ein Näherungsverfahren handelt, so scheint es richtig gerade den Versuchen mit kleinen Werten von x das größere Gewicht beizulegen, also auf einen Dissoziationsgrad von rund 0,3 zu schließen. Doch handelt es sich auch hier nur um ein größeres Näherungsverfahren, das, abgesehen von der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, auch die Gültigkeit der van't Hoff'schen Differentialformel für die Gefrierpunktsdepression voraussetzt. Richtig wäre die Anwendung der obigen Formel 3a unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, daß der Stoff, der sich in fester Phase abscheidet, in seine Komponenten dissoziiert. Van Laar<sup>1)</sup> hat für diesen Fall eine strengere Ableitung und damit eine Formel für den Dissoziationsgrad im Schmelzen dissozierender Stoffe unter Anwendung des thermodynamischen Potentials gegeben. Als allgemeine Formel für den Verlauf der Schmelzkurve im Falle des Eintretens von Dissoziation im Schmelzfluß leitet van Laar ab:

$$-\log \frac{1 + \alpha_0(1 - \alpha)(1 - x)}{1 - \alpha_0(1 + \alpha)(1 - x)} = \frac{Q_0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (14)$$

wo  $\alpha_0$  den Dissoziationsgrad der reinen dissozierenden Komponente (Verbindung) und  $\alpha$  denselben bei der Konzentration x der zweiten Komponente bedeuten. Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad  $\alpha$  der betreffenden Verbindung berechnen zu können, nimmt van Laar gleichfalls Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von x (= 0,1) gültiges Näherungsverfahren ein. Es führt zur Formel:

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1 + x)}{4\alpha_0} \quad (15)$$

<sup>1)</sup> Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterd. p. 711—726; 1906.

welche nun gestattet,  $\alpha_0$ , den Dissoziationsgrad, nach:

$$\alpha_0 = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0-T)} \dots \dots \dots (16)$$

zu berechnen.  $T_0$  bedeutet den Schmelzpunkt der reinen, unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung.  $T_0$  ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad  $\alpha_0$  entsprechend niedriger, als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde.  $T$  ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, z. B. Phenol-Anilin, und einer Einzelkomponente, z. B. Anilin, deren Konzentration  $x$  ist. Vorausgesetzt ist die Kenntniss von  $Q_0$ , der „totalen“ Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme  $q_0$  und eines dem Dissoziationsgrade entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme  $\lambda$ , über deren Bestimmung wir bereits oben gesprochen haben (cf. Gleichung 12 und 13).

Für den experimentell bestimmten Verlauf der Schmelzlinie der Verbindung bei Zusatz von Anilin ergeben sich z. B. die folgenden Daten:

Tabelle 19.

$x$ Zusatz von Anilin zur Verbindung Phenol-Anilin	dt	$\alpha_0$ nach der van Laarschen Formel (für $Q_0 = 7700$ )
0,131	0,2	0,58
0,262	1,2	0,43
0,415	3,3	0,44

Sehen wir ab von dem ersten Wert, der infolge des geringen Wertes von dt unsicher ist und der bei einer innerhalb die Fehlergrenze des Experimentes fallenden Aenderung von dt um  $0,05^\circ$  sich gleichfalls etwa auf 0,4 stellen würde, so ist die Uebereinstimmung untereinander selbst für große Werte von  $x$  recht befriedigend. Hingegen sind die Werte von  $\alpha$  etwas größer, als sie sich nach der graphischen Näherungsmethode ergaben (0,3).

Es wird sich daher empfehlen, zur Berechnung des Dissoziationsgrades solcher Stoffe die strengere van Laarsche Formel der oben erwähnten graphischen Methode des Verf. späterhin vorzuziehen. Dieser Formel haben sich Verfasser und V. Borjanovič<sup>1)</sup> zur

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 37, 59; 1916.



Bestimmung des Dissoziationsgrades der äquimolaren Verbindung m-Kresol-Anilin, die bei  $-14,2^{\circ}$  einen homogenen, maximalen Schmelzpunkt aufweist, bedient.

Wie man beim Vergleich der im gleichen Maßstab gezeichneten Fig. 42 u. 43 sehen kann, ist hier die Abflachung des Maximums eine viel geringere als im früher besprochenen Falle, und die Schmelzlinie bei Zusatz der Komponente entfernt sich viel weniger von der bei Zusatz inerte Stoffe (Aethylazetat, Benzol) erhaltenen.

Demgemäß ist in diesem Falle auch der Dissoziationsgrad der Verbindung bei der Schmelztemperatur ein viel geringerer, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Tabelle 20.

$x$ Molbruch der Zusätze von Anilin oder m-Kresol	$dt$ bei Zusatz inerte Stoffe	$Q_0$	$dt$ bei Zusatz der Komponenten	$\alpha$
0,05	1,7	} 3900 i. M.	0,25	0,09
0,10	3,4		1,00	0,09
0,15	5,0		2,00	0,11

Wenn wir nun den Dissoziationsgrad und damit die Gleichgewichtskonstante des Dissoziationsgleichgewichtes der reinen Verbindung bei einer Temperatur kennen, wird es möglich sein, die jeweilige Konzentration einer solchen Verbindung bei anderen Konzentrationsbedingungen nach der Gleichung der Reaktionsisotherme bzw. auch bei anderen Temperaturen nach der bekannten Gleichung der Reaktionsisochore:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \dots \dots \dots (17)$$

abzuleiten, wenn uns die Dissoziationswärme für 1 Molekül Verbindung bekannt ist. Dieselbe dürfen wir mit einiger Annäherung der Mischungswärme gleichsetzen, genauer noch der Differenz dieser und der nach S. 45 berechenbaren Wärmeabsorption, wie sie normalem Verhalten beider Stoffe entspräche.

Für den Fall, daß zwei Flüssigkeiten zu einer Verbindung zusammentreten, die im festen Zustand existiert und einen homogenen, maximalen Schmelzpunkt aufweist, haben wir also ein Mittel in der

Hand, aus dem Verlauf der Schmelzlinie bei Zusatz einer Komponente der Verbindung die molekulare Konzentration der Verbindung bei beliebigen Konzentrationen und Temperaturen und damit die wahren Molbrüche des betreffenden Systems zu ermitteln.

## VII. Die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische.

### 1. Allgemeine Eigenschaften des Volumens der Flüssigkeiten.

Im Gegensatz zum Dampfdruck und dem mit ihm im Zusammenhang stehenden osmotischen Druck, die beide zu den kolligativen Eigenschaften zählen, können wir das Volumen von Flüssigkeiten als additive Eigenschaft bezeichnen. Die Additivität ist aber keine strenge, sondern es machen sich verschiedene konstitutionelle Einflüsse in größerem oder geringerem Maße geltend, ein Umstand, der uns andererseits gestattet, aus den Volumverhältnissen binärer Flüssigkeitsgemische Schlüsse auf das Verhalten der Komponenten in den Mischungen zu ziehen.

Betrachten wir das Volumen von 1 g Flüssigkeit, so sprechen wir vom spezifischen Volumen; beziehen wir uns auf das einem Molekül entsprechende Volumen, so haben wir das Molekularvolumen. Hierbei dürfen wir jedoch die bereits auf S. 3 erwähnte Unsicherheit nicht vergessen, daß wir uns dabei meist a priori auf das auf die Dampfdichte bezogene Molekulargewicht beziehen, während in der Flüssigkeit ein anderes Molekulargewicht vorliegen kann; andererseits aber werden die Abweichungen, die auf den Wechsel der Molekulargröße beim Uebergang von Dampf zu Flüssigkeit (und umgekehrt) zurückzuführen sind, Schlüsse auf den Molekularzustand der Flüssigkeit, das Eintreten allfälliger Assoziationserscheinungen, zu ziehen gestatten.

Wenn wir die Additivität des Molekularvolumens untersuchen, so zeigt sich, daß sich bei übereinstimmenden Temperaturen, d. i. bei der kritischen Temperatur und auch beim Siedepunkt, das Molekularvolumen mit einiger Annäherung aus den Atomvolumina der Komponenten berechnen läßt<sup>1)</sup>.

Bedeutend geringer ist die Annäherung an das additive Verhalten, wenn man die Volumina nicht bei übereinstimmenden, son-

---

<sup>1)</sup> Vgl. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie III. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung.

dern bei gleichen Temperaturen vergleicht. In allen Fällen sind aber Abweichungen vom additiven Verhalten infolge konstitutioneller Einflüsse vorhanden, so daß man beispielsweise für verschiedene Bindungsarten, einfache, doppelte und dreifache Kohlenstoffbindung bzw. doppelt gebundenen Sauerstoff, dem Atomvolumen dieser Elemente besondere Inkremente zuschlagen muß, um das Molekularvolumen aus den Atomvolumina der Komponenten berechnen zu können. Nach Traube, der bei Betrachtung der Volumverhältnisse das gesamte Volumen  $V_m$  in das wahre Molekularvolumen und das Kovolumen  $K$  gleichbedeutend mit dem Wert  $(V_m - b)$  der van der Waalsschen Zustandsgleichung zerlegt, ist das Kovolumen bei bestimmter Temperatur konstant (bei  $15^\circ$  25,9) und nur das wahre Molekularvolumen additiv, indem letzteres der Summe der wahren Atomvolumina entspricht. Aber auch hier sind gleichfalls Inkremente für konstitutionelle Einflüsse nicht zu vernachlässigen. So gilt z. B. für das Molekularvolumen der Kohlenwasserstoffe

$$V_m = 25,9 + \Sigma V_a - (8,1R + 13,2B + 1,7q + 3 \cdot rv) \quad (1)$$

worin  $V_a$  für jedes C-Atom und H-Atom 9,9 bzw. 3,1 beträgt und  $R$ ,  $B$ ,  $q$  und  $r$  der Zahl der Hexamethylen-, Benzolringe, der doppelten bzw. dreifachen Bindungen entsprechen.

## 2. Volumverhältnisse bei Flüssigkeitsgemischen.

Gehen wir nun über zu den Volumverhältnissen der Flüssigkeitsgemische. Wäre das Volumen eine streng additive Eigenschaft, so würde die Mischungsregel für das spezifische Volumen in der Form:

$$V = V_1(1-q) + V_2q \quad (2)$$

für das Molekularvolumen in der Form:

$$[M_1(1-x) + M_2x]V = V_1M_1(1-x) + V_2M_2x \quad (2a)$$

gelten.

Zahlreiche Beispiele von Substanzen, die diesen Mischungsregeln gehorchen, sind unter organischen Verbindungen gefunden worden; der Hauptsache nach Kohlenwasserstoffe und deren Substitutionsprodukte<sup>1)</sup>.

Wäre das Volumen eine streng additive Eigenschaft, so kann aus Gründen rein algebraischer Natur das spezifische Gewicht, der reziproke Wert des Volumens, und damit also auch die Dichte

<sup>1)</sup> Lumsden, Journ. Chem. Soc. 91, 24; 1907.

keine additive Eigenschaft sein, wenn wir uns auf Gewichts- oder Molbrüche beziehen; wohl aber wäre dies der Fall, wenn man die Mischungsverhältnisse nach Volumprozenten ausdrücken würde. Setzen wir an Stelle des Volumens die Dichte, so würde für die Dichte der Mischung, bezogen auf Gewichtsbrüche, gelten:

$$d = \frac{d_1 d_2}{d_1 g + d_1 (1 - g)} \dots \dots \dots (3)$$

Auf die Ansicht Druckers<sup>1)</sup>, daß für die Mischungsregel in erster Linie die Anzahl Mole in der Volumeinheit, d. h. die Konzentration oder Dichte in Betracht kommt, also das Volumen der Dichte zu weichen habe, haben wir bereits S. 14 hingewiesen. Aus dem dort und im folgenden Gesagten scheint mir aber der Uebergang von einer Eigenschaft zu deren reziprokiem Wert kein wesentlicher Gewinn, wenn wir sie lediglich für die Verwendung zur Konstitutionserforschung im Auge haben. Es handelt sich hier vielmehr um die Frage, welche Abweichungen von obiger Mischungsregel eintreten im Falle der Bildung und des Zerfalls von Komplexen, und ob bei normalem Verhalten normaler Komponenten obige Mischungsregel in der Tat streng gilt; denn es ist bekannt, daß obige Mischungsregel nur in grober Annäherung zutrifft, d. h. wenn wir uns die Fehlergrenze groß genug stecken. Bei schärferer Betrachtung sehen wir, daß das Volumen einer Mischung zweier Flüssigkeiten im allgemeinen von der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile verschieden, größer oder kleiner, ist. Es tritt also eine Dilatation oder eine Kontraktion ein, welche nicht gerade häufig erheblich groß, sondern meist im Verhältnis zum gesamten Volumen klein ist und oft in die Fehlergrenze des Experiments fällt, so daß aus diesem Grunde, wie z. B. an obigen Beispielen auf Gültigkeit der Mischungsregeln 2 und 2a bei normalem Verhalten normaler Stoffe geschlossen wurde.

### 3. Deutung der Volumänderung durch chemische Reaktion.

Jede Kontraktion oder Dilatation stellt strenggenommen eine Arbeitsleistung oder einen Arbeitsgewinn, also eine Energieänderung der betreffenden Mischung dar, wenn auch dieser Betrag im Vergleich zu dem Betrag der Energieänderung in Form von Wärme nur

<sup>1)</sup> Drucker und Moles, Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 425; 1911.

klein ist. Und so ist es klar, daß für jede zwischen den beiden Komponenten sich abspielende Reaktion, die, sei es im Fall der Bildung einer Verbindung, die Molekülanzahl vermindert oder, im Falle des Zerfalles assoziierter Moleküle, die Molekülanzahl vermehrt, ein Bruchteil der mit ihr verknüpften Energieänderung in Form von äußerer Arbeit zum Ausdruck zu kommen vermag. Es kann natürlich in Fällen, wo erhebliche Aenderungen der Molekülzahl eintreten und auch diese mit erheblichen Aenderungen des Wärmehaltes verknüpft sind, der in Form von äußerer Arbeit zutage tretende Betrag der gesamten Energieänderung so klein sein, daß er sich der Beobachtung entzieht, andererseits aber, wenn die oben angenommenen chemischen Reaktionen nur mit geringen Wärmeerscheinungen verknüpft sind, der in Form von äußerer Arbeit zutage tretende Betrag der Energieänderung verhältnismäßig größere Werte annehmen.

Im Falle der Bildung oder des Zerfalls von Komplexen in binären Mischungen besteht also zwischen der Größe der damit verbundenen Wärmeentwicklung und der Volumänderung keine Proportionalität. In bezug auf das Vorzeichen der Volumänderungen könnte man dem Gefühl nach meinen, daß der Bildung von Verbindungen Kontraktion, dem Zerfall assoziierter Komplexe Dilatation entspräche. Bezeichnen wir eine Kontraktion negativ, eine Dilatation positiv, so würden in solchen Fällen, wo eine chemische Reaktion die Volumänderung der Hauptsache nach bedingt, Volumänderung und Mischungswärme in der oben eingeführten Bezeichnungsweise gleiche Vorzeichen besitzen, worauf bereits Roozeboom<sup>1)</sup> hingewiesen hatte. Dies trifft auch in den allermeisten Fällen zu, wie im besonderen folgende Tabelle 21 es zeigt, in der die Volumänderungen äquimolarer Mischungen einzelner Systeme normaler Komponenten, sowohl solcher die sich normal verhalten, als auch solcher, die Verbindungen liefern, sowie solcher mit assoziierten Komponenten, deren Komplexe isotherm in den Mischungen zerfallen oder gleichzeitig Verbindungen beider Komponenten bilden, eingetragen sind. Neben der Volumänderung ist auch das Vorzeichen der Mischungswärme eingetragen, sowie eine Charakteristik für den Verlauf der Totaldruckkurve des betreffenden Systems.

Hingegen findet man auch Ausnahmen von dieser Regel in den Beispielen dieser Tabelle, die a priori ganz verständlich erscheinen; denn es ist ja ganz gut denkbar, daß eine Verbindung auch größeres

---

<sup>1)</sup> Arch. Néerl. sc. exact. et nat. (2) 6, 430—41. Roozeboom spricht von umgekehrten Vorzeichen, weil er die Wärmeentwicklung positiv zählt.

**Tabelle 21.**

Volumänderungen äquimolarer Mengen in %.

System	% $\Delta v$	Mischungs- wärme	Dampf- druckkurve
Hexan-Oktan <sup>1)</sup>	— 0,058	negativ	additiv
Benzol-Hexan <sup>1)</sup>	+ 0,52	positiv	pos. mit Max.
„ -Amylen <sup>3)</sup>	positiv	positiv	—
„ -Toluol <sup>1)</sup>	+ 0,161	positiv	} additiv
„ -Toluol <sup>2)</sup>	+ 0,05	positiv	
„ -m-Xylol <sup>2)</sup>	+ 0,13	positiv	
m-Xylol-p-Xylol <sup>2)</sup>	— 0,05	negativ	—
p-Xylol-o-Xylol <sup>2)</sup>	— 0,10	positiv	—
o-Xylol-m-Xylol <sup>2)</sup>	+ 0,04	positiv	—
Toluol-Aethylbenzol <sup>1)</sup>	— 0,034	negativ	additiv
Aethylazetat-Methylazetat <sup>2)</sup>	— 0,08	positiv	—
„ -Aethyltrichlorazetat <sup>2)</sup>	— 0,31	negativ	—
„ -Aethylpropionat <sup>1)</sup>	+ 0,015	positiv	additiv
„ -Aethylsuczinat <sup>2)</sup>	— 0,97	—	—
„ -Aethylbenzoat <sup>2)</sup>	— 1,31	negativ	—
„ -Amylazetat <sup>2)</sup>	+ 0,05	positiv	—
Amylformiat-Propylazetat <sup>2)</sup>	— 0,05	negativ	—
Benzoessäureäthylester-Benzoessäure- methylester <sup>5)</sup>	positiv	—	—
Aethylbenzoat-Brombenzol <sup>5)</sup>	negativ	—	—
m-Xylol-Dimethylanilin <sup>2)</sup>	— 0,1	positiv	—
Chlorbenzol-Brombenzol <sup>2)</sup>	0,0	positiv	} additiv
„ -Brombenzol <sup>1)</sup>	0,0	0,0	
Benzol-Aethyläther <sup>3)</sup>	negativ	negativ	—
„ -Aethylenchlorid <sup>1)</sup>	+ 0,34	positiv	additiv
Amylen-Aethyläther <sup>3)</sup>	negativ	negativ	—
Tetrachlorkohlenstoff-Aethylazetat <sup>1)</sup>	+ 0,03	negativ	} pos. mit Max.
„ -Benzol <sup>1)</sup>	— 0,13	positiv	
„ -Toluol <sup>1)</sup>	— 0,07	negativ	
„ -Chlorbenzol <sup>1)</sup>	— 0,12	positiv	
Chloroform-Benzol <sup>3)</sup>	positiv	positiv	negativ
„ -Azeton <sup>1)</sup>	— 0,23	negativ	Minimum
„ -Aethyläther <sup>4)</sup>	negativ	negativ	negativ
„ -Amylen <sup>3)</sup>	negativ	negativ	—
Schwefelkohlenstoff-Amylen <sup>3)</sup>	positiv	positiv	—

<sup>1)</sup> S. Young, *Fract. Distill.*, Macmillan and Co. 39—59; 1903.

<sup>2)</sup> Meingast und Gugl, *Monatsh. f. Chem.* **35**, 1235; 1914.

<sup>3)</sup> Guthrie, *Phil. Mag.* (5) **18**, 495; 1884.

<sup>4)</sup> Bussy et Buignet, *C. r.* **59**, 672; **64**, 330.

<sup>5)</sup> E. Reid, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 479—516.

Tabelle 21. (Fortsetzung.)

System	% $\Delta v$	Mischungs- wärme	Dampf- druck Krisol
Schwefelkohlenstoff-Chloroform <sup>4)</sup>	positiv	positiv	pos. mit Max.
„ -Aethyläther <sup>4)</sup>	positiv	positiv	pos. mit Max.
„ -Azeton <sup>1)</sup>	1,21	positiv	pos. mit Max.
„ -Methylal	1,22	positiv	pos. mit Max.
„ -Benzol <sup>3)</sup>	positiv	positiv	positiv
Benzol-Aethylalkohol <sup>3)</sup>	positiv	positiv	pos. mit Max.
„ -Aethylalkohol <sup>1)</sup>	0,0	positiv	
„ -Methylalkohol <sup>1)</sup>	-0,01	positiv	pos. mit Max.
„ -Propylalkohol <sup>1)</sup>	0,05	positiv	pos. mit Max.
„ -Isobutylalkohol <sup>1)</sup>	0,16	positiv	pos. mit Max.
„ -Isoamylalkohol <sup>1)</sup>	+0,23	positiv	positiv
„ -m-Kresol <sup>2)</sup>	+0,05	positiv	—
Toluol-m-Kresol <sup>2)</sup>	+0,1	positiv	—
Aethyläther-Aethylalkohol <sup>4)</sup>	negativ	pos. negativ	positiv
„ -Aethylalkohol <sup>3)</sup>	negativ		positiv
„ -Schwefelkohlenstoff <sup>3), 4)</sup>	positiv	positiv	pos. mit Max.
Wasser-Methylalkohol <sup>1), 3)</sup>	-2,98	negativ	konkav konv.
„ -Aethylalkohol <sup>1)</sup>	-2,56	negativ	pos. mit Max.
„ -Propylalkohol <sup>1)</sup>	-2,98	positiv	pos. mit Max.
„ -Tert. Butylalkohol <sup>5)</sup>	-1,60	positiv	pos. mit Max.
„ -Allylalkohol <sup>6)</sup>	ca. -2,00	—	pos. mit Max.
„ -Essigsäure <sup>4)</sup>	negativ	positiv	positiv
Methylalkohol-Aethylalkohol <sup>1)</sup>	+0,004	positiv (0,0 nach Bose)	additiv
„ -Propylalkohol <sup>2)</sup>	+0,05	positiv	—
Nitrobenzol-Anilin <sup>7)</sup>	+0,26	positiv	—
„ -Dimethylanilin <sup>2)</sup>	-0,25	negativ	—
„ -Diäthylanilin <sup>2)</sup>	negativ	negativ	—
„ -Monäthylanilin <sup>2)</sup>	+0,17	positiv	—
„ -Monomethylanilin <sup>2)</sup>	+0,37	positiv	—
„ -o-Toluidin <sup>2)</sup>	+0,06	positiv	—
m-Kresol-Dimethylanilin <sup>2)</sup>	-0,30	negativ	—
„ -o-Toluidin <sup>2)</sup>	-0,60	negativ	—
„ -Anilin <sup>7)</sup>	-0,40	negativ	—
Ameisensäure-Essigsäure <sup>2)</sup>	-0,10	positiv	—

<sup>1)</sup> S. Young, *Fract. Distill.*, Macmillan and Co. 39—59; 1903.

<sup>2)</sup> Meingast und Gugl, *Monatsh. f. Chem.* **35**, 1235; 1914.

<sup>3)</sup> Guthrie, *Phil. Mag.* (5) **18**, 495; 1884.

<sup>4)</sup> Bussy et Buignet, *C. r.* **59**, 672; **64**, 330.

<sup>5)</sup> S. Young und E. C. Fortly, *Journ. Chem. Soc.* **81**, 717, 439.

<sup>6)</sup> Th. A. Wallace und Atkins, *Journ. Chem. Soc. Lond.* **101**, 1179 bis 1184. Das Maximum der Kontraktion von 2,54% liegt bei 39% Allylalkohol.

<sup>7)</sup> R. Kremann und Ehrlich, *Monatsh. f. Chem.* **28**, 831; 1907.

Molekularvolumen, als der Summe der Komponenten entspricht, haben kann, daß also die Bildung von Verbindungen mit Dilatation und umgekehrt der Zerfall von Verbindungen, im besonderen von Polymolekülen, mit Kontraktion verbunden ist.

Daß Zerfall assoziierter Moleküle sowohl von Kontraktion als Dilatation begleitet sein kann, zeigen die Versuche von Paternò und Montemartini<sup>1)</sup>.

Während bei der Mischung einer Reihe polymerisierter Substanzen (Methyl-, Aethyl-, Isopropyl-, Capronyl- und Isobutylalkohol, Anethol und Essigsäure) mit Benzol, wo also isothermer Zerfall assoziierter Komplexe erfolgt, Dilatation eintritt, wurde beim Mischen anderer Substanzen, wie Benzylalkohol, Glycerindiäthyläther und Isobuttersäure, für die gleichfalls wie für obige Stoffe auf Grund kryoskopischer Versuche festgestellt wurde, daß sie polymerisiert, also assoziiert sind, mit Benzol Kontraktion beobachtet.

Auch De Heen<sup>2)</sup> hatte gezeigt, daß die Dissoziation solcher nach Ramsay und Shields assoziierten Stoffe wie Wasser, Alkohol und Säuren von einer Volumverminderung begleitet sein kann. Van Laar<sup>3)</sup> hat aus den Dichteänderungen verdünnter Lösungen von Aethylalkohol in Wasser und umgekehrt von Wasser in Aethylalkohol berechnet, daß der Zerfall von 1 Mol = 18 g (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> in 2H<sub>2</sub>O mit einer bedeutenden Kontraktion von 8,44 ccm für die gänzliche Umwandlung begleitet ist. Ebenso läßt sich zeigen, daß beim Uebergang von 46 g C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O in (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>2</sub> eine Dilatation von 2 ccm eintritt. Dies scheint insofern im Widerspruch mit Beobachtungen anderer Autoren, als in Systemen mit Alkoholen als Komponenten, in denen die assoziierten Komplexe isotherm zerfallen und Bildung von Verbindungen unwahrscheinlich ist, Dilatation eintritt, während nach van Laar Kontraktion zu erwarten wäre. A. Doroszewski und M. Roshdewenski<sup>4)</sup>, die späterhin aus analogen Versuchen an Mischungen von Wasser mit Propyl- und Isopropylalkohol statt des obigen Wertes von 8,44 ccm der molekularen Volumkontraktion bei Zerfall von einem Doppelmolekül Wasser in einfache Moleküle die Werte 4,67 resp. 4,79 ccm gefunden haben, meinen, daß die Grundlagen der van Laarschen

<sup>1)</sup> Accad. dei Linc. Rend. (5) **3**, II, 139—184 und Gazz. chim. ital. **24**, II, 179—190.

<sup>2)</sup> Mém. Cour. Acad. Roy. Belgique **49**; 1880.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 1; 1899.

<sup>4)</sup> Journ. der Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 442.



Berechnungen unrichtig seien<sup>1)</sup>. Im Hinblick auf die Verschiedenheit der experimentellen Versuchsergebnisse ist es ganz gut möglich, daß ein etwaiges Hydrat, zu dessen Annahme wir allen Grund haben und dessen Bildung von Volumkontraktion begleitet ist, bei den van Laarschen Berechnungen falsche Resultate vortäuschte. Nach F. Fawcett<sup>2)</sup> bestehen alle Verbindungen von Wasser und Alkohol aus  $(C_2H_6O)_{18} \cdot n \cdot H_2O$ . Der erste Körper, der entsteht, sei stets  $(C_2H_6O)_{18} \cdot H_2O$ , der eine Kontraktion von ca. 0,214 Vol. des verbrauchten Wassers hervorruft. Eine weitere Anzahl Wassermoleküle kann aufgenommen werden, wobei jede eine kleinere Kontraktion als die vorhergehende bewirkt. Die Kontraktion für das ganze „System“ wird angenähert durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{5,136 n}{23 + n} - \frac{5,136(n-1)}{23 + (n-1)} = r^n \text{ )}.$$

Auch die Bildung der Verbindung von Aether und Chloroform, an deren Existenz nach dem früher Gesagten auf Grund der Beobachtungen von Dolezalek und Schulze nicht mehr zu zweifeln ist, verläuft unter Volumkontraktion.

#### 4. Berechnung der Konzentration von Verbindungen auf Grund der Volumänderungen.

Im genannten System beobachteten Dolezalek und Schulze<sup>4)</sup> bei 20° im Maximum eine Volumkontraktion, die 1,4% des Volumens der Komponenten vor der Mischung beträgt. Die von den Verff. dilatometrisch gemessenen Volumkontraktionen pro Molekül Mischung stellt beistehende Fig. 44 graphisch dar, in der die direkt gemessenen Werte durch kleine Kreise dargestellt sind. Wenn man annimmt, daß die gesamte Volumkontraktion durch Bildung einer Verbindung von erheblich größerer Dichte, als dem Gemenge der Komponenten

<sup>1)</sup> Später hat übrigens J. J. van Laar in seiner Abhandlung: „Théorie générale de l'association de molécules semblables et de la combinaison de molécules différentes“, Arch. Teyler (2) T. II, Troisième partie p. 235—331, 1909, seine Angaben neu berechnet.

<sup>2)</sup> Pharm. Journ. (4) 30, 754.

<sup>3)</sup> Zum gleichen Resultat der Hydratbildung führt auch die Bestimmung der Brechungsindizes von Wasser-Alkoholgemischen durch D. Sidowski (Bull. de l'acad. des chim. et dist. 27, 1181). Die oberhalb einer bestimmten Konzentration auftretenden Abweichungen von der Mischungsregel deuten nach Verf. auf Hydratbildung.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem, 83, 45—78; 1913.

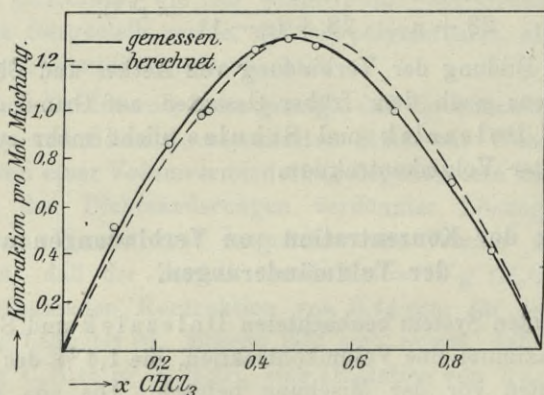
entspricht, bedingt ist<sup>1)</sup>, so beträgt dieselbe bei Mischungen von je einem Grammol der  $\frac{1}{2}$  Komponenten:

$$\frac{M_a}{d_a} + \frac{M_c}{d_c} - \frac{M_{ac}}{d_{ac}} \quad \dots \quad (4)$$

wenn  $M_a$ ,  $M_c$  und  $M_{ac}$ , bzw.  $d_a$ ,  $d_c$  und  $d_{ac}$  die Molekulargewichte und die Dichten von reinem Aether und Chloroform bzw. der Verbindung bedeuten. Hierin ist  $M_{ac} = M_a + M_c$ , jedoch der noch unbekannte Wert von  $d_{ac}$  größer als  $d_a + d_c$ .

Nach der Mischung enthält das Gemenge  $x_{ac}$ -Moleküle Verbindung und  $x_a$ - bzw.  $x_c$ -Mole Aether bzw. Chloroform. Die Kontraktion für diese  $x_{ac}$ -Moleküle ist folglich  $x_{ac}$  mal größer als obiger

Fig. 44.



Wert. Die  $x_{ac}$ -Moleküle Verbindung sind entstanden durch Vermengung von  $x_a + x_{ac}$ -Molekülen Aether und  $x_c + x_{ac}$ -Molekülen Chloroform. Die auf ein Molekül Mischung sich beziehende Kontraktion erhält man also durch Multiplikation des obigen Ausdruckes 4 mit:

$$\frac{x_{ac}}{x_a + x_{ac} + x_c + x_{ac}} = \frac{x_{ac}}{1 + x_{ac}} \quad \dots \quad (5)$$

Es ist also die molekulare Kontraktion

$$C = \frac{x_{ac}}{1 + x_{ac}} \left( \frac{M_a}{d_a} + \frac{M_c}{d_c} - \frac{M_{ac}}{d_{ac}} \right) \quad \dots \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Streng genommen ist dies nicht ganz einwandfrei, weil ja die Volumänderungen, die normalem Verhalten der Komponenten entsprechen, in Rücksicht zu ziehen wären. Dieser Fehler ist aber jedenfalls ganz unerheblich und fällt vielleicht heraus, worauf die überraschende Uebereinstimmung der experimentell gefundenen Werte mit den nach Dolezalek berechneten hindeutet.

Da bei 20° die Dichten von reinem Aether bzw. reinem Chloroform  $d_a = 0,71305$  bzw.  $d_c = 1,4846$  betragen, ergibt sich unter Einsetzung der Molekulargewichte für die unbekanntete Dichte der Verbindung

$$d_{ac} = \frac{193 \cdot 47}{184,3 - C \cdot \frac{1 + x_{ac}}{x_{ac}}} \dots \dots \dots (7)$$

Setzt man nun die gefundene Kontraktion ein bei Mischungen verschiedener Konzentration, so ergibt sich nach genannten Autoren:

Molbruch des Chloroforms	Dichte der Verbindung
0,1	1,086
0,3	1,082
0,5	1,080
0,7	1,079
0,9	1,084

Aus der Tatsache, daß sich im gesamten Konzentrationsgebiet derselbe Zahlenwert für die Dichte der Verbindung, im Mittel 1,081, ergibt, ist zu ersehen, daß in der Tat ohne erheblichen Fehler die gesamte Volumkontraktion auf Rechnung der Bildung der Verbindung gesetzt werden kann. Berechnet man nach obiger Gleichung 6 den Wert von C für eine Reihe verschiedener Konzentrationen, so ergibt sich gute Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze mit dem beobachteten Wert von C, wie die gestrichelte Kurve in Fig. 44 es andeutet.

Die Uebereinstimmung geht aber noch weiter, indem unter Benutzung zweier Werte der Kontraktionen und unter der Annahme, daß der wahre Molbruch durch

$$\left. \begin{array}{l} x_a + x_{ac} + x_c = 1 \\ \text{und die Gleichgewichtskonstante durch} \\ K = \frac{x_{ac}}{x_a \cdot x_c} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (8)$$

ausgedrückt wird, aus der Volumkontraktion sich die Gleichgewichtskonstante für die Verbindung zu rund 2 ermitteln läßt. Dieser Wert steht in vorzüglicher Uebereinstimmung mit dem aus den Dampfdruckmessungen für diese Temperatur abgeleiteten Werte, soweit es eben die Meßfehler zulassen.

Dieser Berechnung liegt, wie erwähnt, die Annahme zugrunde, daß bei normalem Verhalten der Komponenten obige Mischungsregel

streng zutrifft, oder richtiger, daß die normale Verhalten der Komponenten entsprechende Volumänderung gegenüber der durch Bildung der Verbindung bedingten klein und daher zu vernachlässigen ist.

Hier und da findet man die Annahme verbreitet, daß im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten der Mischungsvorgang mit keinerlei Volumänderung verknüpft sei. Daß dies nicht richtig sein kann, geht schon von vornherein aus unseren bisherigen Darlegungen hervor.

### 5. Die Volumänderungen bei normalem Verhalten normaler Flüssigkeiten.

Wir haben gesehen, daß die Volumänderungen ein kleiner Bruchteil der Gesamtenergieänderung beim Mischungsvorgang sind, der im Verhältnis zur Mischungswärme klein ist. Nun ist aber, wie wir gesehen haben, die Gesamtenergieänderung auch bei normalem Verhalten von Komponenten im allgemeinen nicht Null, sondern hat immer, infolge der gegenseitigen Beeinflussung der van der Waalschen Konstanten, einen bestimmten endlichen Betrag, der nur, wenn  $b_1 \sqrt{a} = b_2 \sqrt{a_1}$  ist, Null wird. Gelegentlich der Bestimmung der Größe des Betrages der Mischungswärme haben wir (S. 41) die gesamte Energieänderung der Mischungswärme gleich gesetzt, was erlaubt scheint, da die auf Volumänderung zurückzuführende Energieänderung im Verhältnis zu dem der Mischungswärme entsprechenden Betrag nur klein ist.

Wenn wir aber die Volumänderung für sich betrachten, so dürfen wir sofort schließen, daß sie als Teilbetrag der gesamten Energieänderung auch bei normalem Verhalten der normalen Komponenten ebenso wie die Mischungswärme, nicht Null sein sondern endliche Beträge aufweisen wird, die sich aus der van der Waalschen Zustandsgleichung, angewendet auf Flüssigkeitsgemische, ergeben.

Bereits T a m m a n n <sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, daß beim Lösungsvorgang, abgesehen von Einflüssen durch chemische Reaktion zwischen den Komponenten der Lösung, eine Volumänderung eintreten muß.

Löst man in wechselnden Mengen eines Lösungsmittels vom Volumen  $v''$  je 1 Grammol eines zweiten Stoffes auf, so wird sich

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 529—536.

sowohl das Volumen des Lösungsmittels wie das des gelösten Stoffes  $\Phi$  ändern, weil beide von dem ihnen eigenen inneren Druck auf den der Lösung gebracht werden. Die Aenderung des inneren Druckes, welche das Lösungsmittel erfährt, betrage  $\Delta K$ , die z. B. aus der Wärmeausdehnung der Lösungen bestimmt werden kann. Die Volumänderung  $\Delta \Phi$ , welche der zu lösende Stoff erleidet, kann aber nicht angegeben werden, weil der Unterschied zwischen innerem Druck des sich lösenden Stoffes und dem des Lösungsmittels fürs erste nicht bestimmbar ist.

Außer diesen Volumänderungen kommt noch ein anderer Betrag hinzu. Aus den Beobachtungen von Braun<sup>1)</sup> und Kuenen<sup>2)</sup> und den Berechnungen von Galitzyn<sup>3)</sup> sowie Margules<sup>4)</sup> geht hervor, daß das Daltonsche Summengesetz für das Volumen von Gasen bei der Mischung seine Gültigkeit unter höheren äußeren Drucken (einige Zehner Atmosphären) verliert. Gilt schon das Summationsgesetz der Volumina bei verhältnismäßig geringen äußeren Drucken nicht, so ist eine Gültigkeit desselben bei den viel höheren Drucken in Flüssigkeiten nicht zu erwarten, und es ist für die Volumänderung beim Mischungsvorgang noch ein Glied  $\Delta \Sigma v$  zu berücksichtigen, das also gewissermaßen der Abweichung vom Daltonschen Summengesetz entspricht.

Die Volumänderung beim Mischungsvorgang ist gegeben durch:

$$\Delta v = \Delta \Phi + \Delta v'' + \Delta \Sigma v \dots \dots \dots (9)$$

also durch eine Summe aus drei Gliedern, wo  $\Delta \Phi$  die Volumänderung bedeutet, welche der gelöste Stoff erleidet, wenn sein Binnendruck auf den des Lösungsmittels gebracht wird, und  $\Delta v''$  die Volumänderung ist, welche die Mischung unter dem Binnendruck des Lösungsmittels erleidet, wenn in derselben der Binnendruck auf den der Lösung erhöht wird.

Handelt es sich um Lösungen von Elektrolyten oder überhaupt um Stoffe, deren Molekulargewicht sich beim Lösungsakt ändert, so umfaßt  $\Delta \Phi$  die diesen Vorgängen entsprechenden Volumänderungen.  $\Delta \Phi$  und  $\Delta v''$  haben häufig entgegengesetzte Vorzeichen; beide hängen von der Konzentration ab.  $\Delta \Sigma v$  hat die Bedeutung der Volumänderung beim Mischungsvorgang unter dem Binnendruck des

---

1) Wied. Ann. **34**, 943; 1888.  
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 127; 1893.  
3) Wied. Ann. **41**, 588 u. 770; 1890.  
4) Wiener Sitz.-Ber. **97**, 1399; 1888.

Lösungsmittels. Späterhin hat H. Medforth Dawson<sup>1)</sup> die von Tammann aufgestellte Gleichung in der Form:

$$dv = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 \dots \dots \dots (10)$$

vorgeschlagen, wo  $\Delta\varphi_1$  und  $\Delta\varphi_2$  die den Änderungen der Binnendrucke bei der Bildung der Lösungen entsprechenden Volumänderungen der Komponenten darstellen, falls die Lösungen sich normal verhalten. Aus dem Gesagten geht schon hervor, daß auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Mischungsvorgang mit Volumänderungen begleitet sein wird, die nur in besonderen Grenzfällen sich dem Nullwert nähern, daß also obige Mischungsregeln 2, 2a und 3, ausgedrückt durch das Volumen bzw. die Dichte, nur in ganz besonderen Grenzfällen innerhalb der Fehlergrenze die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische werden ausdrücken können. Flüssigkeiten, die das letzterwähnte Verhalten zeigen, nennt Biron<sup>2)</sup> „isofluide“ Flüssigkeiten. Er betont ganz mit Recht, daß es zwischen den Lösungen solcher isofluider Flüssigkeiten und solchen, deren Komponenten chemisch aufeinander einwirken, eine kontinuierliche Reihe von Uebergangslösungen gibt, deren Volumina bzw. Dichten kleinere oder größere Abweichungen von den nach oben erwähnten Mischungsregeln 2, 2a und 3 berechneten Werten zeigen. Verf. meint, daß die kleinen Abweichungen, wie solche von ihm auch bei Gemischen nichtassoziierter Flüssigkeiten, implizite also auch normaler, sich im Gemisch normal verhaltender Komponenten vorausgesetzt werden, besonders einfachen Gesetzen unterworfen wären. Er stellt für diese die Beziehung auf

$$d = \frac{d_1 d_2}{d_2 g + d_1 (1 - g)} \pm K m_1 m_2 \dots \dots \dots (11)$$

wo K eine Konstante,  $m_1$  und  $m_2$  die Molekülzahlen der Komponenten bedeuten. Die Gültigkeit dieser Regel bestätigte Verf. für die folgenden binären Flüssigkeitsgemische, für die Verf. nachstehende Zahlenwerte (Tabelle 22) der Dichten und der K-Werte anführt.

Dieselbe einfache Gesetzmäßigkeit der Abweichungen der Dichten binärer Flüssigkeitsgemische von der Additivitätsregel findet Verf. für weitere 11 Flüssigkeitspaare, deren Dichten von Brown<sup>3)</sup> und Linneberger<sup>4)</sup> bestimmt worden waren. Sie scheint also für Gemische normaler Flüssigkeiten allgemein gültig zu sein.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 97, 1896.

<sup>2)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41, 569—586; 1909.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. 39, 202.

<sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 18, 429.

Tabelle 22.

	Gemische von	Dichten der Komponenten bei 20°		K
		d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	
1	Aethyljodid + Aethylazetat	1,9365	0,9006	-0,0305
2	Benzol + Aethylenchlorid	0,8787	1,2548	-0,0097
3	Chlorbenzol + Brombenzol	1,1065	1,4960	-0,0005
4	Benzol + Chlorbenzol	0,8790	1,1065	-0,0010
5	Benzol + Brombenzol	0,8790	1,4960	+0,0003
6	Benzol + Toluol	0,8790	0,8661	-0,0038
7	Toluol + Chlorbenzol	0,8661	1,1065	+0,0042
8	Toluol + Brombenzol	0,8661	1,4960	+0,0054
9	Benzol + Tetrachlorkohlenstoff	0,8790	1,5937	+0,0001
10	Chloroform + Tetrachlorkohlenstoff	1,4867	1,5937	-0,0065
11	Aethylenchlorid + Aethylenbromid	1,2551	2,1804	-0,0024
12	Tetrachlorkohlenstoff + Chlorbenzol	1,5937	1,1065	+0,0065
13	Tetrachlorkohlenstoff + Brombenzol	1,5937	1,4960	+0,0086
14	Aethylazetat + Aethylformiat	0,9001	0,9175	-0,0012
15	Aethylazetat + Methylazetat	0,9001	0,9346	-0,0013
16	Methylazetat + Aethylformiat	0,9346	0,9175	+0,0001

Dieses Kompressionsgesetz gilt nach Biron<sup>1)</sup> auch bei verschiedenen Temperaturen.

Im allgemeinen erleiden die K-Werte natürlich Veränderungen mit der Temperatur. Für die Systeme Benzol-Chlorbenzol und Benzol-Brombenzol nimmt K ziemlich stark und regelmäßig zu. Nur für das Flüssigkeitspaar Brombenzol-Chlorbenzol, wo diese Zahlenbeträge sehr klein sind, streben sie mit steigender Temperatur einem Grenzwert zu. Verf. meint, daß also nur Chlor- und Brombenzol, die auch dem Gesetze der korrespondierenden Zustände streng folgen, isofluide Flüssigkeiten darstellen. Es ist sehr interessant, daß Verf. festgestellt hat, daß zwischen den Werten von K, die mit der Volumänderung in enger Beziehung stehen, bei Stoffen, die derselben Klasse von Verbindungen angehören, und dem Unterschiede der kritischen Drucke der Komponenten ein Parallelismus besteht, und er zieht den Schluß, daß zwei Stoffe, falls sie derselben Klasse von Verbindungen angehören, dem Gesetze der korrespondierenden Zustände folgen und naheliegende kritische Drucke aufweisen, isofluid sind. Bezeichnet man mit  $v$ ,

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42, 167 ff.; 1910.

und  $v_2$  die Molekularvolumina der Komponenten, mit  $\beta_1$  und  $\beta_2$  die Kompressibilitätskoeffizienten, mit  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Binnendrucke der Komponenten eines binären Gemisches und mit  $dv$  die beim Mischungsvorgang stattfindende Volumänderung, dann ist nach Biron<sup>1)</sup> einerseits

$$dv = Kx(1-x) \dots \dots \dots (12)$$

andererseits <sup>2)</sup>

$$dv = (\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)(\varphi_2 - \varphi_1)x(1-x) \dots \dots (13)$$

woraus folgt

$$K = (\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)(\varphi_2 - \varphi_1) \dots \dots \dots (14)$$

Aus dieser Gleichung 14 geht hervor, daß zwei Stoffe nur dann isofluid sein können, falls sie dem Gesetz der korrespondierenden Zustände folgen und falls ihre kritischen Drucke einander gleich sind. In diesem Falle würden die Binnendrucke gleich, d. h.  $\varphi_1 = \varphi_2$ , also  $K = 0$ .

Dies trifft natürlich nicht streng zu, wohl aber in erheblicher Annäherung, da ja, wie erwähnt, die van der Waalsschen Konstanten  $a$  und  $b$  nicht temperaturkonstant sind. Es ist also streng genommen bei Gleichheit der kritischen Drucke  $K$  nicht Null, sondern nur dann, wenn gerade bei der Temperatur des Mischungsvorgangs

$$\frac{a_1}{b_1^2} = \frac{a_2}{b_2^2} \text{ ist.}$$

Aus obiger Gleichung geht hervor, daß, wie auch experimentell durch Biron festgestellt wurde, große Unterschiede der kritischen Drucke der Komponenten wohl große Unterschiede ihrer Binnendrucke und damit große Werte von  $K$  bedingen, daß aber zwischen  $K$  und  $\varphi_2 - \varphi_1$  kein direkter Parallelismus wegen des Faktors  $(\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)$  bestehen kann, der nur bei chemisch gleichartigen, einer Klasse angehörenden Stoffen ziemlich konstante Werte hat.

Zu ganz demselben Resultat kommen wir nach van Laar, wenn wir die van der Waalssche Zustandsgleichung für den Wert von  $dv$  anwenden; bei normalem Verhalten normaler Komponenten können wir schreiben

$$dv = v - [(1-x)v_1 + xv_2] \dots \dots \dots (15)$$

oder da  $v = b + (v-b)$  ist, auch:

$$dv = [b - (1-x)b_1 + xb_2] + [(v-b) - (1-x)(v_1 - b_1) + x(v_2 - b_2)] \quad (16)$$

Nach S. 28 wird  $b - (1-x)b_1 + xb_2 = 0$ .

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 188—99.

<sup>2)</sup> Wenn man den Binnendruck additiv ansetzt.



Führen wir nach der Zustandsgleichung für Flüssigkeiten S. 26 Gleichung 2a die Werte für  $(v - b_1)$ ,  $(v_1 - b_1)$  und  $(v_2 - b_2)$  ein, so wird

$$dv = RT \left[ \frac{b^2}{a} - (1-x) \frac{b_1^2}{a_1} + \frac{b_2^2}{a_2} \right] \dots \quad (17)$$

oder nach Einführen der Werte für  $b$  und  $a$  nach S. 28 u. 44 wird

$$dv = RT \left[ \frac{((1-x)b_1 + xb_2)^2}{((1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2})^2} - \left( (1-x) \frac{b_1^2}{a_1} + x \frac{b_2^2}{a_2} \right) \right] \quad (18)$$

Schon aus dieser Gleichung sieht man, daß  $dv$  Null wird bei  $x = 0$  oder  $x = 1$ , und auch wiederum wenn

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$$

ist, d. h. mit einiger Annäherung, wenn die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so läßt sich ableiten:

$$dv = \frac{2RT}{a} x(1-x)(b_1 - b_2 + \delta) \left( 1 - \frac{b_2\sqrt{a_1}}{b_1\sqrt{a_2}} \right) \quad (19)$$

wo  $\delta = 0$  wird, wenn  $b_1\sqrt{a_1} = b_2\sqrt{a_2}$  ist, in welchem Falle nach obigem ja auch  $dv = 0$  ist. Aus der bekannten Beziehung:

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$$

( $T_c$  die kritische Temperatur der Mischung) erhalten wir schließlich, wenn wir für  $b_1 - b_2 + \delta : v_1 - v_2$  schreiben, ferner für die kritischen Drucke die Komponenten  $p_{c1} = \frac{1}{27} \frac{a_1}{b_1^2}$  und  $p_{c2} = \frac{1}{27} \cdot \frac{a_2}{b_2^2}$  setzen,

$$dv = \frac{16}{27} \frac{T}{T_c} x(1-x)(v_1 - v_2) \left( 1 - \sqrt{\frac{p_{c1}}{p_{c2}}} \right) \quad (20)$$

Diese Beziehung gestattet nur unter Kenntnis der kritischen Drucke und der Molekularvolumina der Komponenten das Vorzeichen und, wenn die kritische Temperatur der Mischung bekannt ist, auch den Wert der Volumänderung zu berechnen. Es soll natürlich an dieser Stelle bemerkt werden, daß als eine weitere Bedingung für diese Ableitungen die Temperatur der Mischung genügend weit von der kritischen Temperatur der Mischung  $T_c$  entfernt sein

muß, da sonst in der Zustandsgleichung  $p$  gegen  $\frac{a}{v^2}$  nicht vernachlässigt werden darf.

Wir sehen aus Formel 20, daß in der Tat auch bei normalem Verhalten der Komponenten in den Mischungen der Mischungsvorgang von einer Volumänderung begleitet sein kann. Nur ist aus dieser Formel nicht etwa wie bei der Formel für die Mischungswärme das Vorzeichen von  $dv$  eindeutig abzuleiten, sondern wird, wenn wir  $v_1$  immer größer als  $v_2$  wählen, vom Verhältnis  $\frac{p_{c1}}{p_{c2}}$  abhängen.

Ist  $p_{c1} > p_{c2}$ , wird  $dv$  negativ (Kontraktion); ist  $p_{c1} < p_{c2}$ , wird  $dv$  positiv (Dilatation). Es kann also bei normalem Verhalten der normalen Komponenten im allgemeinen sowohl Dilatation als Kontraktion eintreten, und in solchen Fällen wird das Vorzeichen über das ganze Konzentrationsgebiet gleich sein und die  $dv$ -Kurve die Form einer schiefen Parabel haben. Die Möglichkeit verschiedenen Vorzeichens auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten und ihrer Gemische ist die zweite mögliche Ursache der Verschiedenheit des Vorzeichens von Volumänderung und Mischungswärme, also der Abweichungen der oben S. 159 erwähnten Regel von Backhuis Roozeboom. Abweichungen von den nach einer der obigen Formeln 18—20 berechenbaren Werten der Volumänderungen bei normalem Verhalten normaler Komponenten sind dann auf Rechnung chemischer Reaktionen zwischen den Komponenten zu setzen, die zu Änderungen der Molekülzahl führen.

Wenn wir im großen ganzen bei positiven Abweichungen von den berechneten Volumänderungen, unabhängig davon, ob der beobachtete Wert von  $dv$  positiv oder negativ ist, die also mit Dilatation verbundenen Reaktionen auf Zerfall komplexer Moleküle, bei negativen Volumänderungen (wieder unabhängig vom Vorzeichen des beobachteten Wertes von  $dv$ ) auf mit Kontraktion verbundene Reaktionen weisende Abweichungen auf Bildung von Verbindungen deuten würden, so ist dieser Schluß aus dem Abweichen des berechneten und beobachteten Wertes von  $dv$  lange nicht mit dieser Schärfe zu ziehen, wie etwa der gleichsinnige aus den Abweichungen der Werte der Mischungswärmen. Abgesehen davon, daß wir ja nicht wissen, ob wirklich ganz allgemein in jedem Fall der Bildung von Verbindungen Kontraktion, dem Zerfall von Komplexen Dilatation entspricht, ist hier der Unterschied des Teilwertes von  $dv$ ,

der auf Rechnung chemischer Reaktionen der Komponenten zu setzen ist, und des normalen Verhalten entsprechenden Teilwertes von  $dv$  viel kleiner, als bei den Mischungswärmen der Fall ist.

Es fallen die Fehler hier, wo außerdem die experimentelle Bestimmung von  $dv$  sich mit viel geringerer Schärfe durchführen läßt als die der Mischungswärme, viel mehr ins Gewicht und erschweren so die Schlüsse über die Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische aus der gemessenen Volumänderung allein.

Haben wir nach anderen Methoden bestimmte Anhaltspunkte über das Verhalten der Komponenten im Gemische gewonnen, dann können wir auf Grund dieser die Volumänderungen deuten. Schlüsse aus den Volumverhältnissen allein scheinen mir recht unsicher und führen oft zu sonderbaren Annahmen.

So stellte z. B. Wanklyn<sup>1)</sup> den Satz auf, daß es ein für Gase und Flüssigkeiten gültiges Gesetz sei, daß das Volumen eines Gemisches gleich der Summe der Volumina seiner einzelnen Bestandteile sei. Die Abweichungen, die z. B. in konzentrierten Zuckerlösungen beobachtet werden, erklärt Wanklyn damit, daß verdünnte Zuckerlösungen aus einem Gemisch von Wasser und flüssigem Zucker ( $d = 1,634$ ), konzentrierte Lösungen dagegen aus einem Gemisch von jenem und festem Zucker ( $d = 1,606$ ) bestehen, welcher Umstand auch die Zähigkeit der letzteren bedingen soll. Der Kontraktion, wie sie z. B. bei Salzlösungen fast regelmäßig zu beobachten ist, trägt dieser Autor durch die Annahme Rechnung, daß diese aus einem Gemisch von Wasser und flüssigen Hydraten bestehen.

## 6. Typen der $dv$ , $x$ -Kurven und Anwendung der van Laarschen Formel.

Wenn wir die experimentell gefundenen Kurven der Werte von  $dv$  übersehen, können wir wieder außer dem Fall, daß  $dv$  über das gesamte Konzentrationsgebiet Null wird, wie es beim System Chlorbenzol-Brombenzol der Fall zu sein scheint, drei Typen unterscheiden:

I. Ueber das gesamte Konzentrationsgebiet liegt Dilatation vor.  $dv$  ist positiv, wie es z. B. der Fall ist bei annähernd normalem Verhalten normaler Komponenten beim binären System *m*-Xylol-*o*-Xylol (Fig. 45) u. a. m. sowie bei solchen, in denen isothermer Zerfall asso-

---

<sup>1)</sup> Chem. News 65, 122.

zierter Moleküle eine Kontraktion erwarten läßt, wie z. B. beim System von Toluol-m-Kresol (Fig. 46).

II. Ueber das gesamte Konzentrationsgebiet liegt Kontraktion vor,  $dv$  ist negativ. Bei normalen Komponenten ist dies z. B. der Fall beim System Propylacetat-Amylformiat, Fig. 47, im Falle der Bildung einer Verbindung beim System m-Kresol-o-Toluidin, Fig. 48.

Bei assoziierten Komponenten, von denen wir annehmen dürfen, daß sie zu Verbindungen zusammentreten, wo also der Verlauf der  $dv$ ,  $x$ -Kurve durch Kompensation zweier inverser Einflüsse bedingt ist, kann je nach der Temperatur der Typ I oder II vorliegen,

Fig. 45.

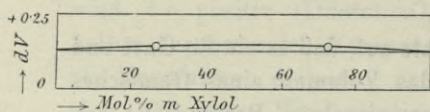


Fig. 46.

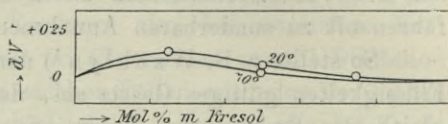


Fig. 47.

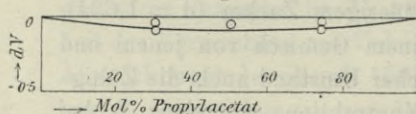


Fig. 48.

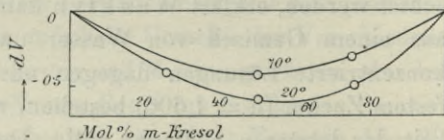


Fig. 49.

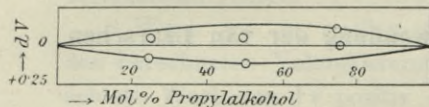
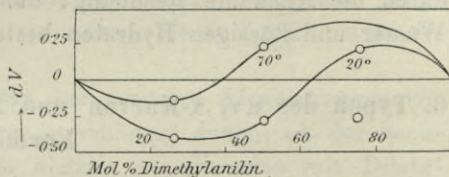


Fig. 50.



wie wir es z. B. beim System Methylalkohol-Propylalkohol beobachtet haben, Fig. 49, oder es kann auch ähnlich wie bei den Kurven der Mischungswärmen

III. je nach der Konzentration bei ein und derselben Temperatur positiv-negativer Verlauf der  $dv$ ,  $x$ -Kurve vorhanden sein, wie es z. B. beim System Dimethylanilin-m-Kresol beobachtet wurde (Fig. 50).

Um ein Bild von der Uebereinstimmung beobachteter und nach der van Laarschen Formel 20 berechneter Werte von  $dv$  zu geben, seien einige diesbezügliche Berechnungen tabellarisch (Tabelle 23) mitgeteilt.

Tabelle 23.

Äquimolare Mischung		Kritische Temperatur der Komponenten in Grad C		T <sub>c</sub> absolut als Mittelwert	Molekularvolumen bei T = 293°		v <sub>1</sub> - v <sub>2</sub>	Kritische Drucke		d v berechnet	d v experimentell bestimmt	d(d v) Volumabweichung vom norm. Verhalten
		t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>		v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>		p c <sub>1</sub>	p c <sub>2</sub>			
1	2											
Aethylazetat	Methylazetat	250	233,7	515	98,05	79,42	18,63	38,00	46,33	+1,46	-0,15	-1,7
Amylformiat	Propylazetat	302,6	276,2	562	132,30	115,62	16,70	34,12	33,19	-0,23	-0,10	+0,13
Toluol	Benzol	321	288,5	578	106,50	89,00	17,50	41,60	47,90	+0,65	+0,05	-0,6
m-Xylol	Benzol	349	288,5	569	122,75	89,00	33,65	35,80	47,90	+3,65	+0,15	-3,5
m-Xylol	o-Xylol	349	363	629	122,56	120,53	2,03	35,80	36,90	+0,021	+0,05	-0,16
p-Xylol	m-Xylol	348,5	349	622	123,25	122,58	0,67	35,00	35,80	+0,005	-0,05	-0,10
p-Xylol	o-Xylol	348,5	363	629	123,25	120,53	2,72	35,00	36,90	+0,047	-0,15	-0,20
m-Kresol	Benzol	432	288,5	633	104,50	89,00	15,50	45,00	47,90	+0,32	+0,25	-0,07
Toluol	m-Kresol	321	432	650	106,50	104,50	2,00	41,60	45,00	+0,05	+0,05	+0,0
Anilin	n-Propylalkohol	425,6	263	617	90,90	74,79	16,11	52,35	51,00	-0,16	-0,80	-0,6
n-Propylalkohol	Methylalkohol	263	240	525	74,76	40,40	34,40	51,00	78,50	+5,44	+0,05	-5,00
Dimethylanilin	m-Kresol	414,5	432	696	126,50	104,50	22,00	35,80	45,00	+1,48	-0,30	-1,80
Dimethylanilin	m-Xylol	414,5	349	655	126,50	122,60	3,90	35,80	35,80	0,00	-0,20	-0,20

In bezug auf die Anwendung der van Laarschen Formel 20 sei noch bemerkt, daß die kritischen Temperaturen von Mischungen in erster Annäherung aus den kritischen Temperaturen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnet wurden, eine Annäherung die um so mehr erlaubt scheint, als ja die Fehler, die hierdurch gemacht werden, das Endresultat wenig, die Vorzeichen überhaupt nicht beeinflussen können. In Tabelle 23 sind für die äquimolaren Mischungen jener Systeme, in denen die kritischen Daten der Komponenten mit genügender Sicherheit bekannt sind, für 20° — einer von der kritischen Temperatur genügend weit abliegenden Temperatur — in der drittletzten Spalte die berechneten Werte von d v angeführt worden und in der vorletzten Spalte die experimentell bestimmten Werte von d v, in Kubikzentimetern ausgedrückt, eingetragen.

Bevor wir die Resultate obiger Berechnungen diskutieren, sei an zwei Fehlerfaktoren erinnert. Einmal der Fehler in der experimentellen Bestimmung von d v, den ich mit  $\pm 0,025$  veranschlagen

zu sollen glaube. Zweitens muß man bedenken, daß das Verhältnis der kritischen Drucke der Komponenten sehr stark das Resultat beeinflusst, besonders wenn  $dv$  überhaupt klein und von Null wenig verschieden ist.

Nun sind aber bei den Literaturangaben über die kritischen Drucke Fehler von ein bis zwei Atmosphären nicht selten. In solchen Fällen, wo  $dv$  klein ist, wird ein solcher Fehler schon ins Gewicht fallen, so daß man zur Entscheidung der Frage, ob normales oder anomales Verhalten vorliegt, Differenzen von  $\pm 0,1 \text{ cm}^3$  in den Werten von  $dv$  bereits als möglicherweise in der Fehlergrenze liegend wird ansehen müssen. Diese Richtschnur haben wir uns für die Diskussion der Ergebnisse der Tabelle 23 vor Augen zu halten.

Von Systemen zweier Ester sind zwei in das Bereich der Diskussion gezogen worden: das System Aethylazetat-Methylazetat und das System Amylformiat-Propylazetat. Während bei erstgenanntem System bei normalem Verhalten eine Volumänderung von  $1,46 \text{ cm}^3$  sich berechnete, beobachteten wir eine solche von  $-0,15$ . Da wir aus den Mischungswärmen jedoch auf normales Verhalten normaler Komponenten schließen dürfen, liegt hier vielleicht ein besonders großer Fehler vor. Im System Amylformiat-Propylazetat ist das Vorzeichen von  $dv$  negativ, wie es die Theorie bei normalem Verhalten erfordert, nur ist die beobachtete Kontraktion um  $0,13 \text{ cm}^3$  zu klein gegenüber dem Falle normalen Verhaltens. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten experimentellen Fehler dürfte es erlaubt sein, bei diesem System von annähernd normalem Verhalten zu reden.

Von den Systemen je zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe scheinen Toluol-Benzol und m-Xylol-Benzol keinesfalls normal, indem bei Annahme normalen Verhaltens Dilatation von  $0,6 \text{ cm}^3$  bzw.  $3,5 \text{ cm}^3$  sich ergeben würde. Ähnliches deutet auch der Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Mischungswärmen an.

Von den Systemen der drei isomeren Xylole sind die Systeme o-Xylol-m-Xylol und m-Xylol-p-Xylol nahezu normal, indem die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Volumänderung  $0,16 \text{ cm}^3$  bzw.  $0,10 \text{ cm}^3$  beträgt; etwas stärker ist die diesbezügliche Abweichung bei System o-Xylol-p-Xylol mit einer Abweichung der Volumänderung mit  $-0,20 \text{ cm}^3$ .

Auffallend ist, daß bei den Systemen m-Kresol-Benzol und m-Kresol-Toluol die beobachteten und berechneten Werte von  $dv$  fast zusammenfallen. Man wäre also geneigt, insofern an ein normales Verhalten zu denken — d. h. daß der Molekularzustand der Kom-

ponenten im Gemisch gleich bleibt —, als man annehmen müßte, daß die assoziierten Moleküle des m-Kresols bestehen bleiben und Toluol und Benzol als zweite Komponenten keinen Zerfall der assoziierten Mole von m-Kresol in den Gemischen verursachen würden. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, da sich der Zerfall der Moleküle von m-Kresol in beiden Fällen bereits aus den Werten der Mischungswärme ableiten läßt. Die Uebereinstimmung der berechneten und beobachteten  $d v$ -Werte kann zwei Gründe haben. Entweder ist der Zerfall nicht von Volumänderung begleitet, oder aber, was wahrscheinlicher ist, es ist dies nur scheinbar der Fall, indem ja bei der Berechnung von  $d v$  das einfache Molekulargewicht in Rechnung gesetzt wurde, was nicht zutrifft. Bei gleicher Berechnungsart zeigen Systeme je zweier assoziierter Komponenten Methylalkohol-Propylalkohol bzw. Anilin-Propylalkohol starke Abweichungen vom normalen Verhalten der Komponenten, indem gegenüber einem solchen Kontraktionen von  $0,64 \text{ cm}^3$  bzw.  $5,00 \text{ cm}^3$  zu beobachten sind.

Eine starke Kontraktion zeigt auch das System m-Kresol-Dimethylanilin, in welchem die beiden Komponenten in flüssigem Zustand eine Verbindung liefern, indem statt der für normales Verhalten berechneten Dilatation von  $+1,48 \text{ cm}^3$  eine Kontraktion von  $0,30 \text{ cm}^3$  beobachtet wurde. Es erübrigt noch das System Dimethylanilin-m-Xylol, das theoretisch infolge Gleichheit der kritischen Drucke, bei normalem Verhalten der Komponenten in den Mischungen, eine Volumänderung  $d v = 0$  zeigen sollte. Im ersteren Falle beobachteten wir statt  $d v = 0$  eine Kontraktion von  $0,20 \text{ cm}^3$ , bei deren geringem Wert ein annähernd normales Verhalten bei Berücksichtigung allfälliger Fehler möglich erscheint, zumal ja obige Formel übrigens gleichfalls nur eine angenäherte Berechnung erlaubt, da sie Konstanz der van der Waalsschen Konstanten voraussetzt, was nicht zutrifft.

Im System Chlorbenzol-Brombenzol berechnet sich, da die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind, eine Volumänderung von Null. In der Tat ist nach Biron die Volumänderung in diesem System von Null nur wenig verschieden, d. h. das System ist als normal anzusehen. Wir sehen also, daß auch auf Grund des Studiums der Volumverhältnisse ein annähernd normales Verhalten zeigen die Systeme:

Propylazetat-Amylformiat  
m-Xylol-o-Xylol  
m-Xylol-p-Xylol

p-Xylol-o-Xylol  
Dimethylanilin-m-Xylol  
Chlorbenzol-Brombenzol.

Die in allen übrigen Fällen beobachteten größeren Abweichungen vom berechneten Verhalten machen sich dahin bemerkbar, daß Kontraktionen eintreten, was auf Assoziationserscheinungen hindeuten dürfte. Für einzelne Systeme war ein gleichsinniger Schluß aus den Abweichungen der berechneten und beobachteten Mischungswärmen gezogen worden.

### 7. Die Aenderungen des Volumens mit der Temperatur.

Statt der Volumänderungen bei isothermer Mischung zweier Flüssigkeiten können wir auch die Volumänderungen infolge Temperaturänderung betrachten, die uns bei bestimmt zusammengesetzten Mischungen gestatten, zunächst qualitative Schlüsse auf die Anwesenheit komplexer Moleküle in den Flüssigkeitsgemischen zu ziehen.

Betrachten wir die Volumveränderung reiner, normaler Flüssigkeiten. Für dieselben gilt bekanntlich in einiger Annäherung das Mendelejew'sche Gesetz:  $v = \frac{v_0}{1 - kt}$ , das Konowalow<sup>1)</sup> aus der van der Waalsschen Gleichung abgeleitet hat. Für Ausdehnungsarbeit folgt, wenn der gesamte Druck in der Oberfläche  $p + \frac{a}{v^2}$  ist,

$$\int_{v_0}^v \left( p + \frac{a}{v^2} \right) dv = \int_0^t M dt$$

oder

$$p(v - v_0) dv + \left( \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) a = \int_0^t M dt$$

Unter der de Heenschen Annahme, daß bei Flüssigkeiten wie bei vollkommenen Gasen die Ausdehnungsarbeit unabhängig von der Temperatur ist, folgt:

$$p(v - v_0) + a \left( \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) = Mt$$

Hat  $v$  und ebenso  $p$  wie es bei Flüssigkeiten der Fall ist, einen verhältnismäßig kleinen Wert, so verschwindet das erste Glied und es ist

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 42; 1887.



$$a \left( \frac{1}{v_0} - \frac{1}{v} \right) = M t \quad \text{oder} \quad v = \frac{v_0}{1 - \frac{M v_0 t}{a}}$$

Zieht man die Konstanten zusammen, wird:

$$v = \frac{v_0}{1 - k t} \quad \text{oder} \quad k = \frac{v_2 - v_1}{v_1 (t_2 - t_1)}$$

Bei normalem Verhalten der Komponenten wird der Ausdehnungskoeffizient  $k$  von Mischungen nur wenig vom additiven Verhalten abweichen, eben nur insoweit, als es durch die Aenderung der gegenseitigen Beeinflussung der  $a$ -Werte der Komponenten im betrachteten Temperaturintervall bedingt ist.

So hat erst jüngst W. Herz<sup>1)</sup> gezeigt, daß das Mendelejewsche Gesetz für viele binäre Gemische von Nichtelektrolyten d. h. bei annähernd wenigstens normal sich verhaltenden normalen Komponenten gilt.

Vollzieht sich jedoch beim Mischen im betrachteten System eine chemische Reaktion, z. B. Bildung von Komplexen mit erheblicher Wärmeentwicklung oder Zerfall assoziierter Moleküle unter Wärmeabsorption, so wird mit steigender Temperatur die Konzentration der unter Wärmeentwicklung sich bildenden Komplexe erheblich abnehmen. Diese Konzentrationsabnahme wird im betrachteten Temperaturintervall, falls die Bildung oder der Zerfall von Komplexen mit Volumänderungen verbunden ist, bei Dilatation eine Volumvermehrung, bei Kontraktion eine Volumverminderung bedingen, d. h. es wird der Ausdehnungskoeffizient größer oder kleiner sein, als es der Fall wäre, wenn solche mit steigender Temperatur zerfallende Komplexe nicht in der Mischung vorhanden wären.

Eine Kurve, die die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten von der Konzentration der Mischungen darstellt, wird also von einer, die beiden Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten verbindenden Geraden in solchen Fällen erheblich abweichen, als es bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Fall wäre.

So hat beispielsweise J. C. Hubbard<sup>2)</sup> die isothermen Volumänderungskurven in den Systemen

Schwefelkohlenstoff-Methylal  
Schwefelkohlenstoff-Azeton  
Essigsäure-Benzol

Jodäthyl-Aethylazetat  
Tetrachlorkohlenstoff-Benzol

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 632; 1913. **87**, 63; 1914.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 207; 1910.

bei zwei Temperaturen,  $25^{\circ}$  und  $35,2^{\circ}$  oder  $50^{\circ}$ , untersucht. In allen Fällen ist die  $dv, x$ -Kurve positiv und zwar nimmt mit steigender Temperatur die positive Abweichung zu. Da es sich in fast allen untersuchten Systemen mehr oder minder um assoziierte Komponenten handelt, ist der Schluß erlaubt, daß diese Erscheinung damit zu erklären ist, daß die assoziierten Komponenten mit steigender Temperatur in immer erheblicherem Maße zerfallen. Aehnliches gilt für das System Chloroform-Azeton, wo eine Verbindung vorliegt. Der hier fast im gesamten Konzentrationsgebiet vorhandene negative Verlauf der  $dv, x$ -Kurve zeigt bei höherer Temperatur erheblich stärkere Kontraktion, vermutlich infolge Zerfalles der Verbindung.

Nach Atkins und Wallace<sup>1)</sup> ändern sich die Dichten der äquimolekularen Gemische von aliphatischen Alkoholen in Wasser schneller mit der Temperatur als die der reinen Alkohole, was nach Verf. für eine hohe Assoziation in diesen Gemischen spricht, da die thermische Ausdehnung einmal durch das größere Volumen der einzelnen Molekel und dann auch durch die bei der Dissoziation eintretende Vermehrung der Molekeln zustande kommt.

Das gleichartige Verhalten der wäßrigen Gemische verschiedener Alkohole deutet darauf hin, daß die Assoziation in den Gemischen zwischen ungleichen Molekülen erfolgt. Das entgegengesetzte Verhalten des Methylalkohols wird mit der hohen Assoziation der reinen Flüssigkeit erklärt. Als Verf. mittels der Traubeschen Atomvolumina die Mol.-Volumina der Gemische unter der Annahme der Existenz von Alkoholhydraten berechnete, erhielt er gute Uebereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei Methylalkohol sind die Hydratmoleküle selbst noch assoziiert.

Von vornherein läßt sich aus dem oben dargelegtem Grunde Näheres über das Vorzeichen der Abweichung nicht angeben. Hingegen werden wir über die Lage der maximalsten Abweichung sagen können, daß diese bei einer solchen Konzentration liegen wird, bei der das Maximum der Aenderung der Molekülzahl im Gemenge liegt, d. i. bei der Zusammensetzung der betreffenden Verbindung. Solche Maxima der Ausdehnungskoeffizienten beobachtete man beispielsweise bei der äquimolaren Mischung von Wasser und Schwefelsäure, von Anilin und Phenol, wo diesen Zusammensetzungen bekanntlich Verbindungen beider Komponenten entsprechen. Natürlich müssen wir uns hüten, dies zu verallgemeinern, denn die Lage des Maximums des Aus-

---

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. **103**, 1461—1472.

dehnungskoeffizienten wird nur in dem einfachen Fall mit der Konzentration der Verbindung zusammenfallen müssen, wenn diese direkt ohne Zwischenstufen in die Komponenten zerfällt bzw. sich aus diesen bildet.

In anderen Fällen aber, besonders wenn gleichzeitig die Komponenten assoziiert sind, ist der Verlauf derartiger Kurven wieder durch Kompensationen zweier inverser Einflüsse bedingt und es kann die maximale Abweichung Verschiebungen erleiden. So entspricht im System  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ , das ich in Ermangelung eines anderen erwähne, nur dem Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ein maximaler Ausdehnungskoeffizient, während für die wasserreichen Hydrate, die sicher in der Lösung vorhanden sind, Anzeichen aus dem Verhalten der Ausdehnungskoeffizienten nicht zu ersehen sind.

### Zusammenfassend

dürfen wir also über die Volumverhältnisse binärer Flüssigkeitsgemische sagen:

Im allgemeinen zeigen auch normale Komponenten bei normalem Verhalten in den Mischungen eine meßbare Volumänderung, die positiv oder negativ sein kann und nur in ganz besonderen Fällen Null wird, wenn  $a_1\sqrt{a_2} = b_1\sqrt{a_2}$  ist, was bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten annähernd erfüllt sein wird. Derartige Systeme sind also mit den Bironschen isofluiden Flüssigkeiten identisch. Eine von der aus den van der Waalsschen Konstanten berechenbaren Volumänderung erhebliche Abweichung der Volumänderung dürfen wir auf Bildung oder Zerfall von Komplexen in den Mischungen zurückführen, ohne daß wir einer der beiden inversen Arten von Aenderung der Molekülzahl im Gemische ein bestimmtes Vorzeichen der Volumänderung von vornherein zuteilen können. Haben wir jedoch auf Grund anderer Methoden Anhaltspunkte für die eine oder andere Art chemischer Reaktion, dann kann die Messung der Volumänderung in solchen Fällen mit Erfolg zur Bestimmung der wahren Molbrüche herangezogen werden, wie dies im besonderen Dolezalek und Schulze gezeigt haben, wenn die im Falle normalen Verhaltens der beiden Komponenten eintretende Volumänderung klein genug ist, um gegen die der Bildung der Verbindung entsprechende Volumänderung vernachlässigt werden zu können. Ein qualitatives Mittel zum Nachweis von Verbindungen in binären Flüssigkeitsgemischen liegt in der Messung des Ausdehnungskoeffizienten, wenn die Bildungswärme der Verbindung genügend groß ist.

Beim Vergleich mit der Mischungswärme und dem Verlauf der Dampfdruckkurven sehen wir aus der Tabelle 21, daß Volumänderung und Mischungswärme meist das gleiche Vorzeichen haben, was aber nicht immer erfüllt sein muß. Hingegen entsprechen negative Mischungswärmen stets konvexem Verlauf der Dampfdruckkurven, positive Mischungswärmen positivem Verlauf der Dampfdruckkurven.

Im ersteren Falle handelt es sich also fast immer um Gemische, in denen die Komponenten Verbindungen bilden, im zweiten — abgesehen von den Fällen normalen Verhaltens normaler Komponenten — um Zerfall assoziierter Moleküle. Sind die positiven oder negativen Mischungswärmen nur klein, so kann es vorkommen, wie im besonderen die Systeme: Hexan-Oktan, Toluol-Aethylbenzol, Benzol-Aethylenchlorid es zeigen, daß die Totaldruckkurven auf diese Abweichung nur wenig ansprechen und praktisch geraden Verlauf zeigen in Uebereinstimmung mit dem oben Gesagten, daß der Beeinflussungsfaktor  $\alpha$  genügend große Werte annehmen muß, damit die durch ihn bedingte Abweichung der Totaldruckkurve vom additiven Verlauf außerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Messung fällt. Wir sehen also, daß auf kleine Abweichungen vom normalen Verhalten die Mischungswärme erheblich schärfer anspricht als die Dampfdruckkurven. Auch bei kleinen Abweichungen vom normalen Verhalten zeigen letztere noch praktisch additiven Verlauf.

Mit den Volumverhältnissen der Flüssigkeit steht das Brechungsvermögen in einem inneren Zusammenhang, weshalb das nächste Kapitel der Besprechung dieser Eigenschaft bei binären Flüssigkeitsgemischen gewidmet sei.

## VIII. Das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische.

### 1. Das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit.

Der Brechungsindex  $n$  ist bekanntlich gegeben durch das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  in zwei verschiedenen Medien:

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r} \quad \dots \dots \dots (1)$$

wo  $i$  den Einfallswinkel (Winkel mit der Normalen auf die Grenzfläche in dem Medium, worauf  $v_1$  sich bezieht) und  $r$  den Brechungswinkel bedeutet. Im Vakuum erreicht die Lichtgeschwindigkeit ihren

Maximalwert. Falls sich also  $v_1$  auf das Vakuum bezieht, wird  $n$  immer größer sein als 1. In der Regel bezieht man den Brechungsindex auf Luft, was eine relativ kleine Verminderung von  $n$  bedeutet, weil auch der Brechungsindex der Luft einen nur kleinen Wert hat. Es hängt eben die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in anderen Medien von vornherein mit der größeren oder geringeren Raumerfüllung zusammen. Wir werden daher von vornherein in bezug auf das Brechungsvermögen von Flüssigkeiten mit ganz ähnlichen Gesetzmäßigkeiten zu rechnen haben, wie bei den Volumverhältnissen der Flüssigkeiten. Eine weitere Komplikation entsteht aber hier insofern, als, während wir es beim Volumen mit einer bestimmten Größe zu tun haben, die nur vom Körperzustand abhängt, beim Brechungsvermögen die Natur des Lichtes eine Rolle spielt, indem die Lichtgeschwindigkeit von der Farbe des Lichtes, also von dessen Wellenlänge abhängt. Nur im Vakuum besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied. Je nach der Farbe des Lichtes bewirkt die teilweise Raumerfüllung eine verschiedene Abnahme seiner Geschwindigkeit. Dieser verschiedene Einfluß veranlaßt die Erscheinung der Dispersion, d. i. verschiedener Brechung des Lichtes je nach seiner Farbe (Wellenlänge), also die Bildung eines Spektrums.

Man unterscheidet eine normale und eine anomale Dispersion: Während für erstere der Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge durch die Cauchysche Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda} + \frac{C}{\lambda^2} \dots \dots \dots (2)$$

ausdrückbar ist, gilt diese Formel nicht für anomale Dispersion. Die Formeln, die dieser letzteren Rechnung, wie z. B. die Ketteler-Helmholtzsche Formel, tragen, schließen sich der Beobachtung jedoch nicht mit derselben Schärfe an. Um dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen, pflegt man sich meist auf Licht einer bestimmten Wellenlänge zu beziehen, entweder auf das gelbe Licht der Natriumlinie oder auf das rote Licht der Wasserstofflinie, was wir durch Zufügen eines bestimmten Index, also  $n_D$  oder  $n_a$  andeuten. Für einzelne Stoffe hat sich weniger die Temperatur oder der Aggregatzustand als bestimmend für das Brechungsvermögen herausgestellt als die diesen Zustandsänderungen gleichzeitig Rechnung tragende Dichte  $d$ , so daß es also naheliegend war, eine Funktion zwischen beiden Größen aufzufinden, die das Brechungsvermögen für ein und denselben Stoff bei verschiedenen Temperaturen und in ver-

schiedenen Aggregatzuständen wiedergibt. Der erste diesbezügliche Ausdruck

$$\frac{n-1}{d} = \text{konst.} = R_I . . . . . (3)$$

stammt von Dale und Gladstone<sup>1)</sup>, der, wie wir noch im folgenden sehen werden, im besonderen die Brechungsverhältnisse von Gemischen gut darstellt, und Wüllner<sup>2)</sup> vergleicht in treffender Weise dieses Gesetz mit dem Mariotteschen Gesetz als einem Grenzzesetze, dem sich das Verhalten der verschiedenen Substanzen mehr oder weniger anschließt.

Später hat Berthelot<sup>3)</sup> die Formel:

$$\frac{n^2-1}{d} = \text{konst.} = R_{II} . . . . . (4)$$

vorgeschlagen. Beide Formeln stellen aber rein empirische Beziehungen dar, die vornehmlich die Ausdrücke geben sollen, die, an Stelle des Brechungsindex in die Mischungsregel eingesetzt, das Brechungsvermögen von Gemischen darstellen. Die Voraussetzung, daß für die Abnahme der Lichtgeschwindigkeit in materiellen Medien die Raumerfüllung den wesentlichsten Einfluß hat, ist von Lorentz<sup>4)</sup> rechnerisch verfolgt worden. Unter der Annahme kugelförmiger Moleküle, in deren Zwischenräumen sich das Licht mit der Geschwindigkeit wie im Vakuum bewegt, gilt für die Beziehung zwischen dem Brechungsvermögen unendlich langer Wellen und der Dichte der Ausdruck:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} = \text{konst.} = R_{III} . . . . . (5)$$

H. A. Lorentz hat aus den Messungen von Wüllner<sup>5)</sup> die Brechungsexponenten für unendliche Wellen nach der Cauchyschen Formel 2, also  $n = A$  abgeleitet und die drei bisher genannten Formeln (3—5) für  $R_I$ ,  $R_{II}$  und  $R_{III}$  für unendlich lange Wellen, sowohl an reinen Substanzen als an Flüssigkeitsgemischen geprüft, indem er je eine der genannten Formeln additiv ansetzte. Er fand, daß die Abweichungen am größten sind bei der Formel für  $R_{II}$ . Je nach der Natur der betreffenden Flüssigkeit liefert bald die Gleichung für  $R_{III}$ , bald die empirische Formel für  $R_I$  die größere Genauigkeit.

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 1858, p. 887.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 133, 1.

<sup>3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys. 48, 342.

<sup>4)</sup> Wied. Ann. d. Phys. u. Chem. 9, 641.

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 113, 1.

Wie Lorenz<sup>1)</sup> zeigte, läßt sich die streng nur für unendlich große Wellenlängen geltende Formel für  $R_{III}$  auch auf sichtbare Wellenlängen ausdehnen und diese schließt sich auch hier den Beobachtungen über den Einfluß von Temperatur und Aggregatzustand gut an. So ist für die Brechungsindizes, bezogen auf die Natriumlinie:

bei:	$\frac{n_D - 1}{(n_D + 2) d}$		
	Flüssigkeit		
	10°	20°	Dampf
Aethyläther . . .	0,30264	0,30287	0,3068
Aethylalkohol . . .	0,28042	0,28066	0,2825
Wasser . . . . .	0,20615	0,20608	0,2068
Chloroform . . . .	0,17902	0,17909	0,1796
Aethylazetat . . .	0,25466	0,25493	0,2683
Schwefelkohlenstoff	0,28052	0,28086	0,2898

Auch Eykmann<sup>2)</sup> fand ähnliches in bezug auf das Brechungsvermögen  $n_a$ , bezogen auf die rote Wasserstofflinie:

	Temp. °	$\frac{n_a^2 - 1}{(n_a^2 + 2) d}$
Isosafrol } . . . . .	17	0,2925
$C_{10}H_{10}O_2$ } . . . . .	141	0,2962
Diphenyläthylen } . . . . .	22	0,3339
$C_{14}H_{12}$ } . . . . .	143,4	0,3382
Chinolin } . . . . .	16,2	0,3187
$C_9H_7N$ } . . . . .	141	0,3225

Jedoch ist die Konstanz dieses Ausdruckes keine ganz strenge, sondern es nimmt, wie aus obigen Daten zu sehen ist und im besonderen H. Landolt<sup>3)</sup> zeigte, der durch Formel III gegebene Ausdruck bei allen Substanzen mit steigender Temperatur zu. Dieser Autor zeigte, daß auch die empirische Formel I für einfache Substanzen bei Wechsel der Temperatur gilt; doch nimmt hier umgekehrt der Ausdruck mit steigender Temperatur ab, und zwar zwischen 20 und 100° in stärkerem Maße, als dies bei Formel III der Fall ist. Zum gleichen Resultat war auch Prytz<sup>4)</sup> gekommen.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. **11**, 70.

<sup>2)</sup> Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas **12**, 163 und **14**, 185.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. **213**, 75; 1882.

<sup>4)</sup> Wied. Ann. **11**, 104.

## 2. Additive Beziehungen.

Die nahe Beziehung zwischen Brechung und Raumerfüllung läßt auch für das Brechungsvermögen additiven Charakter voraussehen. Insofern liegen hier die Verhältnisse günstiger als beim Volumen, da wir das Volumen bei einer bestimmten übereinstimmenden Temperatur zu vergleichen hatten, während wir bei dem Brechungsvermögen direkt zu einer der obigen Konstanten R greifen können. Sowohl für  $R_I$  als  $R_{III}$  werden nach oben Gesagtem solche additive Beziehungen zu erwarten sein. Im Hinblick auf die Tatsache, daß  $R_I$  einer empirischen,  $R_{III}$  einer theoretisch begründeten Beziehung entstammt, hat man sich in der Regel auf die Konstante  $R_{III}$  gestützt, die wir also fürderhin schlechtweg mit R, das spezifische Refraktionsvermögen, bezogen auf eine bestimmte Lichtart, der ein entsprechender Index, wie z. B. D oder  $\alpha$  Rechnung tragen soll, bezeichnen wollen. Es ergab sich als Hauptresultat, daß die sog. Molekularrefraktion:

$$MR = M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \dots \dots \dots (6)$$

von Verbindungen sich aus der Summe der Atomrefraktionen der einzelnen Bestandteile in einiger Annäherung berechnen läßt<sup>1)</sup>. Diese Beziehungen sind vor allem bei den Kohlenstoffverbindungen geprüft worden. Die erste Folge der Additivität ist hier z. B., daß die Molekularrefraktionen der Isomeren praktisch gleich sind, und zwar ist dabei der additive Charakter viel schärfer ausgeprägt als bei den Raumverhältnissen.

Stoff:	$MR_D$
Valeriansäure } . . . . .	{ 26,72
Methylbutyrat } . . . . .	{ 26,79
o-Kresol } . . . . .	{ 32,52
m-Kresol } . . . . .	{ 32,56
p-Kresol } . . . . .	{ 32,76
Fumarsäure } . . . . .	{ 70,89
Maleinsäure } . . . . .	{ 70,29

<sup>1)</sup> Landolt hat übrigens gezeigt, daß sich auch unter Zugrundelegung der Formel  $\frac{n-1}{d}$  für das spezifische Brechungsvermögen die Molekularrefraktion von Verbindungen aus den entsprechenden Atomrefraktionen ermitteln läßt, wenn man, wie man es auch bei Anwendung der Formel  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$  für das spezifische Refraktionsvermögen tun muß, besondere Inkremente für die Bindungsarten, im besondern für C und O, in Rechnung setzt.



In homologen Reihen der verschiedenen Klassen von Substanzen, die sich also in der Zusammensetzung um je eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe unterscheiden, hat die Zunahme der Molekularrefraktionen für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe den gleichen Wert. So ist in der Reihe

der Paraffine die Zunahme von $R_a$ für $\text{CH}_2$	. . .	4,55
der Alkohole die Zunahme von $R_a$ für $\text{CH}_2$	. . .	4,60

Legt man z. B. die Atomrefraktionen für  $\text{H} = 1,04$ ,  $\text{O} = 2$ ,  $\text{C} = 2,48$  zugrunde, so läßt sich die Molekularrefraktion der Paraffine mit erheblicher Schärfe berechnen. So ist z. B.:

	$\text{MR}_a$	
	beobachtet	berechnet
Pentan . . .	25,297	25,88
Hexan . . .	29,704	29,44
Oktan . . .	38,952	38,54

Hingegen ist bei Olefinen die Uebereinstimmung eine mindere und wurde z. B. gefunden:

	$\text{MR}_a$		Differenz
	beobachtet	berechnet	
Amylen . . .	24,654	22,775	1,88
Hexylen . . .	29,344	27,330	2,01
Aethylen . . .	38,564	36,440	2,11

Doch zeigt die Differenz ziemlich konstante Werte. Wir müssen also auch hier, ähnlich wie bei den Volumverhältnissen, konstitutiven Einflüssen Rechnung tragen und für bestimmte Bindungsarten bestimmte Inkremente zuschlagen, beispielsweise für die Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome den Wert von rund 2. Für die Atomrefraktion des Sauerstoffs würde, wenn er doppelt gebunden erscheint, wie es bei den Aldehyden oder den organischen Säuren der Fall ist, statt des Wertes von rund 2 der Wert 2,38 bzw. 1,43 in Rechnung zu setzen sein. Es dürfte sich aber, wenigstens bei den beiden letztgenannten Stoffen, nicht nur um rein strukturchemische konstitutionelle Einflüsse handeln, sondern es wird, da die aliphatischen einbasischen Säuren assoziiert sind, die Tatsache, daß hier keine einfachen, sondern komplexe Moleküle vorliegen, eine Abweichung vom additiven Verhalten bedingen. Wir werden noch im folgenden sehen, daß beim Uebergang zu unendlichen Wellenlängen im besonderen bei Alkoholen diese Ursache sehr ins Gewicht zu fallen scheint, was im Falle der Alkohole bei endlichen Wellenlängen nicht wesentlich hervortritt, da hier in

der analogen Reihe der Unterschied für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe praktisch der gleiche ist, wie in der Reihe der Paraffine. Immerhin dürfen wir aus dem für reine Flüssigkeiten Gesagten beim Uebergang auf Flüssigkeitsgemische den Schluß ziehen: Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird sich das molekulare bzw. spezifische Brechungsvermögen von Mischungen aus dem der Komponenten mit einiger Annäherung berechnen lassen, wenn wir für das spezifische Brechungsvermögen der reinen Komponenten die Werte  $R_{\text{III}}$  oder auch  $R_{\text{I}}$  in die Mischungsregel (cf. S. 10, Gleichung 4 u. 5) einsetzen. Andererseits ist es aber auch möglich, daß trotzdem kleine Abweichungen vom additiven Verhalten auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten eintreten können infolge der Beeinflussung der Komponenten im Sinne der van der Waalsschen Theorie. Dies würde durchaus nicht gegen die Theorie verstoßen, die ja die Voraussetzung kugelförmiger Moleküle macht, was aber nicht unbedingt zutreffen muß. Unter dieser Annahme könnten wir uns aber auch vorstellen, daß der Beeinflussungsfaktor, der sich in einer gegenseitigen Anziehung äußert, eine Deformation der kugelförmigen Gestalt bewirkt.

Treten aber in flüssigen Gemischen chemische Reaktionen zwischen zwei Komponenten ein, also Bildung oder Zerfall von Komplexen, so ist eine erhebliche Abweichung vom additiven Verhalten aus zwei Gründen möglich:

1. einmal rein infolge der Aenderung der Molekülzahl durch die Aggregation oder Dissoziation der Moleküle der Komponenten oder
2. infolge der Tatsache, daß durch die erhöhte oder verminderte Valenzbetätigung der Komponenten neue Inkremente für das Bindungsverhältnis der Komponenten ins Spiel treten, die in ihrer Unbekanntheit unberücksichtigt bleiben und daher Abweichungen vom additiven Verhalten bedingen.

Die Tatsache, daß z. B. eine Verbindung eine erheblich andere Refraktion haben kann, als der Summe der Refraktionen der Komponenten entspricht, hat bereits Dulong beobachtet. Er fand, daß die Brechung der Mischungen von Gasen, wenn dieselben chemische Verbindungen eingehen, sehr oft kleiner wird; doch fand er auch in einzelnen Fällen eine Vergrößerung, z. B. bei Phosphorgas, Ammoniakgas usw. Nach L. Lorenz berechnet sich z. B. die Refraktionskonstante für ein Gemisch von 1 g Sauerstoff und 8 g Wasserstoff zu:

$$\frac{1}{9} 1,0325 + \frac{8}{9} 0,12666 = 0,2273,$$

während sich für Wasser der Wert 0,2068 ergibt.

Anderseits scheint es aber durchaus nicht unbedingt notwendig, daß in solchen Fällen Abweichungen des Brechungsvermögens vom additiven Verlauf bei binären Flüssigkeitsgemischen einschließlich flüssiger Lösungen fester Stoffe unbedingt eintreten bzw. ins Gebiet des Meßbaren fallen.

### 3. Das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische.

Die Frage, ob die Gladstone-Dalesche Formel  $R_I$  oder die Lorentz-Lorenzsche Formel  $R_{III}$  das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische additiv besser darzustellen vermag, untersuchte H. Landolt<sup>1)</sup> und fand, daß bei Anwendung der Lorentz-Lorenzschens Formel sowohl positive als negative Abweichungen eintreten. Ein Gleiches ist der Fall bei der Anwendung der Gladstone-Daleschen Formel; doch sind bei dieser die Abweichungen erheblich kleiner, obwohl von Landolt hauptsächlich Systeme mit Aethylalkohol, also zumeist mit einer assoziierten Komponente, untersucht wurden, weshalb Landolt behufs Verwendung der Messung der Brechungsexponenten zu analytischen Zwecken die Anwendung der letztgenannten empirischen Formel empfohlen hat. Auch v. Berghoff<sup>2)</sup> fand, daß für Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff die Formel  $\frac{n-1}{d}$

konstant ist, während die Werte  $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$  stetig abnehmen. Später

ist noch vorgesehen worden, den Ausdruck  $R = \frac{n^2-1}{n^2+c} \frac{1}{d}$  für das spezifische Refraktionsvermögen additiv anzusetzen.

Es hat sich also, wie nach dem vorher Gesagten zu ersehen ist, herausgestellt, daß das Brechungsvermögen binärer Flüssigkeitsgemische sich am besten durch Einsetzen der empirischen Formel für  $R_I$ , die spezifische Refraktion, in die Mischungsregel darstellen läßt. Die Abweichungen von dieser Regel, die auch als Biot-Aragosche Formel bezeichnet wird:

$$\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1} (1-g) + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot g \dots \dots (7)$$

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. **213**, 75; 1882.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 422.

haben die verschiedensten Forscher<sup>1)</sup> durch mehr oder minder glücklich gewählte Definitionen der Volumänderung und Berücksichtigung des Einflusses auf das Brechungsvermögen zu eliminieren versucht, bis es Pulfrich<sup>2)</sup> gelang, eine empirische Formel aufzustellen, die der beim Mischungsvorgang eintretenden Volumänderung Rechnung tragen soll. Die von Pulfrich gegebene Formel lautet bei Darstellung des Mischungsverhältnisses in Gewichtsbrüchen:

$$\frac{n-1}{d} \frac{1-\alpha c}{1-c} = \frac{n_1-1}{d_1} (1-g) + \frac{n_2-1}{d_2} \cdot g \quad (8)$$

worin  $\alpha$  eine Konstante und  $c$  die Volumänderung bedeutet, die bei Mischung der Komponenten eintritt. Dieselbe ist, wenn  $d$  die wirkliche Dichte der Mischung und  $d_0$  die nach der Mischungsregel berechnete Dichte bedeuten, gegeben durch:

$$c = \frac{d - d_0}{d}.$$

Zwischen dem Brechungsvermögen  $n-1$  und dem nach der einfachen Mischungsregel berechneten  $(n-1)_0$  und den Dichten  $d$  und  $d_0$  besteht die Beziehung:

$$\frac{(n-1) - (n-1)_0}{(n-1)} = \alpha \frac{d - d_0}{d_0} = \alpha c \quad (9)$$

Die Konstante  $\alpha$  wird bei Substanzen mit schwacher Dispersion von einem Farbenwechsel wenig berührt. Stark dispersierende Substanzen zeigen eine stetige Zu- oder Abnahme der Konstante vom roten zum blauen Ende des Spektrums. Heß fand, daß mit abnehmender Wellenlänge  $\alpha$  sich immer mehr von 1 entfernt, was die Unzulänglichkeit der einfachen Mischungsformel deutlich dokumentiert. Nur in zwei Fällen fällt die Pulfrichsche Formel mit der Mischungsregel zusammen, wenn nämlich  $\alpha = 1$  und  $c = 0$  sind. Pulfrich betont: „In Wirklichkeit dürfte das nur sehr selten vorkommen, da  $c$  immer endliche Beträge hat, und  $\alpha$  nie mit Eins zusammenfällt.“ Die Pulfrichsche Formel stellt also nur eine empirische Interpolationsformel dar, die gestattet, die Abweichungen des Brechungsvermögens vom additiven Verhalten durch bloß eine Konstante darzustellen. Aus dem Werte von  $\alpha$  dürfen daher von vornherein in bezug

<sup>1)</sup> Grailich, Wien. Ber. 25; 1857. A. und E. Weiß, Wien. Ber. 33; 1889. Schrauf, Pogg. Ann. 116, 143, 149 und 127, 344. Wüllner, Pogg. Ann. 133, 1. v. Reib, Wied. Ann. 10; 1880. Lüdeking, Wied. Ann. 27.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 561; 1889.



#### 4. Chemische Deutung der Abweichungen des Brechungsvermögens binärer Flüssigkeitsgemische vom additiven Verhalten.

Zur chemischen Deutung der Abweichungen des spezifischen Brechungsvermögens nach irgendeiner der obigen Formeln vom additiven Verhalten müssen wir uns vor Augen halten, daß auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten durchaus keine strenge Additivität zu erwarten sein wird, wengleich in solchen Fällen die Abweichungen perzentuell nur gering sein werden, so daß es erlaubt scheint, größere Abweichungen auf Rechnung chemischer Reaktionen der Komponenten in den binären Flüssigkeitsgemischen zu setzen, besonders dann, wenn wir aus anderen und exakten Gründen auf solche schließen dürfen. Andererseits ist es aber bei Eintreten solcher durchaus nicht unbedingt nötig, daß wir Abweichungen vom additiven Verhalten beobachten müssen. So hat z. B. Hallwachs<sup>1)</sup> die Formel 7, bezogen auf die Molekularrefraktionen für verdünnte Salzlösungen, geprüft und gefunden, daß der Gang in den Werten der molekularen Brechungsänderung durch den Gang der Molekularvolumina bedingt ist, während die Dissoziation als solche, die im Gang des elektrischen Leitvermögens ihren deutlichen Ausdruck findet, auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluß ausübt. Ganz in Uebereinstimmung mit diesem Befund an Salzlösungen stehen Beobachtungen von J. v. Kowalski und J. v. Modzelewski<sup>2)</sup> über das Brechungsvermögen der Systeme:

Aethylalkohol-Benzol,  
Aethylalkohol-Toluol,  
Aethylalkohol-Aether,

in denen eine Komponente assoziiert ist und in den Mischungen sicherlich eine isotherme Dissoziation erleidet. Gleichwohl haben die genannten Verfasser gefunden, daß das Brechungsvermögen dieser Mischung sich nach der Mischungsregel berechnen läßt, sowohl wenn man  $R_I$  als  $R_{III}$  in die Mischungsformel einsetzt. Eben- sowenig wie nach dem Obigen die Assoziation der reinen Alkohole in bezug auf die Molekularrefraktion für Strahlen endlicher Wellenlänge ins Gewicht fällt, indem in der Reihe der Alkohole die Zunahme der Molekularrefraktion für die Gruppe  $CH_2$  fast identisch ist

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 50, 577; 1893 — *ibid.* 53, 1; 1894.

<sup>2)</sup> C. r. 133, 33—35; 1907.

mit der für die Reihe der Paraffine, so scheint die Dissoziation der Polymoleküle der Alkohole in der binären Mischung keine besondere, ihr eigentümliche Abweichung von der einfachen Mischungsregel zu bedingen. Auch im System Glycerin-Wasser weichen nach Drucker und Moles<sup>1)</sup> die Gladstoneschen Refraktionsindizes nur unerheblich von der Mischungsregel ab, wie übrigens auch die Dichte.

J. C. Hubbard<sup>2)</sup> hat bei einigen Systemen die Abweichung der Totaldruckkurven, der Volumänderung und des spezifischen Refraktionsvermögens — er bezieht sich hier naturgemäß auf Gewichtsprocente — vom additiven Verhalten verglichen. Das Refraktionsvermögen drückt Verfasser durch die Lorenz-Lorentzsche Formel 5 für  $R_{III}$  aus. Bezeichnet man das so definierte spezifische Refraktionsvermögen der Mischungen, wie es gemessen wurde, mit  $R^3$ , so ist die Abweichung des Refraktionsvermögens gegeben durch:

$$\Delta R = R - R_c \quad . . . . . (12)$$

wo  $R_c$  das nach der einfachen Mischungsregel berechnete spezifische Refraktionsvermögen bedeutet, falls die Volumänderung  $dv$  beim Mischungsvorgang klein ist. In den übrigen Fällen berechnet Verfasser auf Grund der Pulfrichschen Beziehung  $R_c$  nach der Formel:

$$R_c = R \frac{1 - \alpha c}{1 - c} \quad . . . . . (13)$$

Es kamen folgende Systeme zur Untersuchung:

System	$dp$	$dv^4)$	$\Delta R$	
	35°	35°	25°	25°
1. Schwefelkohlenstoff-Methylal . . . . .	positiv	positiv	> positiv	positiv
2. Schwefelkohlenstoff-Azeton . . . . .	positiv	positiv	> positiv	positiv
3. Chloroform-Azeton . . . . .	negativ	negativ	> negativ	positiv
	50°	50°	25°	
4. Essigsäure-Benzol . . . . .	positiv	positiv	> positiv	negativ
5. Aethyljodid-Aethylazetat . . . . .	positiv	positiv	> positiv	negativ
6. Tetrachlorkohlenstoff-Benzol . . . . .	positiv	positiv	> positiv	positiv

In folgender Fig. 51 sind die Abweichungen von  $\Delta R \cdot 10^5$  graphisch dargestellt. Von diesen Systemen handelt es sich bei den Fällen 1, 2 und 4 um solche, bei denen in den Mischungen Zerfall

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 430; 1911.

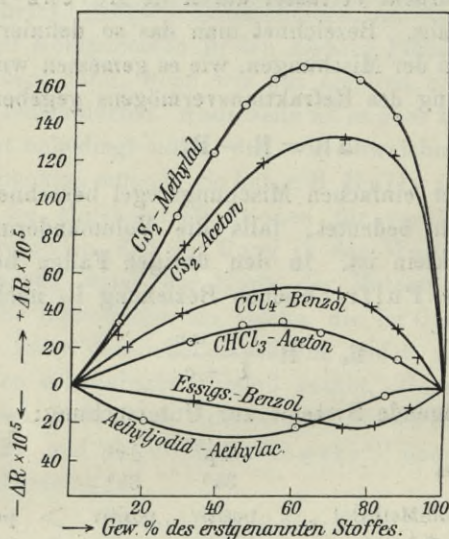
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 207.

<sup>3)</sup> Die Werte von R beziehen sich auf D-Licht; auf gleiches Licht ist die Konstante  $\alpha$  bezogen.

<sup>4)</sup> Positiv bedeutet Dilatation.

einer stärker assoziierten Komponente (Schwefelkohlenstoff, Essigsäure) in der Mischung zu erwarten ist, was sich übrigens in Dilatation beim Mischungsvorgang und der stark positiven Abweichung der Dampfdruckkurve vom normalen Verhalten bemerkbar macht. Man hat es also mit drei Systemen zu tun, die in qualitativer Beziehung einem gleichen Typus angehören. Gleichwohl ist in den ersten zwei Fällen  $\Delta R$  positiv, im dritten  $dR$  negativ. Es hat bei den ersten Fällen die Abweichung von  $dR$  also das gleiche Vorzeichen wie beim System Azeton-Chloroform,

Fig. 51.



wo über die Existenz einer Verbindung kein Zweifel ist. In den Systemen

Azetaldehyd-Wasser

und

Azeton-Wasser

fand J. F. Homfray<sup>1)</sup> negative Abweichung der Molekularrefraktion von der Mischungsregel. Im ersten Fall liegt bei 55% Aldehyd ein Minimum der Molekularrefraktion vor, und Verfasser kommt zum Schluß, daß ca. 53% des vorhandenen Aldehyds eine Verbindung vom Typus des Aldehydhydrats eingegangen ist. Auf eine Anlage rung schließt Verfasser auch aus den gleichsinnigen Abweichungen beim zweitgenannten System. Für dieses System hat übrigens

<sup>1)</sup> Trans. Chem. Soc. 87, 1430; 1905.



van Aubel<sup>1)</sup> aus der Dichte und Dielektrizitätskonstante der reinen Komponenten, die er der Arbeit von Drude<sup>2)</sup> entnommen hat, die Refraktionsindizes für eine Mischung unter Annahme der Gültigkeit der einfachen Mischungsregel berechnet und gefunden, daß die experimentell bestimmten Brechungsindizes wesentliche Abweichungen (bis zu vier Einheiten der vierten Dezimale) aufweisen, was auch dieser Autor durch Annahme einer Verbindung beider Komponenten erklärt. Gleichfalls beobachtete Verfasser im System Anilin-Aethylalkohol Abweichungen bis zu acht Einheiten der vierten Dezimale. Im System Wasser-Azeton ist die Dampfdruckkurve jedoch positiv, was also keinesfalls auf Bildung einer Verbindung hindeutet.

In den Systemen

Ameisensäure-Wasser

und

Aethylcyanid-Aethylalkohol

gehört nach J. Homfray (loc. cit.) die Molekularrefraktion der einfachen Mischungsregel. Es liegen also keine Anzeichen einer Verbindung auf Grund des Brechungsvermögens vor, während im System Ameisensäure-Wasser der negative Verlauf der Dampfdruckkurve<sup>3)</sup> die Existenz einer solchen in den Flüssigkeitgemischen wahrscheinlich macht<sup>4)</sup>, und im System Aethylcyanid-Aethylalkohol nach Gautier eine Verbindung  $C_2H_5CN \cdot 3C_2H_5OH$  existieren soll.

Stolle<sup>5)</sup> kommt auf Grund des Studiums der Brechungsindizes verschiedener Zuckerlösungen (Lävulose, Dextrose, Galaktose) zum Schluß, daß jedes Molekül eines kristallwasserfreien Zuckers ein Molekül Wasser aufnimmt. Der Schluß aus dem Maximum des Brechungsindex von Wasser-Aethylalkoholgemischen bei einer Zusammensetzung von  $3C_2H_5OH \cdot 2H_2O$  nach Doroszewsky und Dworzańtschik<sup>6)</sup> auf tatsächliche Existenz dieser Kombination in der Lösung scheint aus den in Kap. IV, 5 auseinandergesetzten Gründen nur problematischer Natur<sup>7)</sup>, während ein qualitativer Schluß auf die Existenz

<sup>1)</sup> C. r. **134**, 935; 1902.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Phys. Chem. **23**, 304; 1897.

<sup>3)</sup> H. Buignet, C. r. **59**, 643; 1864. E. Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) **7**, 264; 1874. Gerber, Diss. Jena 1892. Konowalow, Wied. Ann. **14**, 34 1881 und Berl. Ber. **17**, 1531; 1884.

<sup>4)</sup> Während aus dem Schmelzdiagramm die Existenz eines Hydrates im festen Zustand sich nicht erweisen läßt, gibt Colles (Trans. Chem. Soc. **89**, 1250) sogar an, daß er eine Verbindung  $HCOOH \cdot H_2O$  erhalten hat.

<sup>5)</sup> Zeitschr. d. Ver. d. Zuckerind. **335**, 469; 1901.

<sup>6)</sup> Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**, 405—425 und 908—931; 1908.

<sup>7)</sup> Heydweiller, Ann. d. Phys. 1909.

einer Verbindung angängig erscheint. Wir kommen also auch auf Grund der experimentellen Untersuchung zu dem oben angedeuteten Ergebnis, daß in binären Flüssigkeitsgemischen sowohl bei Dissoziation einer assoziierten Komponente als bei Bildung einer Verbindung das Refraktionsvermögen mit gleicher Annäherung additiv sein kann, wie bei normalem Verhalten normaler Komponenten. Andererseits können in allen drei Fällen größere oder geringere Abweichungen vom additiven Verhalten eintreten.

In dem Sinne, daß also die Abweichungen des Refraktionsvermögens von vornherein zu stöchiometrischen Schlüssen nicht zu verwenden sind, äußert sich auch J. Zoppelari<sup>1)</sup>, der das Refraktionsvermögen an Systemen von Nichtelektrolyten, und zwar den Systemen

Naphthalin mit Benzol und Azeton,

Thymol mit Benzol, Azeton und Methylalkohol

sowie Kampfer " " " " "

untersuchte und in allen Fällen die Molekularrefraktion nach der  $n$ - und  $n^2$ -Formel berechnet hat. Aus den Versuchen des Verfassers geht hervor, daß die Aenderungen der Molekularrefraktion bei wechselndem Lösungsmittel und wechselnder Konzentration unerheblich sind. Die größte Abweichung beobachtete man im System Naphthalin-Benzol: 1,44 % nach der  $n$ -Formel und 0,65 % nach der  $n^2$ -Formel. In diesen Fällen können, wie Verfasser ausführt, die Schwankungen weder durch Dissoziation noch durch Polymerisation erklärt werden. Erstere ist ausgeschlossen, letztere müßte die Molekularrefraktion erhöhen, während diese oft mit steigender Konzentration abnimmt. Verfasser betont, daß die Ursachen der Abweichungen in ungenügender Genauigkeit der Formel und der Mischungsregel liegen können und die Ergebnisse der Messungen in stöchiometrischer Beziehung keine Bedeutung haben, da die Aenderungen zu kleine Werte aufweisen. Wenn aber einmal ganz erhebliche Abweichungen von der Mischungsregel eintreten, so wird man dies mit einiger Sicherheit chemischen Reaktionen in den binären Flüssigkeitsgemischen zuschreiben können, aber beim Fehlen solcher Abweichungen nicht den umgekehrten Schluß auf die Nichtexistenz von Verbindungen ziehen dürfen, denn die notwendige Ursache einer Abweichung im Falle der Bildung einer Verbindung wird, abgesehen von dem Umstande, daß die durch Valenzbetätigung bedingte Aenderung der Bindungsverhält-

<sup>1)</sup> Gazz. Chim. Ital. 35, I. 315—368; 1905.

nisse ein gewisses Inkrement für die Molekularrefraktion bedingt, eine Volumänderung bei der Bildung der Verbindung sein, die groß genug ist, um genügend große Abweichungen des Brechungsvermögens hervorzurufen, was natürlich bei tatsächlich eintretender Bildung von Verbindungen nicht immer erfüllt sein muß und Abweichungen nach beiden Richtungen bedingen kann. In der Regel sind die Volumänderungen den Abweichungen des Brechungsvermögens zwar sybath, doch finden wir Ausnahmen in den oben mitgeteilten Daten von Hubbard.

Den Einfluß der Volumänderungen auf das Brechungsvermögen zu eliminieren, ist wie wir gesehen haben, das Bestreben der Pulfrichschen Formel. Wie nun F. Schwerts<sup>1)</sup> betont, gestattet die Pulfrichsche Formel, weil sie, wie alle bisher erwähnten Formeln, die Dichte in Betracht zieht, nicht, einen absoluten Vergleich zwischen der Volumänderung und der Aenderung des Brechungsvermögens zu ziehen. Er vergleicht daher die Volumkontraktion  $C_v$  mit der sog. Brechungskontraktion  $C_n$ , definiert durch:

$$C_n = \frac{n - n_v}{n} \dots \dots \dots (14)$$

wo  $n$  den direkt beobachteten und  $n_v$  den nach der Formel

$$\frac{1}{\frac{1-g}{n_1} + \frac{g}{n_2}} \dots \dots \dots (15)$$

berechneten Wert des Brechungsvermögens bedeuten. Es ist nun interessant, daß J. Schwerts fand, daß die beim Mischen zweier Flüssigkeiten verursachte Volumänderung zu der gleichzeitig eintretenden Brechungsänderung in einem von der Konzentration, der Wellenlänge und einigermaßen von der Temperatur unabhängigen konstanten Verhältnis steht. Diese mit  $A$  bezeichnete Refraktionskonstante ist für jedes binäre Gemisch verschieden. Verfasser meint, daß die bisher allgemein unbekannte Größe  $A$  von allgemeinen Gesetzen abhängt, deren genaue Kenntnis wir noch entbehren, in der aber das Molekularvolumen und die Molekularstruktur eine Hauptrolle einnehmen.

In bezug auf diese Frage hat übrigens bereits Ph. A. Guye<sup>2)</sup> darauf verwiesen, daß das Molekularbrechungsvermögen  $R$  nicht dem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 357; 1911.

<sup>2)</sup> Arch. de Phys. et Nat. (3) 32, 197—203; 1894.

gesamten Volumen einer Flüssigkeit, sondern dem wahren Volumen  $b$  der sphärisch gedachten Moleküle proportional ist:

$$b = F(M \cdot R).$$

Schwers betont, daß vor allem die Tatsache, daß  $A$  bei allen Konzentrationen konstant bleibt, nicht mit der Hydrattheorie vereinbar ist, also mit der Annahme, daß sich bestimmte Verbindungen für

Fig. 52.

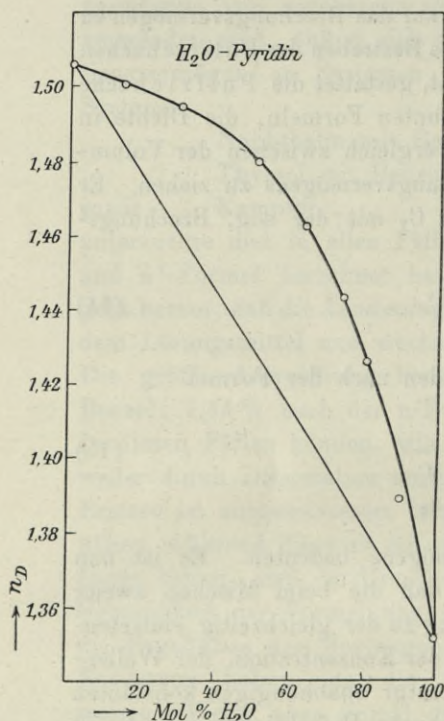
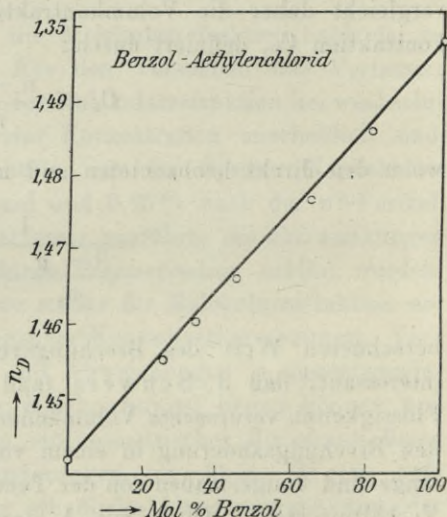


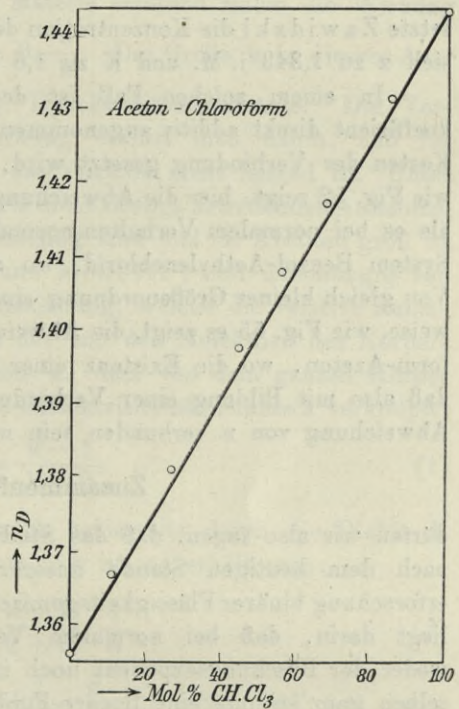
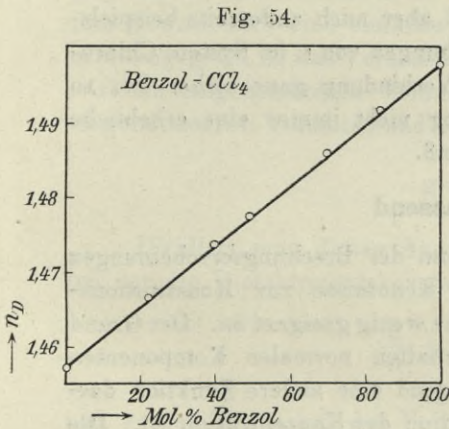
Fig. 53.



gewisse Verhältnisse der gemischten Substanzen in der Lösung bilden sollten. Hingegen erscheint mir unzweifelhaft mit den Resultaten des Verfassers die Annahme von Verbindungen bestimmter konstanter Zusammensetzung in besonderen Fällen vereinbar. So zeigt sich z. B. im System Wasser-Pyridin, daß der Wert von  $A$  zwischen 2,9 für pyridinreiche und 2,2 für pyridinarme Gemische schwankt und auch mit der Temperatur stark abnimmt. In diesem System sind Anzeichen für die Existenz einer Verbindung vorhanden. Aus Destillationsver-

suchen hatten Goldschmied und Kohnstamm<sup>1)</sup> geschlossen, daß die Verbindung konstant bei 92—95° siedet, im Dampfzustande bis zu 96% in ihre Komponenten zerfällt und die Zusammensetzung  $C_6H_5N \cdot 3H_2O$  hat. Für die Bildung eines Hydrates spricht übrigens auch die von Drude<sup>2)</sup> beobachtete starke Absorption der elektrischen Schwingungen. In diesem Falle zeigt auch, wie Zawidzki ausführt,

Fig. 55.

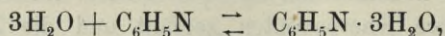


der Brechungsexponent  $n$  selbst eine besonders erhebliche Abweichung von der Mischungsregel (cf. Fig. 52), die bei normalem Verhalten normaler Komponenten etwa im System Benzol-Aethylenchlorid (cf. Fig. 53) sowie in dem vom normalen Verhalten nur wenig verschiedenen System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff (cf. Fig. 54) im Verhältnis gering erscheint.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. Ges. 16, 2976; 1893.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 266; 1897.

Zawidzki<sup>1)</sup> berechnet geradezu die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



indem er die gebildete Menge der fraglichen Verbindung einfach den Abweichungen der beobachteten Brechungskoeffizienten von den nach der Mischungsregel berechneten proportional setzt. In der Gleichung:

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

setzte Zawidzki die Konzentration der Verbindung  $y = \alpha \Delta n$ , woraus sich  $\alpha$  zu 1,343 i. M. und  $K$  zu 1,6 i. M. ergab.

In einem solchen Fall ist der Fehler, daß der Brechungskoeffizient direkt additiv angenommen und die ganze Abweichung auf Kosten der Verbindung gesetzt wird, nur klein und zulässig<sup>2)</sup>, weil, wie Fig. 52 zeigt, hier die Abweichungen von  $n$  erheblich größer sind, als es bei normalem Verhalten normaler Komponenten (cf. Fig. 53) im System Benzol-Aethylenchlorid, wo sie nur klein sind, der Fall ist. Von gleich kleiner Größenordnung sind aber auch anderseits beispielsweise, wie Fig. 55 es zeigt, die Abweichungen von  $n$  im System Chloroform-Azeton, wo die Existenz einer Verbindung ganz sicher ist, so daß also mit Bildung einer Verbindung nicht immer eine erhebliche Abweichung von  $n$  verbunden sein muß.

### Zusammenfassend

dürfen wir also sagen, daß das Studium der Brechungserscheinungen nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse zur Konstitutionsforschung binärer Flüssigkeitsgemische wenig geeignet ist. Der Grund liegt darin, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten weder der Brechungsexponent noch irgend eine andere Funktion desselben ganz strenge eine lineare Funktion der Konzentration ist. Die auch in diesen Fällen beobachteten Abweichungen sind von derselben Größenordnung, wie sie sich auch bei der Bildung von Verbindungen oder dem Zerfall assoziierter Komplexe ergeben, und nur in einzelnen besonderen Fällen können diese Abweichungen erhebliche Werte annehmen.

Nur in solchen Fällen mag es angezeigt sein, quantitative Schlüsse über die Konstitution von binären Flüssigkeitsgemischen aus dem Brechungsvermögen ziehen zu wollen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 195; 1900.

<sup>2)</sup> Cf. van't Hoff, Ansicht der org. Chem. 1, 34.

## IX. Das langwellige Brechungsvermögen.

### 1. Die Dielektrizitätskonstante bei reinen Flüssigkeiten.

Wie sich das Licht durch den luftleeren Raum am schnellsten bewegt, so ist auch die anziehende resp. abstoßende Wirkung von elektrischen Ladungen am größten (a), falls das Vakuum dieselben trennt, während in einem mit Materie erfüllten Raum die Wirkung nur einen Teil davon beträgt, z. B.  $\frac{a}{k}$ . Die Größe k in diesem Ausdrucke ist bekanntlich die sog. Dielektrizitätskonstante. Die Verringerung der elektrischen Wirkung erklärt man dahin, daß für Elektrizität die Materie leitend, das Vakuum nicht leitend ist. Unter der speziellen, in Wirklichkeit gewiß nicht strenge zutreffenden Annahme, daß die leitenden Moleküle kugelförmig sind und ihr Abstand groß ist gegenüber ihrem Durchmesser fand Mosotti<sup>1)</sup> und unabhängig von ihm Clausius<sup>2)</sup> eine einfache Beziehung, welche die relative Raumerfüllung g (d. h. das Verhältnis des von den Molekülen des Körpers wirklich eingenommenen Volumens zu dem von dem ganzen Körper eingenommenen Volumen) und die Dielektrizitätskonstante k verknüpft:

$$g = \frac{k - 1}{k + 2} \dots \dots \dots (1)$$

Dividiert man diesen Ausdruck beiderseits durch die Dichte d, bei der die Dielektrizitätskonstante = k ist, so erhält man:

$$\frac{g}{d} = \frac{k - 1}{k + 2} \cdot \frac{1}{d} \dots \dots \dots (2)$$

und es ist klar, daß das Verhältnis  $\frac{g}{d}$  für jeden Stoff und damit  $\frac{k - 1}{k + 2} \cdot \frac{1}{d}$  eine Konstante sein muß. Die Konstanz dieses Ausdruckes wurde geprüft bei Aenderung der Dichte:

- a) an Gasen und Dämpfen durch Aenderungen des Druckes bei konstanter Temperatur,
- b) an Flüssigkeiten bei Dichteänderungen infolge Temperaturänderung,

<sup>1)</sup> Arch. des Sc. Phys. et Nat. 6, 193; 1847.

<sup>2)</sup> Mech. Wärmetheorie II. Mech. Behandl. d. Elektr. 3, 94; Braunsch. 1879.

c) beim Uebergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand.

Für Gase und Dämpfe, deren Dielektrizitätskonstante sich wenig von 1 unterscheidet, läßt sich also nach Gleichung 2 schreiben:

$$k - 1 = 3d \cdot \text{konst.} \dots \dots \dots (3)$$

d. h. für Gase und Dämpfe ist die Größe  $k - 1$  der Dichte oder bei konstanter Temperatur dem Druck proportional, ein Gesetz, das von Boltzmann<sup>1)</sup> gefunden und von Klemenčič<sup>2)</sup> bestätigt wurde.

Man kann aus obiger Gleichung 2 unter Kenntnis eines Wertepaares von  $k$  und  $d$  die Konstante und unter Kenntnis dieser bei anderen Temperaturen  $d$ , h. Dichten auch beim Uebergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand  $k$  mit ganz unerwartet guter Uebereinstimmung mit dem Experiment lediglich durch Berechnung ermitteln, wie folgende Tabelle 24 zeigt.

Tabelle 24.

Stoff	Temp.	d	Konst.	k berechn.	k beob.	Literaturangabe
Benzol flüss.	17,3	0,884	} 2,866	—	2,336	} Palaz, Journ. de Phys. (2) 15, 370. Lebedew, Wied. Ann. 44, 308; 1891.
" "	47,3	0,841		2,246	2,243	
" dampff.	100,0	0,0025		1,0026	1,0027	
Wasser flüss.	4,0	1,0000	} 1,0371	81,8	82,3	} Rosa, Phil. Mag. (31) 188; 1891. Lebedew, Wied. Ann. 44, 308; 1891.
" "	25,0	—		—	75,7	
" "	31,0	—		72,6	73,7	
" dampff.	170,0	0,0005		1,0014	1,001	

Der Mosotti-Clausiussche Ausdruck ist aber gleichwohl nicht strenge unabhängig von Druck und Temperatur, wie Röntgen<sup>3)</sup> und späterhin Ratz<sup>4)</sup> gefunden hatten. Abegg<sup>5)</sup> beobachtete übrigens auch, daß die Werte der Dielektrizitätskonstanten, wie nach ihrem Temperaturkoeffizienten zu erwarten war, mit sinkender Temperatur beständig zunehmen, und zwar werden die Werte außerordentlich groß.

1) Ber. d. Wien. Akad. (2) 69, 812; 1874.

2) Ber. d. Wien. Akad. (2) 91, 712; 1885.

3) Wied. Ann. 52, 593.

4) Zeitschr. f. phys. Chem. 19, 94.

5) Wied. Ann. 60, 4.



Die oben erwähnte Beziehung zwischen Elektrizität und Licht, welche in der elektromagnetischen Lichttheorie ihren mathematischen Ausdruck erhielt, führt zu einer einfachen Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsindex  $N$  für unendlich lange Wellen, indem

$$k = N^2 \dots \dots \dots (4)$$

ist.  $N^2$  und damit  $k$  lassen sich für Substanzen mit normaler Dispersion nach der Cauchyschen Formel (Formel 2, Kap. VIII, 1) aus dem Brechungsindex für Licht einer bestimmten Wellenlänge durch eine allerdings etwas unsichere Extrapolation auf unendlich lange Wellen berechnen. Auf diesem Wege fanden z. B. Landolt und Jahn<sup>1)</sup> für Benzol bei  $18^0$  aus  $k = 1,4777^2 = 2,2221$ , während sich nach obigem der Wert von rund 2,24 berechnet. Die Uebereinstimmung ist hier, wie in allen Fällen, wo die Dielektrizitätskonstante klein ist, annehmbar; bei Stoffen mit großer Dielektrizitätskonstante ist jedoch die Maxwell'sche Beziehung (4) nicht erfüllt.

Während die höchsten Brechungsindizes der Flüssigkeiten kaum 2 überschreiten (1,73 bei Jodmethylen), steigt die Dielektrizitätskonstante bei Wasser bis 80 an (Brechungsindex für Natriumlicht rund 1,30).

Wenn wir Beziehung 2 mit 4 vereinigen, kommen wir zur Beziehung

$$\frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{a} = \frac{g}{d} = R^2) \dots \dots \dots (5)$$

dem Ausdruck für die spezifische Refraktion für unendlich lange Wellen. Multiplizieren wir beiderseits mit dem Molekulargewicht, so erhalten wir

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} = \frac{Mg}{d} = MR \dots \dots \dots (6)$$

den Ausdruck für die Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen, eine Formel, die wir bereits im vorhergehenden Kapitel benutzt haben.

Unter der Annahme, daß die Dielektrika aus kugelförmigen leitenden Partikelchen bestehen, die in ein nicht leitendes Medium eingebettet sind, würde dieser obige Ausdruck den Bruchteil des

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 300.

<sup>2)</sup> H. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 642; 1880 und L. Lorenz, *ibid.* **11**, 77; 1880 und **20**, 19; 1883.

eigentlichen Molekularvolumens, der wirklich von Materie ausgefüllt ist,  $\frac{Mg}{d}$ , also das eigentliche Molekularvolumen, darstellen.

Gegen diese Hypothese sind vornehmlich zwei Bedenken zu erheben:

1. Die Annahme der kugelförmigen Gestalt der Moleküle. Die Annahme anderer Formen, z. B. von rotationselipsoidförmiger Gestalt, böte, abgesehen von rechnerischen, allerdings überwindbaren Schwierigkeiten, nur minimale Vorteile.

2. Die Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante der leitenden Partikelchen unendlich groß, die der leitenden Materie, in die sie eingebettet sind, = 1 ist, ist auch unbeweisbar und nach neueren Erfahrungen gewiß unzutreffend.

Gleichwohl scheint es geraten, vorläufig bei den einfachen Voraussetzungen von Mosotti und Clausius in erster Annäherung stehen zu bleiben.

## 2. Additive Beziehungen des langwelligen Brechungsvermögens bei einfachen Stoffen.

So wie wir additive Beziehungen für die Molekularrefraktion von reinen Flüssigkeiten für endliche Wellenlängen kennen, die ihren Ausdruck in der Tatsache finden, daß dieselben aus der Summe der Atomrefraktionen ermittelt werden können, so sind ganz ähnliche Beziehungen auch gefunden worden für das Brechungsvermögen unendlich langer Wellen.

Nach Landolt und Jahn<sup>1)</sup> beträgt die Differenz der Zunahme der Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen (nach der Cauchyschen Formel ermittelt) für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe

bei Paraffinen . . . .	4,72
„ Olefinen . . . .	4,70.

Bei Paraffinen ist dies derselbe Wert wie für endliche Wellenlängen und identisch mit dem Wert für Olefine, obgleich diese eine Doppelbindung aufweisen. Für endliche Wellenlängen (die rote H-Linie) beträgt die Differenz der Molekularrefraktion der Lichtwellen für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Reihe der Olefine nur 2.

Wir sehen also, daß das Brechungsvermögen bei den kleinen Wellenlängen auf konstitutionelle Einflüsse innerhalb des Moleküls schärfer anspricht, als bei großen Wellenlängen. Hingegen zeigt sich,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 289; 1892.

daß die Differenz der Molekularrefraktion bei Lichtwellen für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei Alkoholen die gleiche ist wie bei den Paraffinen, obgleich erstere Stoffe stark assoziiert sind. Dagegen beträgt beim Uebergang zu unendlichen Wellenlängen die Differenz in der Reihe der Alkohole etwa  $3 \times 4,5$  für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe.

Wir dürfen also schließen, daß das Brechungsvermögen bei unendlich langen Wellen stark auf Assoziation komplexer Moleküle anspricht, was nach allem beim Brechungsvermögen von Lichtwellen nicht in diesem Maße zutrifft. Im Sinne der Clausius-Mosottischen Theorie würde dieser Befund so zu deuten sein, daß die die flüssigen Alkohole konstituierenden Molekülaggregate aus dreimal so vielen einfachen Molekülen bestehen, als die Molekülaggregate in den flüssigen Kohlenwasserstoffen. Qualitativ steht dies in bestem Einklange mit unseren Erfahrungen über den Assoziationsgrad von Alkoholen. Wir kommen also zum Schluß, daß im Falle der Verminderung der Molekülzahl das molekulare Refraktionsvermögen, bezogen auf unendlich lange Wellen, erheblich größer ist gegenüber dem Falle, bei dem die Einzelmoleküle unverbunden nebeneinander bestehen. In bezug auf binäre Gemische werden wir demnach schließen dürfen, daß die Konstante für das molekulare Brechungsvermögen stark positive Abweichung von der Mischungsregel aufweist, wenn die Molekülzahl vermindert wird, und umgekehrt negative Abweichungen bei Vermehrung der Molekülzahl. Natürlich ist es infolge der Unzulänglichkeit obiger Theorie nicht einwandfrei zu erwarten, daß das einfache Mischungsgesetz auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten wirklich streng erfüllt sein wird, sondern es sind Abweichungen von demselben denkbar. Wohl aber dürfen erhebliche Abweichungen zu qualitativen Schlüssen auf Aenderung der Molekülzahl im oben ausgeführten Sinne verwendet werden.

### 3. Die Dielektrizitätskonstante binärer Flüssigkeitgemische.

Wenn wir nun zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von binären Gemischen und deren Abhängigkeit von der Konzentration der Gemische übergehen, so können wir:

1. die Abhängigkeit von  $k$  selbst,

2. die Abhängigkeit der spezifischen Refraktion  $R = \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$

und schließlich, wie Philip vorschlägt, in Analogie mit der Gladstoneschen Formel für die Brechungsexponenten,

3. die Abhängigkeit des Ausdruckes  $\frac{\sqrt{k}-1}{d} = r$  von der Konzentration untersuchen.

In allen drei Fällen wird die Konzentration naturgemäß in Gewichtsbrüchen auszudrücken und zu untersuchen sein, inwieweit die Formeln

$$k = k_1(1 - g) + k_2 g \quad . . . . . (7)$$

$$\frac{k-1}{k+2} \frac{1}{d} = \frac{k_1-1}{k_2+2} \cdot \frac{1}{d_1} (1-g) + \frac{k_2-1}{k_2+2} \frac{1}{d_2} g \quad . . (8)$$

$$\frac{\sqrt{k}-1}{d} = \frac{\sqrt{k_1}-1}{d_1} (1-g) + \frac{\sqrt{k_2}-1}{d_2} \cdot g \quad . . (9)$$

zu Recht bestehen. Drücken wir die Konzentration in Molbrüchen aus, so haben wir in allen Fällen statt der spezifischen Eigenschaft R molekulare Eigenschaften ins Auge zu fassen, also beispielsweise den Ausdruck

$$[M_1(1-x) + M_2x]R = M_1R_1(1-x) + M_2R_2x \quad . . (10)$$

zu prüfen.

Das experimentelle Material über die Dielektrizitätskonstanten binärer Mischungen ist nicht allzu zahlreich und ist überhaupt in exakter Weise erst durchgeführt worden, nachdem Nernst<sup>1)</sup> seine elegante Methode und Apparatur des Nebenschlußverfahrens zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante angegeben hatte.

Betrachten wir zunächst die Abhängigkeit von k von der Konzentration in binären Gemischen. Hier hat Linneberger<sup>2)</sup> folgende zehn Systeme bei 20<sup>0</sup> untersucht:

- |                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| 1. Benzol-Aethylazetat              | 7. Benzol-Aethyläther                        |
| 2. Benzol-Tetrachlorkohlenstoff     | 8. Schwefelkohlenstoff-Chloroform            |
| 3. Toluol-Aethylbenzoat             | 9. Schwefelkohlenstoff-Tetrachlorkohlenstoff |
| 4. Toluol-Terpentin                 | 10. Schwefelkohlenstoff-Aethyläther          |
| 5. Toluol-Schwefelkohlenstoff       |  |
| 6. Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff |  |

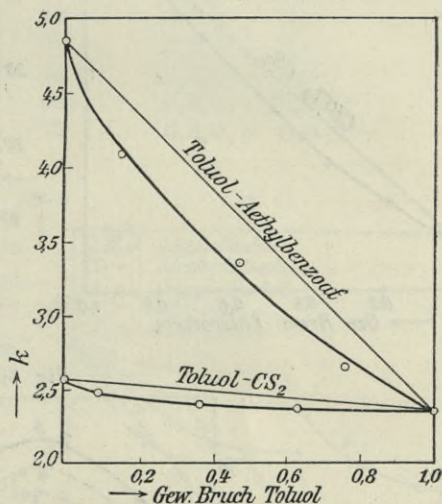
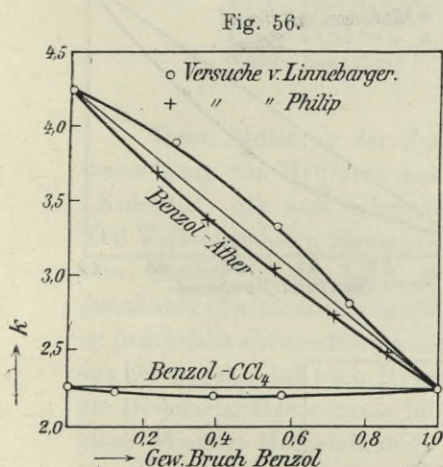
Bei sieben der untersuchten Systeme handelt es sich um Stoffe, die annähernd normal, d. h. nur unerheblich assoziiert sind; bei den letzten drei Systemen ist eine Komponente beträchtlich assoziiert. In sämtlichen untersuchten Systemen ist der Verlauf der k-Kurve

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 622; 1894.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 130; 1896.

negativ, d. h. die beobachteten Werte von  $k$  sind kleiner, als nach der Mischungsregel 7 sich berechnet (cf. Fig. 56—58). Eine Ausnahme machen nur die zwei Systeme, deren eine Komponente Aethyläther ist. Bei diesen ist die  $k$ -Kurve positiv. Ich möchte hier auf einen Fehler, der vielleicht in der Unreinheit des Aethyläthers seinen Grund hat, schließen, weil spätere Versuche von Philip<sup>1)</sup> ergaben, daß auch das System Benzol-Aethyläther leicht negativen Verlauf der  $k$ -Werte zeigt, wie im besonderen Fig. 56 zeigt. Von den übrigen von Philip untersuchten Systemen zeigen auch die Systeme Chloroform-Schwefelkohlenstoff — in Uebereinstimmung mit den Linne-

Fig. 57.



bargerschen Versuchen (cf. Fig. 58) —, Benzol-Nitrobenzol, Toluol-Nitrobenzol — wie Fig. 59 es zeigt — negativen Verlauf der  $k$ -Kurve. Nur das System Aether-Chloroform zeigt positiven Verlauf mit einem Maximum (cf. Fig. 60, Kurve 1)<sup>2)</sup>.

Von den Systemen mit einer bzw. zwei assoziierten Komponenten zeigen die Systeme

Aethyläther-Aethylalkohol,

Benzol-Aethylalkohol

negativen Verlauf,

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 18; 1897. Die Versuche von Philip bezogen sich auf 18° und sind in Fig. 56 mit angegeben.

<sup>2)</sup> In dieser Fig. ist statt  $k$  die Molekularrefraktion  $R$  als Ordinate aufgetragen.

Schwefelkohlenstoff-Aethylalkohol  
 additiven und  
 Chloroform-Aethylalkohol  
 deutlich positiven Verlauf.

Auch die Systeme von Alkohol mit Xylolen scheinen nach E. Cohn und Arons<sup>1)</sup> negativen Verlauf zu zeigen, indem diese

Fig. 58.

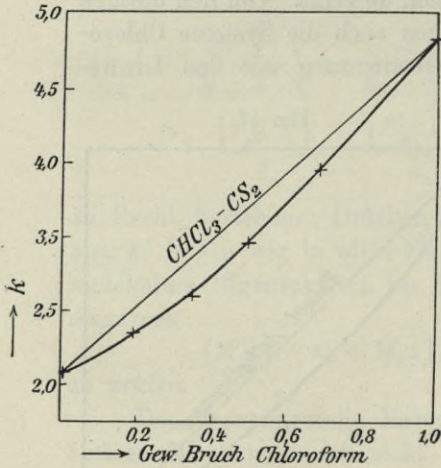


Fig. 59.

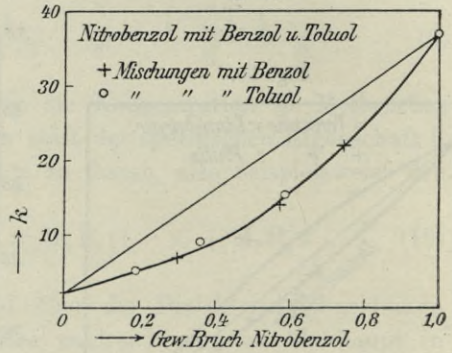
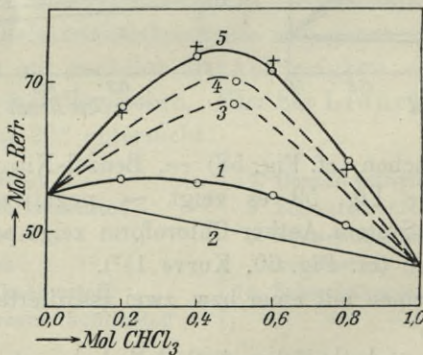


Fig. 60.



Autoren sagen, daß bei den ersten Zusätzen von Alkohol zum reinen Xylol sich die Dielektrizitätskonstante sehr langsam ändert. Dasselbe sagt Bouty<sup>2)</sup> von Alkohol-Benzolmischungen.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. **31**, 23; 1888.

<sup>2)</sup> C. r. **114**, 1428; 1892.

Negativen Verlauf zeigt übrigens auch das System Methylalkohol-Aethylalkohol nach Twing<sup>1)</sup> (cf. Kurve 6 in Fig. 61). Dieser Autor hat auch die Dielektrizitätskonstanten binärer Mischungen von Wasser mit Alkoholen bzw. Essigsäure untersucht und findet zahlreiche Knicke, die er Hydraten zuschreibt (cf. Fig. 61).

System :	Knick bei % Alkohol	Hydrat?
Wasser-Aethylalkohol	30	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + 6H <sub>2</sub> O
"	46	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + 3H <sub>2</sub> O
"	72	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O + H <sub>2</sub> O
Wasser-Methylalkohol	30,8	CH <sub>4</sub> O + H <sub>2</sub> O
"	47,5	CH <sub>4</sub> O + 2H <sub>2</sub> O
"	78	2CH <sub>4</sub> O + H <sub>2</sub> O
Wasser-Propylalkohol	77	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O + H <sub>2</sub> O
Wasser-Glyzerin	56	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O
Wasser-Essigsäure	62,5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O
"	77	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O

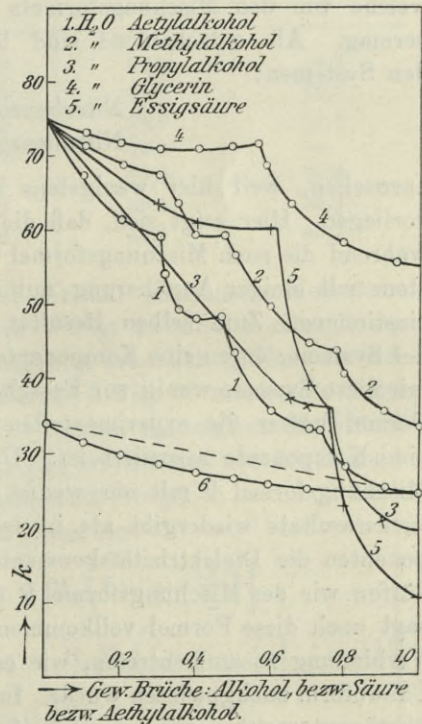
Diese Ableitung der Zusammensetzung von Hydraten aus den „Knicke“, die zum allergrößten Teil Versuchsfehlern zuzuschreiben sein dürften, einer jener S. 57 genannten charakteristischen Fälle, ist keinesfalls einwandfrei, was daraus hervorgeht, daß nach Drude<sup>2)</sup> die Dielektrizitätskonstante im System Wasser-Methylalkohol auf Grund der Beziehung

$$k = \frac{k_1 v_1 + k_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

additiv ist. Nach diesem Autor zeigt bei gleicher Berechnungsweise im System Propionsäure-Wasser die Dielektrizitätskonstante leicht negative Abweichungen.

Schalten wir die wahrscheinlich unrichtigen Resultate Twings

Fig. 61.



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 286; 1894.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 267.

aus, so können wir auf Grund des vorliegenden experimentellen Materiales mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß sowohl bei normalem Verhalten normaler Komponenten als auch bei Zerfall assoziierter Komponenten in der Mischung die  $k$ -Kurven negativ sein dürften. Positiver Verlauf der  $k$ -Kurven dürfte nur bei Bildung von Verbindungen auftreten, z. B. im System Aether-Chloroform.

J. Philip hat nun auch die Mischungsregeln 8 und 9 geprüft und gefunden, daß bei den Systemen

Benzol-Aethylazetat,  
Chloroform-Schwefelkohlenstoff,

in denen die Dielektrizitätskonstanten beider Mischungen klein sind, also dem Maxwell'schen Gesetz wenigstens annähernd entsprechen, die berechneten Werte von  $k$  nach beiden Formeln mit den experimentellen gut übereinstimmen.

Bei den übrigen von J. Philip untersuchten Systemen, wo eine Komponente eine erheblich größere, durch die Maxwell'sche Gleichung 4 nicht darstellbare Dielektrizitätskonstante aufweist, prüfte er, welche von den Mischungsformeln die Tatsachen besser darzustellen vermag. Als entscheidend sind hier wohl nur die Messungen an den Systemen:

Nitrobenzol-Benzol,  
Nitrobenzol-Toluol

anzusehen, weil hier wenigstens annähernd normale Komponenten vorliegen. Hier zeigt sich, daß die Mischungsformel 8 völlig versagt, während die nach Mischungsformel 9 berechneten Werte von  $k$  wenigstens mit einiger Annäherung mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Zum selben Resultat führen auch die Untersuchungen der Systeme, deren eine Komponente Aethylalkohol ist; doch scheinen mir diese Systeme wenig zur Entscheidung der Frage geeignet, welche Formel besser die experimentellen Daten wiedergibt, weil eben die eine Komponente assoziiert ist. Da aber auch in diesen Fällen die Mischungsformel 9 mit nur wenig schlechterer Annäherung die Versuchsergebnisse wiedergibt als in den Fällen, wo bei normalen Komponenten die Dielektrizitätskonstante einer Komponente groß ist, so dürfen wir der Mischungsformel 9 den Vorzug geben. Hingegen versagt auch diese Formel vollkommen, wenn die beiden Stoffe zu einer Verbindung zusammentreten, wie es von Philip am System Aether-Chloroform nachgewiesen wurde. In solchen Fällen scheint die  $k$ -Kurve überhaupt meist positiv zu verlaufen. Dies ist der Fall bei einigen



von Twing untersuchten Systemen, wo für das Vorhandensein von assoziierten Komplexen Anhaltspunkte vorhanden sind, sowie für das erwähnte System Aether-Chloroform, für das wir nach Dolezalek die Partialkonzentration der Verbindung beider Stoffe annähernd kennen. Möglicherweise liegt auch in dem System Aethylalkohol-Chloroform, das nach J. Philip eine positive k-Kurve zeigt, eine Verbindung vor, was im Hinblick auf die mögliche Analogie mit dem System Aether-Chloroform nicht unmöglich wäre. Für dieses System haben Dolezalek und Schulze<sup>1)</sup> für verschiedene Temperaturen die molekulare Refraktion R für unendlich lange Wellen ermittelt und zunächst, unter Einsetzung der analytischen Molbrüche, R nach der Mischungsregel 10 berechnet. Die Resultate der genannten Autoren bei 20° — bei den übrigen Temperaturen sind die Verhältnisse ganz analog — gibt die folgende Tabelle wieder.

Tabelle 25.

Molbrüche Chloroform	Gewichts- brüche Chloroform	R <sub>m20</sub>	$\frac{R_1 M_1 x + R_2 M_2 (1-x)}{1}$	$\frac{R_1 M_1 x + R_2 M_2 (1-x)}{2}$	$\frac{R[M_1(x-y_2) + M_y y + M_2(1-x-y_2)]}{3}$	$\frac{R_1 M_1(x-y_2) + R_2 M_2(1-x-y_2) + R_y M_y y}{4}$
0,0	0,00	0,741	54,9	54,9	54,9	54,9
0,2	0,287	0,691	57,5	52,9	66,7	66,0
0,4	0,520	0,614	56,7	51,0	74,0	75,1
0,5	0,618	0,58	56,0	50,0	74,6	—
0,6	0,718	0,545	55,2	49,1	72,0	72,6
0,8	0,875	0,464	51,2	47,2	59,5	59,2
1,0	1,00	0,379	45,5	45,2	45,2	45,2

Wie man aus Fig. 60 sieht, ist die auf analytische Molbrüche bezogene Molekularrefraktion (Kurve 1 Fig. 60 und Spalte 1 der Tab. 25) im gesamten Konzentrationsgebiet erheblich größer, als sich nach der Mischungsregel berechnet (Gerade 2 Fig. 60 und Spalte 2 der Tab. 25). Dolezalek und Schulze führen die wahren Molbrüche der Verbindung und der Komponenten ein, wie sie sich aus den Dampfdruckkurven mit erheblicher Wahrscheinlichkeit ergeben hatten (S. 120). Die Mischungsregel nimmt dann die Form an:

$$\begin{aligned}
 & R \cdot \left[ M_1 \left( x - \frac{y}{2} \right) + M_y y + M_2 \left( 1 - x - \frac{y}{2} \right) \right] \\
 & = R_1 M_1 \left( x - \frac{y}{2} \right) + R_y M_y y + R_2 M_2 \left( 1 - x - \frac{y}{2} \right) \quad (11)
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 69.

worin also  $\left(x - \frac{y}{2}\right)$  der Molbruch von Aether,  $y$  der Molbruch der Verbindung,  $\left(1 - x - \frac{y}{2}\right)$  der Molbruch von Chloroform (deren Summe = 1 ist),  $M_1 M_y M_2$  die entsprechenden Molekulargewichte,  $R_1 R_y R_2$  die entsprechenden Werte der Refraktionen der reinen Stoffe bzw. der Verbindung und  $R$  die experimentell bestimmte spezifische Refraktion des Gemisches bedeuten. Nach Dolezalek und Schulzes Messungen ist alles bekannt bis auf den Wert  $R_y$ , die spezifische Refraktion der Verbindung als solcher. Es läßt sich also aus dem Experiment der linke Teil obiger Gleichung 11 unter Einführung der wahren Molbrüche sofort berechnen. Die entsprechenden Werte (Spalte 4 der Tabelle 25) sind in Fig. 60 für die einzelnen Mischungen durch mit  $\circ$  eingezeichnete Punkte dargestellt, die zur Kurve 5 vereinigt sind. Für das unbekannt  $R_y$  müssen wir zur Berechnung der rechten Seite der Gleichung 11 bestimmte Annahmen machen. Würden wir die Annahme machen, daß die Molekularrefraktion streng additiv ist, so wäre nicht einzusehen, warum im Falle des Auftretens einer Verbindung sich die Molekularrefraktion nicht aus den Komponenten berechnen ließe. In einem solchen Falle würde  $R_y = 0,52$  zu setzen sein, d. i. der Wert, der der Mischung mit 61,8 Gewichtsprozenten Chloroform entspricht. Für eine Lösung mit den analytischen Molbrüchen von je 0,5 sind nach Dolezalek und Schulze bei  $20^\circ$  die wahren Molbrüche der Verbindung bzw. der Komponenten 0,333 bzw. je 0,334.

Dann würde sich für den rechten Teil der Gleichung 11, für die Molekularrefraktion:

$$0,741 \cdot 0,334 \cdot 74 + 0,379 \cdot 119,5 \cdot 0,334 + 0,52 \cdot 0,333 \cdot 193,5$$

der Wert **66,9** berechnen, während nach der Beobachtung:

$$0,58 \cdot (0,334 \cdot 74 + 0,334 \cdot 119,5 + 0,333 \cdot 193,5) = \mathbf{74,6}$$

sich ergäbe.

Mit einer solchen Annahme lassen sich jedoch die experimentellen Daten der Kurve 5 nicht wiedergeben, wie dies die durch einen solchen Punkt gehende schematische Kurve 3 der Fig. 60 zeigt.

Wählt man aber für  $R_y$  statt dem additiven Wert den für eine 61,8 Gewichtsprozent Chloroform enthaltende — d. i. die äquimolare — Mischung experimentell gefundenen Wert, dann ist  $R_y = 0,58$ . Es wird dann der rechte Teil der Gleichung 11

$$0,0741 \cdot 0,334 \cdot 79 + 0,379 \cdot 0,334 \cdot 119,5 \cdot 0,58 + 0,333 \cdot 193,5 = 70,8.$$

Also auch unter dieser Annahme lassen sich die experimentellen

Daten nicht darstellen, wie die dieser Annahme entsprechende Kurve 4 in Fig. 60 es zeigt.

Den experimentell bestimmten, nach obiger Definition gegebenen Wert der Molekularrefraktion im Falle der Einführung der Molbrüche einer Verbindung von 74,6 erhält man erst dann, wenn wir für  $R_y$  den Wert 0,642 einführen. Unter Zugrundelegung dieses Wertes erhält Dolezalek dann Uebereinstimmung von Experiment und Berechnung, indem dann die experimentell bestimmte Molekularrefraktion, linker Teil der Gleichung 11 ( $^{\circ}$  in Kurve 5 der Fig. 60), praktisch zusammenfällt mit der nach der Mischungsregel berechneten (rechter Teil der Gleichung 11,  $+$  in Fig. 60).

Die obige Annahme des Wertes  $R_y$  zu 0,642, der also erheblich größer ist, als sich nach der Mischungsregel berechnen würde, ist willkürlich; da er aber, für eine Mischung angenommen, die Verhältnisse über das ganze Konzentrationsgebiet in guter Uebereinstimmung darstellt, dürfen wir ihm ein erheblich größeres Gewicht zuteilen als der Konstanten einer bloßen Interpolationsformel.

Ebenso schließt Schultze<sup>1)</sup> aus dem positiven Verlauf des molekularen Brechungsvermögens langer Wellen in den Systemen

Benzol-Chloroform  
und Benzol-Aethyläther

auf Komplexbildung. Im letztgenannten System ist die Dielektrizitätskonstante selbst additiv.

Den negativen Verlauf der Molekularrefraktion im System

Benzol-Tetrachlorkohlenstoff

führt A. Schultze auf Zerfall der assoziierten Moleküle von Tetrachlorkohlenstoff zurück. Unter Einführung der nach der Dolezalekschen, S. 121 ff. erwähnten Methode aus der Dampfdruckkurve ermittelten wahren Molbrüche konnte er in guter Uebereinstimmung mit dem Experiment die Werte der Molekularrefraktion nach der Mischungsregel berechnen.

Wir dürfen schließen, daß weder die Dielektrizitätskonstante selbst, noch die spezifische Brechung unendlich langer Wellen eine streng additive Eigenschaft ist, sondern daß sich konstitutionelle Einflüsse in erheblichem Maße geltend machen, indem wir für die Valenzbetätigung zwischen zwei Komplexen, wie in so vielen anderen Fällen bei sonst additiven Eigenschaften, besondere Inkremente zuschlagen

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektr. 18, 77; 1912.

müssen. Hierfür spricht schon der Umstand, daß gerade assoziierte Flüssigkeiten, wie Wasser und Alkohol, besonders hohe Werte der Dielektrizitätskonstante zeigen. Unter dieser Voraussetzung können wir aber verstehen, warum die Kurven  $k$  für die spezifische sowie für die molekulare Refraktion unendlich langer Wellen positive Abweichungen zeigen, wenn die beiden Komponenten zu einer Verbindung zusammen-treten, einmal wegen der Verringerung der wahren Molekülzahl, zum zweiten wegen der infolge Valenzbetätigung auftretenden, a priori unbekanntem Inkremente. Andererseits sollten wir in Systemen, in denen Zerfall assoziierter Moleküle erfolgt, aus gleichem Grunde die umgekehrte Abweichung beobachten. Im Hinblick auf das spärlich vorliegende Material können wir keine entscheidenden Belege dafür geben. Daß in solchen Fällen die negative Abweichung vom additiven Verhalten von  $k$  besonders ins Gewicht fällt, zeigen die oberwähnten Beobachtungen, nach denen Zusatz von Alkoholen die Dielektrizitätskonstante von Kohlenwasserstoffen nur wenig ändert.

Zusammenfassend dürfen wir über den Wert der Messungen der Dielektrizitätskonstante zwecks Konstitutionserforschung heute aber schon folgendes sagen:

Wenn die Werte der Dielektrizitätskonstante bzw. des Ausdruckes  $\frac{k_2 - 1}{k + 2} \cdot \frac{1}{d}$  oder  $\frac{\sqrt{k} - 1}{d}$  erhebliche positive Abweichungen zeigen, scheint der Schluß auf die Annahme stöchiometrisch zusammengesetzter Verbindungen in den Flüssigkeitsgemischen erlaubt; aus dem Fehlen solcher dürfte der umgekehrte Schluß unerlaubt sein, weil die Dielektrizitätskonstante nicht empfindlich genug anspricht, um auch kleinere Konzentrationsbeträge von Verbindungen durch positive Abweichung anzuzeigen.

## X. Magnetisches Drehungsvermögen.

Die von Faraday entdeckte Tatsache, daß gewisse Stoffe die Ebene des hindurchgehenden polarisierten Lichtes zu drehen vermögen, wenn sie in ein magnetisches Feld gebracht werden, hat Perkins durch ausgedehnte Untersuchungen mit der Konstitution der Stoffe in Zusammenhang gebracht. Das Verhältnis der Drehung  $w$  der zu untersuchenden Substanz zu der einer Vergleichssubstanz  $w_0$ , als welche Wasser gewählt wird, bei gleicher Schichtendicke, Temperatur und Stärke des Magnetfeldes bezeichnet man als spezifische

Drehung  $r = \frac{w}{w_0}$ . Bei verschiedenen Schichtdicken  $l$  und  $l_0$  gilt *cet. par.*

$$r = \frac{w l_0}{w_0 l}$$

Um den Drehungseffekt der gleichen Anzahl von Molen zu charakterisieren, definiert man das molekulare magnetische Drehungsvermögen  $R$  durch:

$$R = \frac{w l_0 d_0 m}{w_0 l d m_0}$$

wo  $m$  und  $d$  die Molgewichte und Dichte der zu untersuchenden Substanz und  $m_0$  und  $d_0$  jene der Vergleichssubstanz, Wasser, bedeuten.

Das molekulare magnetische Drehungsvermögen ist nun ganz ähnlich wie die Molekularrefraktion eine Eigenschaft, die ziemlich stark additiv ausgeprägten Charakter hat, andererseits aber stark auf konstitutionelle Einflüsse anspricht. Die Additivität dieser Eigenschaft ergibt sich vor allem aus dem Umstand, daß für jede Kohlenwasserstoffgruppe in den homologen Reihen der verschiedenen Verbindungen das molekulare Drehungsvermögen um 1,023 i. M. zunimmt. Andererseits deutet der Umstand, daß Isomere teils gleiche, teils erheblich verschiedene Werte für  $R$  aufweisen, auf konstitutionelle Einflüsse.

	R	Diff. in %
Propylazetat	5,487	0,6
Aethylpropionat	5,452	
Azetaldehyd	2,385	22,0
Aethylenoxyd	1,935	

Wenn wir daher die molekulare optische Drehung eines Stoffes aus den Werten der Drehung für einzelne Atome oder Atomgruppen  $A$  berechnen wollen, so muß hier ebenso in reichem Maße auf konstitutionelle Einflüsse Rücksicht genommen werden, und für einzelne Bindungsarten sind besondere Inkremente einzuführen. So ist z. B. nach Perkin zu setzen

für	A
H . . . . .	0,245
C = O in Ketonen . . . . .	0,850
O in OH . . . . .	0,191
O in Aldehyden . . . . .	0,776
C . . . . .	0,515

In bezug auf die Verwendung der besprochenen Eigenschaften zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische ist es nach

dem bei der Brechung Gesagten klar, daß hier, wo wieder additive und konstitutionelle Einflüsse nebeneinander gehen, die Existenz von binären Verbindungen in den Gemischen durch die optische Drehung wohl angezeigt werden kann, aber nicht muß. Einige Beispiele mögen dies erläutern. So zeigte Perkin <sup>1)</sup>, daß sich für das System Chloral-Wasser  $R = 6,59 + 1 = 7,59$  berechnet, während 7,037 gefunden wurde. Aus dieser Differenz könnte auf die Existenz von Chloralhydrat geschlossen werden. Ebenso besitzt Azetaldehyd in wässriger Lösung ein größeres Drehungsvermögen als im anhydrischen Zustand, woraus auf die Bildung eines Orthoaldehyds  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$  in dem System mit Wasser geschlossen wurde <sup>2)</sup>.

Andererseits ist im System  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ , in dem die Existenz bestimmt zusammengesetzter Verbindungen nach dem früher Erwähnten wohl ziemlich sicher ist, die magnetische Drehung streng additiv <sup>3)</sup>. Für das System  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$  berechnet sich  $2,78 + 1 = 3,78$ , während die Beobachtung 3,787 ergab. Ein gleiches ist der Fall im System Ameisensäure-Wasser, wo Perkin <sup>4)</sup> auf Grund der Additivität schließt, daß die konstant siedende Mischung von Ameisensäure und Wasser der Zusammensetzung  $4\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  keine chemische Molekülverbindung ist. In bezug auf die Zusammensetzung stimmt dies gewiß, doch ist aus allem früher Gesagten an der Existenz einer Verbindung beider Stoffe nicht zu zweifeln, ebenso wie im früher erwähnten Falle Wasser-Aethylalkohol. Wir sehen daher, daß ebenso wie die Molekularbrechung das magnetische Drehungsvermögen — wie überhaupt alle sog. additiven Eigenschaften — nicht unzweifelhaft die Existenz oder Nichtexistenz von Verbindungen in binären Flüssigkeitsgemischen anzeigt.

## XI. Viskosität und Fluidität.

### 1. Innere Reibung von Flüssigkeiten.

Die Berechnung des Reibungskoeffizienten einer Flüssigkeit, die durch ein Rohr strömt, beruht auf der Voraussetzung, daß sich die

<sup>1)</sup> Trans. Chem. Soc. **51**, 808; 1887 und Journ. Chem. Soc. 1886, 780 und 1887, 808.

<sup>2)</sup> Colles (Trans. Chem. Soc. **89**, 1246; 1900) hat diese Verbindung vor kurzem isoliert.

<sup>3)</sup> Vielleicht ist die Ursache hiervon die Kompensation zweier inverser Einflüsse.

<sup>4)</sup> Trans. Chem. Soc. **49**, 777; 1886.

Teile der Flüssigkeit parallel zur Achse desselben bewegen. Unter der Annahme, daß die Flüssigkeitshaut an der Wand stillsteht und sich die Teile in der Mitte am schnellsten bewegen, kann man zeigen, daß die Beziehung gilt:

$$V = \frac{\pi r^4 P t^3}{8 L \eta} \dots \dots \dots (1)$$

V bedeutet das Volumen der ausströmenden Flüssigkeit, t die Ausflußzeit, P den Druck, unter dem das Ausströmen erfolgt, L die Länge des Rohres und  $\eta$  die Kraft, die nötig ist, um eine Fläche von der Größe 1 über die Längeneinheit an einer benachbarten Fläche vorbeizuführen, die um die Längeneinheit von ihr entfernt ist. Die Größe  $\eta$  ist der Viskositätskoeffizient. Da die genaue Messung der in obiger Formel enthaltenen Größen ziemlich umständlich ist, pflegen wir die Ausflußzeit t eines gegebenen Volumens mit der einer Vergleichsflüssigkeit  $t_0$ , als welche wir meist Wasser bei bestimmter oder der gleichen Vergleichstemperatur wählen, zu vergleichen. Es gilt dann für den Viskositätskoeffizienten  $\eta$  die Beziehung:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{t d}{t_0 d_0} \dots \dots \dots (2)$$

wo  $\eta_0$  die Viskosität der Vergleichsflüssigkeit (Wasser) ist, für die wir entweder dessen sehr genau bekannte Viskosität in absoluten Einheiten oder den Wert 1 einsetzen, was für die Prüfung des Verhaltens der Viskosität binärer Flüssigkeitsgemische ziemlich ohne Belang ist, da wir den Uebergang von der einen zur anderen Ausdrucksart ja nur durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor bewirken, was auf den Typus des Verlaufes der Viskositätskurve ohne Einfluß ist.

d und  $d_0$  sind die Dichten des zu untersuchenden Stoffes und der Vergleichsflüssigkeit.

Ist  $M \cdot V$  das spezifische Molekularvolumen von Flüssigkeiten, d. h. jenes Volumen, das bei verschiedenen Substanzen die gleiche Anzahl von Molekülen enthält, so ist  $(M V)^{2/3}$  eine Fläche, in der die gleiche Anzahl von Molekülen verteilt ist.  $\eta (M V)^{2/3}$  ist dann die Kraft, die notwendig ist, um eine Fläche von der Größe der Molekularfläche

<sup>1)</sup> Von einer gewissen Strömungsgeschwindigkeit an dient der Druck nicht allein zur Ueberwindung der Reibung in dem Rohre, sondern auch zur Erteilung kinetischer Energie. Der hierdurch verursachte Fehler wird vermieden, wenn man in obiger Gleichung das Glied  $\frac{V d}{8 \pi L}$  abzieht (d = Dichte der Flüssigkeit).

mit der Einheit der Geschwindigkeit an einer um die Längeneinheit entfernten Fläche vorbeizuführen, welche Größe als molekulare Viskosität bezeichnet wird.

Der Ausdruck  $\eta MV$  stellt die molekulare Viskositätsarbeit dar, welche nötig ist, eine Oberfläche von der Größe der spezifischen Molekularlänge zu bewegen.

## 2. Additive Beziehungen der inneren Reibung bei Flüssigkeiten.

Für die Viskosität von reinen Flüssigkeiten sind additive Beziehungen nicht zu verkennen, wengleich sie viel weniger scharf hervortreten, als es bei anderen Eigenschaften der Fall ist. Die vornehmlichste Schwierigkeit beruht darin, daß beim Vergleich der Viskositäten von Flüssigkeiten neben den auch hier hervortretenden konstitutionellen Einfüssen die physikalischen Bedingungen einen großen Einfluß ausüben, also in der richtigen Wahl der letzteren. Schon die älteren Versuche über die Viskosität von Flüssigkeiten haben solche additive Beziehungen erkennen lassen, ebenso wie das gleichzeitige Hervortreten erheblicher Abweichungen von denselben<sup>1)</sup>.

In neuerer Zeit haben Thorpe und Rodger<sup>2)</sup> die Viskositätskonstanten und zwar die

1. absolute Viskosität,
2. molekulare Viskosität,
3. molekulare Viskositätsarbeit

in zweierlei Weise verglichen.

a) Beim Siedepunkt der verschiedenen Flüssigkeiten. Diese Autoren haben an etwa siebzig Flüssigkeiten gezeigt, daß im Temperaturintervall von 0° bis zu den jeweiligen Siedepunkten die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur sich am zuverlässigsten durch die von Slotte<sup>3)</sup> aufgestellte Formel

$$\eta = \frac{C}{(A + t)^n} \dots \dots \dots (3)$$

darstellen läßt.

<sup>1)</sup> Graham, Phil. Trans. **151**, 773; 1861. Rellstab, Diss. Bonn 1868. Guerout, C. r. **81**, 1025; **83**, 1291. Pribram und Handl, Wien. Ber. **78**, 113; 1878 — **80**, 17; 1879 — **84**, 717; 1881. Gartenmeister, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 524; 1890.

<sup>2)</sup> Phil. Trans. **185**, 397; 1894.

<sup>3)</sup> Wied. Ann. **20**, 257, 557; 1883.



Für Flüssigkeiten mit geringeren Temperaturkoeffizienten ist die Vereinfachung

$$\eta = \frac{A}{1 + \alpha t + \beta t^2}, \dots \dots \dots (4)$$

die alte Poiseuillesche Formel, erlaubt.

Zeichnet man nun die Viskositätstemperaturkurven verschiedener Substanzen auf, so ist bei den Temperaturen gleicher Neigung der Einfluß der Temperatur für die verschiedenen Substanzen derselbe. Verfasser vergleicht daher die Viskosität

b) bei denjenigen Temperaturen, bei denen die Neigung der Kurven dieselbe ist.

Weniger beim Vergleich der Viskosität bei den Siedepunkten, als in schärferer Weise bei den Temperaturen gleicher Neigung — man erhält den Wert der Neigung aus der Slotteschen Formel nach  $\frac{d\eta}{dt} = \frac{nC}{(A+t)^{n+1}}$  — tritt der additive Charakter der Viskosität hervor. Während die Viskosität selbst additive Beziehungen wohl erkennen läßt, erhält man quantitative Beziehungen erst für die Molekularviskosität und die molekulare Viskositätsarbeit. Hier lassen sich die molekularen Eigenschaften aus den Atomviskositäten ähnlich wie das Molekularvolumen oder die Molekularrefraktion mit größerer oder geringerer Genauigkeit berechnen, wenn wir für bestimmte Bindungsarten bestimmte Inkremente berücksichtigen; so ist z. B.:

Tabelle 26.

Für:	Atomviskosität 10 <sup>4</sup> für eine Neigung		Atomviskositätsarbeit 10 <sup>3</sup> für eine Neigung	
	von 0,0,329	von 0,0,987	von 0,0,329	von 0,0,987
Wasserstoff	44,5	86	— 34	— 64
Kohlenstoff	31,0	60	148	287
Hydroxylsauerstoff	166	320	100	188
Karbonylsauerstoff	198	382	— 19	— 36
Aethersauerstoff	58	112	43	73
Doppelbindung	48	92	— 95	— 179
Isogruppierung	— 21	— 40	— 8	— 15

Berechnet man z. B. die Molekularviskosität, so ergibt sich beim Vergleich mit der Beobachtung:

Tabelle 27.

Stoffe	Molekularviskosität $\eta(MV)^{2/3} \cdot 10^4$	
	berechnet	beobachtet
Pentan	687	689
Hexan	818	809
Azetaldehyd	448	438
Essigsäure	593	604
Aethyläther	635	627

Eine Folge der Additivität ist der Anstieg dieser Viskositätskonstanten in homologen Reihen. So ist:

Tabelle 28.

	Differenz für die $CH_2$ -Gruppe	Differenz für die $CH_2$ -Gruppe in der Reihe der Alkohole, von Wasser angefangen
$\eta \cdot 10^5$	10 bis 20	- 46 bis + 35
$\eta(MV)^{2/3} \cdot 10^4$	120	362 bis 108
$\eta MV \cdot 10^3$	80	155 bis 80

Eine Ausnahme bildet in bezug auf alle drei Viskositätskonstanten die Reihe der Alkohole, wie aus obiger Tabelle zu ersehen ist, und zum Teil auch die der organischen Säuren.

Es handelt sich hier bekanntlich um assoziierte Stoffe, also um Vergrößerung des Molekulargewichtes, woraus sich diese Abweichungen erklären.

Diese Anomalie wird verständlich, wenn man die Beobachtungen von Dunstan<sup>1)</sup> und Thole<sup>2)</sup> ins Auge faßt, nach denen Viskosität und Molekulargewicht in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen. Innerhalb der einzelnen Verbindungsgruppen besteht die Beziehung:

$$\frac{\eta}{MV} \cdot 10^6 = \text{konst.} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo K, je nach der betrachteten Verbindungsgruppe, den Wert von 37,4 (für Chloralkyle) bis 69 (für Bromalkyle) hat. Die innere Reibung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 59; 1904.

<sup>2)</sup> Journ. Chim. Phys. **7**, 205; 1907.

erweist sich also mit einer gewissen Annäherung proportional dem Molekularvolumen, implizite dem Molekulargewicht. Es wird also, je höher das Molekulargewicht ist, desto größer die innere Reibung sein. Wenn wir bei assoziierten Stoffen das aus der Dampfdichte erschlossene Molekulargewicht, das also um Erhebliches zu klein angenommen wird, in obige Beziehung einsetzen, so wird, da  $\eta$  proportional dem wahren Molekulargewicht ansteigt, bei solchen Stoffen die Konstante K obiger Beziehung 5 erheblich größere Werte aufweisen. In der Tat fand Dunstan für dieselbe bei assoziierten Stoffen Werte von 138 bis 5410. Später hat genannter Autor <sup>1)</sup> folgende Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der inneren Reibung aufgestellt:

$$Y = A + B \log X \quad . . . . . (6)$$

wo A und B bestimmte, einer chemischen Familie zukommende Konstanten, Y das Molekulargewicht und X die innere Reibung bedeuten.

Aus diesen Befunden geht nun ohne weiteres in Uebertragung auf binäre Flüssigkeitsgemische, wie Dunstan ausführt, hervor: Tritt in den Mischungen Komplexbildung ein, so ist infolge der damit verbundenen Verminderung der Molekülzahl und Erhöhung des Molekulargewichtes der sich bildenden neuen Molekül-gattungen zu erwarten, daß die innere Reibung größer sein wird, als im Falle des Nicht-eintretens solcher Komplexbildung. Andernfalls wird bei Zerfall assoziierter Komponenten in den binären Flüssigkeitsgemischen die innere Reibung kleinere Werte aufweisen müssen, als gegenüber dem Falle, wenn keine Vermehrung der Molekülzahl und damit Verminderung des Molekulargewichtes einzelner Molekülarten einträte. Es werden also im ersten Falle positive, im zweiten Falle negative Abweichungen von dem Verhalten auftreten, das normalem Verhalten der Komponenten entspricht.

### 3. Innere Reibung binärer Flüssigkeitsgemische.

Es erhebt sich nun die Frage, wie verläuft die Kurve der inneren Reibung im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten und durch welche Funktion ist in einem solchen Falle die innere Reibung mit der Konzentration verknüpft?

Die einfachste und allgemein am häufigsten geübte Annahme war, die Koeffizienten  $\eta$  der inneren Reibung als solche additiv anzusetzen und die verschiedenen Typen der isothermen Reibungskurven

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 370.

zu deuten. Zur Uebersicht lasse ich die an einigen in dieser Hinsicht untersuchten Systemen gewonnenen Resultate folgen. Es wird unterschieden werden zwischen innerhalb der Versuchsfehler additiven, positiven und negativen Kurven, ohne in beiden letzteren Fällen auf das Auftreten von Maxima und Minima besonderes Gewicht zu legen, da nach dem auf S. 12 Gesagten solchen ausgezeichneten Punkten als bedingt durch das Verhältnis der Eigenschaftswerte der Komponenten nur sekundäre Bedeutung zuzumessen sein wird.

Auf einen besonderen Typus, bei dem die Reibungskurven aus zwei gesonderten Aesten zusammengesetzt sind, wie er von N. Kurnakow aufgefunden wurde, kommen wir später im besonderen zurück.

Additive Kurven der inneren Reibung innerhalb der Versuchsfehler wurden gefunden bei folgenden Systemen:

Benzol-Toluol <sup>1)</sup>	
Toluol-Schwefelkohlenstoff <sup>1)</sup>	
Benzol-Schwefelkohlenstoff <sup>1)</sup>	} leicht positive Abweichung <sup>1)</sup>
Benzol-Chloroform <sup>1)</sup>	
p-Xylol-m-Xylol <sup>2)</sup> bei 12°	} (bei 64° sind die Kurven negativ)
p-Xylol-o-Xylol <sup>2)</sup> bei 12°	
Propylazetat-Amylformiat <sup>2)</sup> bei 12° und 64°	
Chlorbenzol-Brombenzol <sup>2)</sup> bei 12° und 64°	
Essigsäure-Ameisensäure <sup>2)</sup> bei 12° und 64°	
Trichloräthylen-Pentachloräthan <sup>3)</sup> bei 25°	

Negative Kurven der inneren Reibung eventuell unter gleichzeitigem Auftreten eines Minimums wurden gefunden bei den Systemen:

Benzol-Aethylenchlorid <sup>6)</sup> im Temperaturintervall 0—50°	Nitrobenzol-Aethyljodid <sup>4)</sup>
„ -Aether <sup>4)</sup>	Schwefelkohlenstoff-Jodmethyl <sup>5)</sup>
„ -Tetrachlorkohlenstoff <sup>4)</sup> , <sup>5)</sup>	Azeton-Schwefelkohlenstoff <sup>6)</sup> (im Temperaturintervall —13 bis 35°)
„ -Aethylazetat <sup>4)</sup> , <sup>7)</sup>	„ -Aethyläther <sup>6)</sup> (im Temperaturintervall 0° bis 14°; bei 32° nahe additiv)
Toluol-Aethylazetat <sup>4)</sup>	
„ -Aethylbenzoat <sup>4)</sup>	
Nitrobenzol-Chloroform <sup>4)</sup>	

<sup>1)</sup> Linnebarger, Sill. Amer. Journ. (4) 2, 331—340. Cf. Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 137; 1897.

<sup>2)</sup> R. Kremann, F. Gugl und R. Meingast, Monatsb. f. Chem. 35, 1365; 1914 (Molprozent).

<sup>3)</sup> Herz, Zeitschr. f. Elektr. 19, 589; 1913 (Gewichtsprozent).

<sup>4)</sup> Linnebarger, Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 137; 1897. Sill. Amer. Journ. (4) 2, 331—340.

<sup>5)</sup> Thorpe und Rodger, Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 378; 1897.

<sup>6)</sup> Faust, Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 97 ff.; 1912.

<sup>7)</sup> Dunstan, ibid. 49, 590 ff.; 1904.

Pyridin-Anilin <sup>1)</sup> (im Temperaturintervall von 0° bis 100°; bei 100° nahe additiv)	Aethylazetat-Isoamyläther <sup>4)</sup>
Azeton-Essigsäure <sup>1)</sup> (bei 0° und 42°)	„ -Amylazetat <sup>4)</sup>
„ -Anilin <sup>1)</sup> (bei 18° und 41°)	o-Xylol-m-Xylol <sup>4)</sup> (bei 64° und 12°)
Aethylalkohol-Schwefelkohlenstoff <sup>2)</sup>	Dimethylanilin-m-Xylol <sup>4)</sup>
„ -Merkaptan <sup>2)</sup>	Nitrobenzol Anilin <sup>5)</sup>
„ -Azeton <sup>2)</sup>	„ -o-Toluidin <sup>4)</sup>
„ -Benzol <sup>2)</sup> (Minimum)	„ -Monomethylanilin <sup>4)</sup>
„ -Benzaldehyd <sup>2)</sup> (Minimum)	„ -Dimethylanilin <sup>4)</sup>
Benzol-Propylalkohol <sup>3)</sup>	„ -Diäthylanilin <sup>4)</sup>
„ -Essigsäure <sup>3)</sup>	„ -Monoäthylanilin <sup>4)</sup>
Wasser-Milchsäure <sup>3)</sup>	Anilin-Propylalkohol <sup>4)</sup>
„ -Glykol <sup>3)</sup>	Essigsäure-Isobuttersäure <sup>4)</sup>
Aethylazetat-Methylazetat <sup>4)</sup>	Benzol-m-Kresol <sup>4)</sup>
„ -Aethyltrichlorazetat <sup>4)</sup>	Toluol-m-Kresol <sup>4)</sup>
„ -Aethylbenzoat <sup>4)</sup>	Formaldehyd-Wasser <sup>6)</sup>
„ -Aethylsuccinat <sup>4)</sup>	„ -Methylalkohol <sup>6)</sup>
	„ -Aethylalkohol <sup>6)</sup>

Positive Kurven der inneren Reibung eventuell bei gleichzeitigem Auftreten eines Maximums wurden gefunden bei den Systemen:

Aether-Chloroform <sup>7)</sup>	Essigsäureanhydrid-Wasser <sup>8), 9)</sup>
Azeton-Chloroform <sup>8), 12)</sup> (im Intervall 0—50° mit steig. Temp. werden die posit. Abweichungen kleiner)	Essigsäure-Anilin <sup>8)</sup> (im Intervall 0—50° mit steig. Temp. werden die posit. Abweichungen kleiner)
Pyridin-Essigsäure <sup>8), 12)</sup>	Wasser-Aethylalkohol <sup>9)</sup>
„ -Buttersäure <sup>12)</sup>	„ -Methylalkohol <sup>9)</sup>
„ -Wasser <sup>8)</sup> (im Intervall 0—50° mit steig. Temp. werden die posit. Abweichungen kleiner)	„ -Propylalkohol <sup>10)</sup>
	Wasser-Allylalkohol <sup>10)</sup>
	Anilin-Phenol <sup>11)</sup>

<sup>1)</sup> Faust, Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 97 ff.; 1912.

<sup>2)</sup> Dunstan, *ibid.* **49**, 590 ff.; 1904.

<sup>3)</sup> Dunstan, *ibid.* **51**, 734; 1905.

<sup>4)</sup> R. Kremann, F. Gugl und Meingast, Monatsh. f. Chem. **35**, 1965; 1914.

<sup>5)</sup> R. Kremann und Ehrlich, Monatsh. f. Chem. **28**, 931; 1907.

<sup>6)</sup> Salomon English und W. E. St. Turner, Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 1656—1659; 1914.

<sup>7)</sup> Thorpe und Rodger, Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 378.

<sup>8)</sup> Faust, *ibid.* **79**, 97 ff.; 1912.

<sup>9)</sup> Dunstan, *ibid.* **49**, 590; 1904.

<sup>10)</sup> Dunstan, *ibid.* **51**, 734; 1905.

<sup>11)</sup> Kremann und Ehrlich, Monatsh. **28**, 831; 1907 (Molprozent).

<sup>12)</sup> Tsakalatos, Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 234, 242; 1908.

Anilin-m-Kresol <sup>1), 2)</sup>	Tetrachloräthan-Tetrachlorkohlenstoff <sup>5)</sup>
m-Kresol-o-Toluidin <sup>2), 4)</sup> (12° und 64°)	Chloral-Wasser <sup>6)</sup> (Maximum)
p-Toluidin-Phenol <sup>3)</sup>	„ -Aethylalkohol <sup>6)</sup> (Maximum)
„ - $\alpha$ -Naphtol <sup>3)</sup>	Formaldehyd-Propylalkohol <sup>7)</sup>
$\alpha$ -Naphtylamin-Phenol <sup>3)</sup>	„ -Isobutyl <sup>7)</sup>
Tetrachloräthylen-Tetrachlorkohlenstoff <sup>5)</sup> (25° Maximum)	„ -Isoamylalkohol <sup>7)</sup>

Etwas Unsystematisches liegt insofern in obiger Aufzählung, als einzelne Autoren bei Betrachtung der  $\eta$ -Kurven die Konzentration in Gewichtsbrüchen, andere in Molbrüchen angegeben haben. Für unsere weiteren Diskussionen wird jedoch dieser Unterschied im besonderen Falle nur wenig ins Gewicht fallen.

#### 4. Chemische Deutung der isothermen Reibungskurven.

Betrachten wir das oben zusammengestellte Versuchsmaterial, so sehen wir, daß der häufigst vertretene Typus der mehr oder minder negative Verlauf der Reibungskurve ist. Wir finden hier im Sinne obiger Darlegungen einmal alle diejenigen Systeme, in denen Zerfall assoziierter Komplexe zu erwarten ist, und es ist nicht zu verkennen, daß in solchen Fällen die negativen Abweichungen besonders groß sind. Andererseits finden wir aber auch der Größenordnung nach kleinere negative Abweichungen bei solchen Systemen, bei denen nach dem früher Gesagten mit erheblicher Annäherung normales Verhalten normaler Komponenten vorausgesetzt werden konnte. Ich greife vor allem die Systeme:

Benzol-Aethylenchlorid,  
m-Xylol-o-Xylol,  
Dimethylanilin-m-Xylol,  
Aethylazetat-Methylazetat

<sup>1)</sup> Kremann und Ehrlich, Monatsh. **28**, 831; 1907 (Molprozent).

<sup>2)</sup> Tsakalatos, Bull. Soc. Chim. (4) **3**, 234, 242; 1908.

<sup>3)</sup> Beck, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 425 (Molprozent).

<sup>4)</sup> Kremann, Gugl und Meingast, Monatsh. f. Chem. **25**, 1365 (Molprozent).

<sup>5)</sup> Herz, Zeitschr. f. Elektr. **19**, 589; 1913 (Gewichtsprozent).

<sup>6)</sup> Kurnakow und Efremow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 329—348. (Das Maximum in der Reibungslinie entspricht hier ziemlich nahe der Zusammensetzung der demselben entsprechenden Verbindung.)

<sup>7)</sup> Salomon English und W. E. H. Turner, Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 1656—1659; 1914.

heraus. Andererseits zeigen viele sich normal verhaltende Systeme, wie:

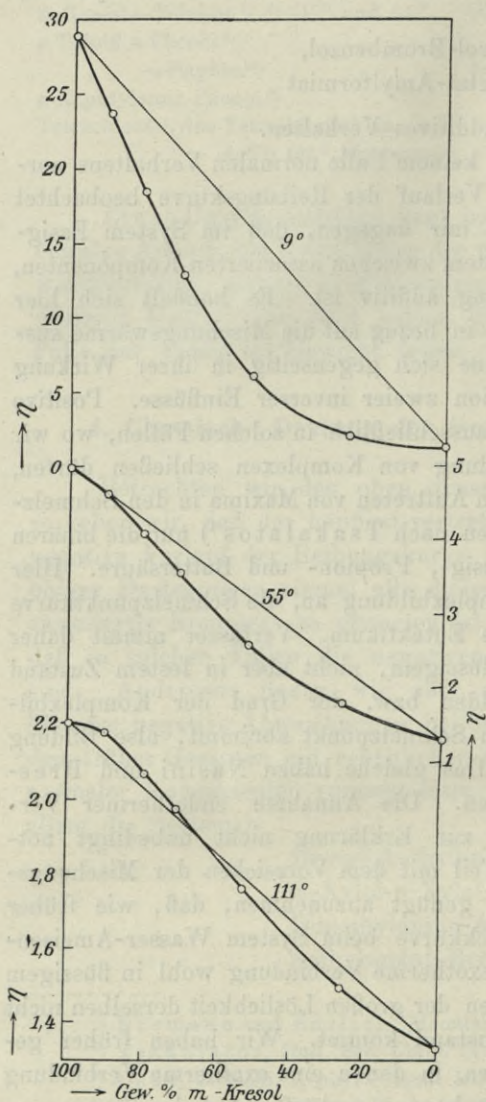
Chlorbenzol-Brombenzol,  
Propylazetat-Amylformiat

innerhalb der Versuchsfehler additives Verhalten.

Zu bemerken ist, daß in keinem Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten positiver Verlauf der Reibungskurve beobachtet wurde. Interessant scheint es mir dagegen, daß im System Essigsäure-Ameisensäure, einem System zwischen assoziierten Komponenten, die Kurve der inneren Reibung additiv ist. Es handelt sich hier jedenfalls, wie schon auf S. 50 in bezug auf die Mischungswärme auseinandergesetzt wurde, um eine sich gegenseitig in ihrer Wirkung gerade aufhebende Kompensation zweier inverser Einflüsse. Positive Abweichungen beobachten wir ausschließlich in solchen Fällen, wo wir aus anderen Gründen auf Bildung von Komplexen schließen dürfen, vor allem aus dem gleichzeitigen Auftreten von Maxima in den Schmelzkurven. Eine Ausnahme machen nach Tsakalatos<sup>1)</sup> nur die binären Gemische von Wasser mit Essig-, Propion- und Buttersäure. Hier zeigt die Viskositätskurve Komplexbildung an, die Schmelzpunktkurve liefert aber nur ein einfaches Eutektikum. Verfasser nimmt daher an, daß diese Stoffe nur in flüssigem, nicht aber in festem Zustand Verbindungen miteinander bilden bzw. der Grad der Komplexbildung mit Annäherung an den Schmelzpunkt abnimmt, also Bildung endothermer Verbindungen. Das gleiche haben Nasini und Bresciani beim Anethol gefunden. Die Annahme endothermer Verbindungen scheint nun aber zur Erklärung nicht unbedingt notwendig und steht auch zum Teil mit dem Vorzeichen der Mischungswärmen in Widerspruch. Es genügt anzunehmen, daß, wie früher mit Bezug auf die Dampfdruckkurve beim System Wasser-Ameisensäure ausgeführt wurde, eine exotherme Verbindung wohl in flüssigem Zustand vorliegt, es aber wegen der großen Löslichkeit derselben nicht zur Abscheidung in festem Zustand kommt. Wir haben früher gesehen, daß in binären Systemen, in denen eine exotherme Verbindung vorliegt, die Dampfdruckkurve konvex verläuft. Auf den Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und Reibungskurve hat bereits Tsakalatos, der positiven Verlauf der Reibungskurve als primäres Kriterium für die Existenz einer Verbindung ansieht, hingewiesen, indem er sekundär schließt, daß man aus dem symbathen, negativen Verlauf

<sup>1)</sup> Journ. de Chim. phys. 11, 798; 1913.

Fig. 62.



der Dampfdruckkurve auf Existenz von Komplexen schließen dürfe. (Die diesbezüglichen scheinbaren Ausnahmen haben wir bereits früher besprochen.) Andererseits hat Faust<sup>1)</sup> auf den Zusammenhang zwischen Dampfdruck- und Reibungskurve verwiesen und die Regel bestätigt, daß positive Reibungskurven solchen Gemischen zukommen, deren Dampfdrucke kleiner sind, als der Mischungsregel entspricht. Eine Abweichung von der Faustschen Regel bildet nur das System Pyridin-Wasser, das ein Dampfdruckmaximum aufweist. Nach dem auf S. 199 Ausgeführten unterliegt es keinem Zweifel<sup>2)</sup>, daß hier eine Verbindung vorliegt. Die auffallende Erscheinung, daß trotzdem die Dampfdruckkurve positiv verläuft, erklärt sich leicht dadurch, daß wir es dabei mit einem System zweier assoziierter Komponenten zu tun haben. Den Verlauf einer solchen Kurve bestimmen im Falle des Auftretens einer Verbindung zwei inverse Einflüsse: Zerfall der assoziierten

Komponenten einerseits, Komplexbildung andererseits. Bei den verschiedenen Eigenschaftskurven kann nun einmal der eine, das andere Mal der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 79, 97 ff.; 1912.

<sup>2)</sup> Kohnstamm, Ber. 16, 2976; 1883 und Drude, Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 266; 1897.



andere Einfluß superponieren, so daß die eine Eigenschaftskurve den für Zerfall von Komplexen typischen Verlauf zeigt (in diesem Fall die Dampfdruckkurve), die Kurve einer anderen Eigenschaft aber (in diesem Fall die Reibungskurve) den für Bildung von Komplexen typischen Verlauf aufweist. Es ist aber auch der umgekehrte Fall denkbar, daß bei Auftreten von Komplexbildung die Kurve der inneren Reibung negativen Verlauf zeigt, und es ist mir und meinen Mitarbeitern gelungen, einen solchen Fall beim System Dimethylanilin-m-Kresol aufzufinden<sup>1)</sup>. Hier sprechen alle Anzeichen für die Existenz einer Verbindung in dem flüssigen Gemisch. Die eine Komponente m-Kresol ist assoziiert, und der in der Mischung neben der Bildung einer Verbindung erfolgende Zerfall der assoziierten Moleküle einer Komponente superponiert bei der Kurve der inneren Reibung bei gewöhnlicher Temperatur, so daß sie z. B. bei 9° negativen Verlauf der Richtung zeigt. Wie wir bereits gesehen haben, ändert sich mit der Temperatur oft das gegenseitige Verhältnis inverser Einflüsse auf eine Eigenschaft, und so ist es nicht verwunderlich, wenn wir bei höheren Temperaturen in besagtem System Dimethylanilin-m-Kresol finden, daß der der Bildung einer Verbindung entsprechende positive Typus wenigstens auf der kresolreichen Seite zum Ausdruck kommt. Nebenstehende Fig. 62 zeigt ganz deutlich den Uebergang vom negativen Verlauf bei 9° über den einen Inflexionspunkt zeigenden Verlauf der Reibungskurve bei einer Temperatur von 55° zum deutlich positiv-negativen Verlauf bei 111°. Fassen wir das bisher Gesagte zusammen, so dürfen wir sagen, daß die Reibungskurven bei normalem Verhalten wohl additiv sein, andererseits aber auch nicht unerhebliche Abweichungen in negativem Sinne aufweisen können. Dieser verschiedene Typus kann auch bei ein und demselben System je nach der Wahl der Temperaturbedingungen auftreten. So haben wir beobachtet, daß z. B., bezogen auf Molbrüche, die inneren Reibungskurven bei 12° additiv sind bei den als annähernd normal sich verhaltenden Systemen

und

p-Xylol-m-Xylol
p-Xylol-o-Xylol,

während sie bei 64° negativ sind. Am Beispiel Ameisensäure-Essigsäure haben wir gesehen, daß auch infolge Kompensation inverser Einflüsse additiver Verlauf der Reibungskurve zu beobachten ist, bei einem System also, wo schon auf Grund des Charakters der

<sup>1)</sup> R. Kremann und Schniderschitsch, Monatsh. f. Chem. **37**, 1; 1916.

reinen Komponenten als solcher durchaus nicht auf normales Verhalten normaler Komponenten geschlossen werden darf.

So könnten wir schließen, daß negativer Verlauf der Kurven der inneren Reibung bei normalem Verhalten normaler Komponenten das Typische ist, indem gewissermaßen eine gegenseitige Verminderung der inneren Reibung bei Anwesenheit zweier verschiedener Molekulgattungen eintritt. Dolezalek und Schulze haben bereits darauf hingewiesen, daß die innere Reibung eine gegenseitige Eigenschaft sei (siehe weiter unten). Jedenfalls ist diese gegenseitige Beeinflussung der inneren Reibung in Flüssigkeitsgemischen zurückzuführen auf die gegenseitige Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten. Daß zwischen diesen und der inneren Reibung ein Zusammenhang besteht, hat Batschinski<sup>1)</sup> gezeigt. Zwischen der Viskosität  $\eta$  und dem spezifischen Volumen  $v$  gilt nach Verfasser die Beziehung

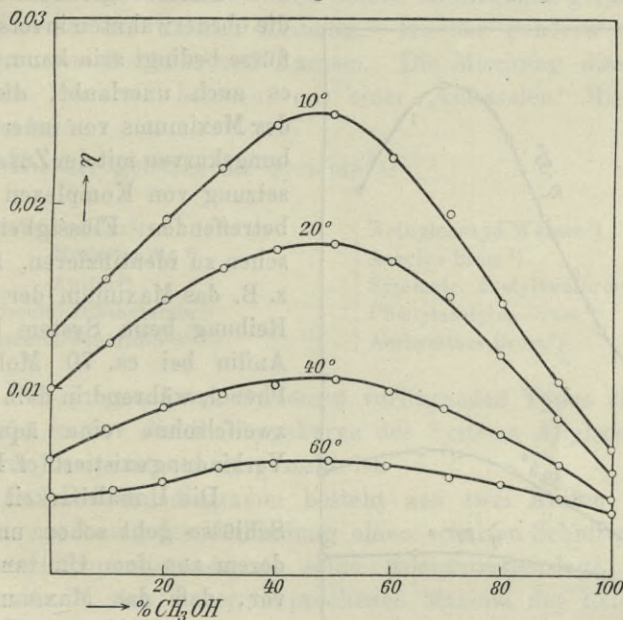
$$\eta = \frac{c}{v - \omega},$$

wo  $c$  und  $\omega$  für die gegebene Flüssigkeit charakteristische Konstanten sind.  $\omega$  beträgt ungefähr 0,307 des kritischen Volumens, ist also nahe gleich  $b$  der van der Waalsschen Gleichung, während  $c$  aller Wahrscheinlichkeit nach der Quadratwurzel aus der spezifischen Molekularattraktion  $a$  proportional ist. Es wird also auf diese gegenseitige Beeinflussung Rücksicht zu nehmen sein. In verschiedenen Fällen kann dieselbe eine verschiedene sein, so daß sie einmal kaum ins Gewicht fällt und innerhalb der experimentellen Fehler additiver Verlauf der Reibungskurve beobachtet wird, das andere Mal negativer Verlauf auftreten kann. Andererseits ist es auch nicht undenkbar, daß die innere Reibung auf Komplexbildung in so kleinem Betrag, daß sie mit Hilfe anderer Methoden kaum erschlossen werden kann, in einzelnen Fällen so erheblich anspricht, daß positive Abweichungen hervorgerufen werden, die mit den normalen negativen Abweichungen bei bestimmten Temperaturen zu einer additiven Kompensationskurve führen. Gleichwohl könnte natürlich in anderen Fällen trotzdem die Reibungskurve negativ bleiben, wie es z. B. der Fall ist bei einzelnen Systemen zweier Ester, für die wir aus der negativen Abweichung der Wärmetönung auf geringe Komplexbildung geschlossen hatten. Daß erheblich starke negative Abweichungen von dem leicht negativen Verlauf, der auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten vorliegen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 84, 643 ff.; 1913.

kann, auf Dissoziation komplexer Moleküle in der Mischung hindeuten, ist aus dem Obenerwähnten klar. Andererseits werden wir aus stark positiven Abweichungen auf Bildung von Verbindungen schließen dürfen, während nach Früherem umgekehrt aus dem Fehlen solcher durchaus noch nicht die Nichtexistenz binärer Komplexe (Verbindungen) anzunehmen ist. Liegen bei einem System zwei inverse Einflüsse vor, so ist es klar, daß je nach der Wahl der Temperaturbedingungen dieser oder jener Typus der Reibungskurve vorherrschen kann. Keines-

Fig. 63.



falls aber scheint es erlaubt, aus der Lage maximaler Diskontinuitäts-  
punkte in den Viskositätskurven Formeln für Verbindungen abzuleiten,  
ein Verfahren, das bereits S. 57 ff. gebrandmarkt wurde.

So sind für das System  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  nach Varenne und  
Godefroy<sup>1)</sup> Hydrate mit 1, 2, 3, 5, 8 resp. 20 Mol Wasser er-  
schlossen worden, dagegen nach Dunstan<sup>2)</sup> nur die Di- und Tri-  
hydrate. In ähnlicher Weise sind vier Hydrate von Azeton<sup>3)</sup> und

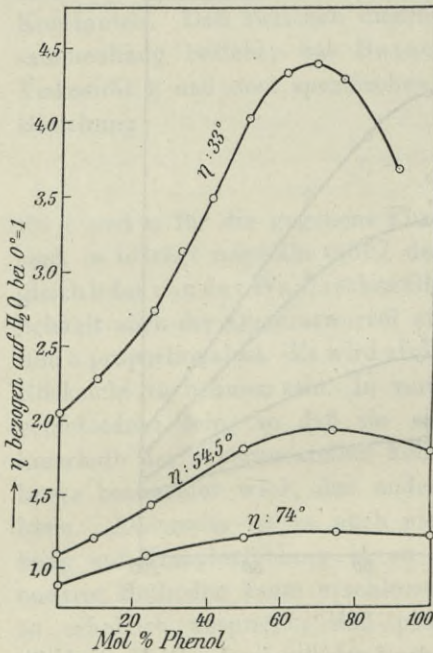
<sup>1)</sup> C. r. 138, 990; 1904.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 49, 595; 1903.

<sup>3)</sup> Varenne und Godefroy, C. r. 138, 992; 1904.

sieben von Aethylalkohol auf Grund der gleichen Beweisführung behauptet worden<sup>1)</sup>. Daß diese Diskontinuitätspunkte in den genannten Viskositätskurven rein imaginär und durch experimentelle Irrtümer veranlaßt sind, geht klar aus einer Betrachtung der Getmannschen Viskositätskurven des Systems Methylalkohol-Wasser bei verschiedenen Temperaturen hervor, die in Fig. 63 dargestellt sind. Washburn hat bereits darauf hingewiesen, daß die Reibungskurven bei allen Temperaturen stetigen positiven, durch ein Maximum gehenden Verlauf zeigen. Da

Fig. 64.



das Auftreten und die Lage solcher Maxima gleichfalls durch die obenerwähnten inversen Einflüsse bedingt sein kann, scheint es auch unerlaubt, die Lage des Maximums von inneren Reibungskurven mit der Zusammensetzung von Komplexen in den betreffenden Flüssigkeitsgemischen zu identifizieren. So liegt z. B. das Maximum der inneren Reibung beim System Phenol-Anilin bei ca. 70 Molprozent Phenol, während in dem System zweifelsohne eine äquimolare Verbindung existiert (cf. Fig. 64).

Die Unhaltbarkeit solcher Schlüsse geht schon unter anderem aus dem Umstande hervor, daß das Maximum sich unter dem Einfluß der Temperatur verschiebt, und zwar oft nach der Seite der viskoserer

Flüssigkeit<sup>2)</sup>, bei den Azeton-Chloroformgemischen z. B. nach der Seite des Chloroforms. Es ist möglich, daß das Maximum der inneren Reibung mit der Zusammensetzung der allfälligen Verbindung zusammenfällt, aber keine Notwendigkeit. Es wird das nur dann der Fall

<sup>1)</sup> Varenne und Godefroy, C. r. **137**, 1993; 1903 und Dunstan, Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 595; 1903. Ferner Gaillard, Journ. Chim. pharm. **6**, 26, 481; 1907.

<sup>2)</sup> Ein Minimum scheint sich in der Regel nach der Seite des Stoffes mit kleiner Viskosität zu verschieben.

sein, wenn die Verbindung mit solch erheblichen Konzentrationsbeträgen in den Mischungen vorhanden ist, daß der ihr infolge Vergrößerung der Moleküle zukommende erheblich größere Wert der inneren Reibung bedingungslos superponiert. Es wird dies der Fall sein, wenn in der flüssigen Mischung, die der Zusammensetzung der Verbindung entspricht, die Konzentration der Dissoziationsprodukte der Verbindung relativ klein ist gegenüber der der Verbindung, vielleicht praktisch Null, umgekehrt also, wie in den meisten bisher diskutierten Fällen. In solchen Fällen beobachtet man einen ganz besonderen, von Kurnakow und seinen Mitarbeitern gefundenen Typus der Kurven der inneren Reibung. Hierher gehören vor allen die Systeme aus Senfölen und Aminen. Die Mischung dieser Stoffe ist, wie die Verfasser betonen, mit einer „kolossalen“ Mischungswärme verbunden.

Hierher gehören die Systeme <sup>1)</sup>:

Allylsenfö-Pyridin <sup>2)</sup>	Aethylenoxyd-Wasser <sup>3)</sup>
„ -Methylanilin <sup>3)</sup>	Amylen-Brom <sup>3)</sup>
„ -Anilin <sup>6)</sup>	Symmetr. Azetylendibromid-Brom <sup>3)</sup>
Phenylsenfö-Diäthylamin <sup>3)</sup>	Phenylazetylen-Brom <sup>4)</sup>
Aethylsenfö-Piperidin <sup>3)</sup>	Aethyläther-Brom <sup>5)</sup>

Den in genannten Systemen vorliegenden Typus charakterisiert Fig. 65, in der die Reibungskurve des Systems Allylsenfö-Piperidin bei drei Temperaturen dargestellt ist.

Das Reibungsdiagramm besteht aus zwei Aesten, die bei der Zusammensetzung der Verbindung einen scharfen Schnittpunkt zeigen, der bei Temperaturänderung seine Konzentrationslage beibehält im Gegensatz zu den bisher besprochenen Maxima der Reibungskurven. Kurnakow unterscheidet erstere als irrationale, letztere als rationale Maxima. Während bei ersteren im Maximum die Kurve der inneren Reibung nur eine Tangente hat, die der Konzentrationsachse parallel ist, gehen im letzteren Falle durch den maximalen Punkt zwei Tangenten, die sich unter einem bestimmten Winkel schneiden. Ich möchte

<sup>1)</sup> Die Konzentration ist in Molprozent angegeben.

<sup>2)</sup> Kurnakow, Journ. d. russ. chem. Ges. **42**, 1934; 1910.

<sup>3)</sup> N. Kurnakow und S. Zemčuzny, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 481.

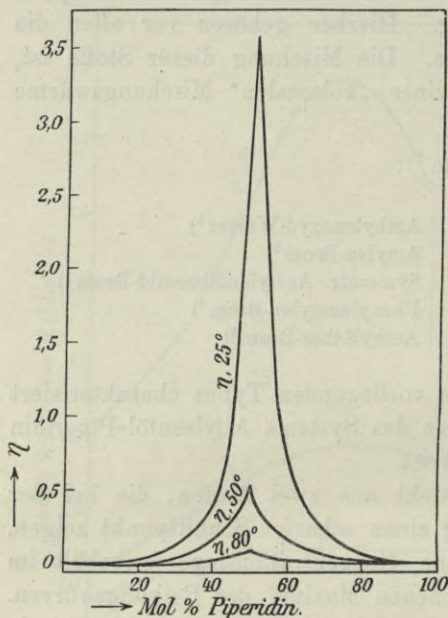
<sup>4)</sup> N. Kurnakow und M. Holzmann, Journ. d. russ. chem. Ges. **43**, 1505; 1913.

<sup>5)</sup> N. Kurnakow und P. Anisimow, *ibid.* **44**, 1005; 1912.

<sup>6)</sup> N. Kurnakow und J. Krojat, Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 401—413.

keine grundsätzliche Unterscheidung in beiden Fällen annehmen und in letzterwähntem Typus vielmehr einen Grenzfall sehen, bei dem die Dissoziation der flüssigen Verbindung nur unmeßbar klein ist gegenüber den ersterwähnten Fällen, wo infolge der Dissoziation der Verbindung und des Ueberschusses der Dissoziationsprodukte eine Abflachung eintritt, ähnlich wie es der Fall ist beim Schmelzpunktmaximum einer homogen unter Dissoziation schmelzenden Verbindung, wo mit steigender Dissoziation das Maximum sich immer mehr abflacht und im

Fig. 65.



Falle praktisch undissoziierten Schmelzens der Verbindung scheinbar ein scharfer Schnitt zweier Kurven resultiert, wie es z. B. der Fall ist bei der Verbindung JCl.

So ergeben sich Uebergänge zwischen beiden Typen, indem z. B. die Reibungskurve von  $H_2SO_4-H_2O$  bei der Zusammensetzung des Hydrates  $H_2SO_4 \cdot H_2O$  bei  $0^\circ$  nahezu einen scharfen Schnitt zweier Aeste zeigt, während mit steigender Temperatur das Maximum sich immer mehr infolge der steigenden Dissoziation des Hydrates mit steigender Temperatur abflacht. Man hat übrigens öfter die Abflachung des Maximums der Reibungskurve mit steigender Temperatur

(cf. Fig. 63 und 64) auf den mit steigender Temperatur immer stärker hervortretenden Zerfall der Verbindung zurückgeführt und den Schluß gezogen, daß bei Temperaturen, bei denen schließlich additives Verhalten zu beobachten ist, der Zerfall der Verbindung ein praktisch vollständiger ist.

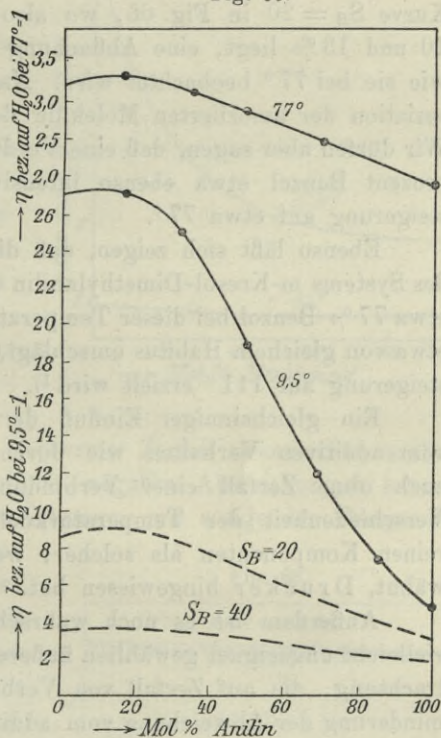
Im besonderen hat z. B. Beck <sup>1)</sup> für die äquimolaren Mischungen der Systeme:

- p-Toluidin-Phenol,
- p-Toluidin- $\alpha$ -Naphtol,
- $\alpha$ -Naphtylamin-Phenol

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 425.

gezeigt, daß die bei tiefer Temperatur vom additiven Verhalten beobachtete Abweichung mit steigender Temperatur immer kleiner wird, die innere Reibung dem additiven Verhalten sich nähert, und dies auf Zerfall der Verbindung zurückgeführt. In gleichem Sinne haben auch Verfasser und R. Ehrlich die Abflachung der Maxima der Reibungskurve in den von ihnen untersuchten Systemen gedeutet. Es kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß der Zerfall einer Verbindung sich in diesem oben beschriebenen Sinne mit dem Verlauf der Reibungskurve ändert. Dafür spricht vor allem der Umstand, daß eine Abflachung des Maximums der Reibungskurve auch bei isothermer Betrachtung eintritt, wenn wir die Dissoziation der Verbindung durch Zugabe eines dritten inerten Stoffes steigern<sup>1)</sup>. Fig. 66 zeigt in den voll ausgezeichneten Linien die Reibungskurven des binären Systems m-Kresol-Anilin bei 9,5° und 77°. Auch hier erfolgt also mit steigender Temperatur eine Abflachung des Maximums. Die gestrichelten Kurven  $S_B = 20$  und  $S_B = 40$  entsprechen einem Schnitt durch die ternäre Reibungsfläche des Systems m-Kresol-o-Toluidin-Benzol bei einem konstanten Gehalt von 20 bzw. 40 Molprozent Benzol.

Fig. 66.



Man sieht, daß die Abflachung des Maximums infolge isothermen Zerfalles der Verbindung m-Kresol-Anilin durch isotherme Verdünnung des Systems mit Benzol eine ganz ähnliche ist, wie die durch Temperatursteigerung hervorgerufene. Es ist anderseits interessant, wie empfindlich die Reibungskurve auf die steigende Dissoziation anspricht. Beim Schmelzpunkt der Verbindung bei  $-14^\circ$  beträgt der Dissoziationsgrad der Verbindung,

<sup>1)</sup> R. Kremann und V. Borjanovics, Monatsh. f. Chem. **37**, 59; 1916.

also entsprechend einer äquimolaren Mischung, rund 10 %. Nimmt man für 9,5° denselben Dissoziationsgrad an, so läßt sich berechnen, daß in Mischungen von 50 % äquimolarer Mischung und 50 % Benzol der Dissoziationsgrad 13,5 %, in Mischungen von 25 Molprozent äquimolarer Mischung und 75 Molprozent Benzol 18 % beträgt. Die Dissoziation der Verbindung nimmt also mit steigendem Benzolgehalt zuerst relativ langsam ab. Erst in einer Mischung der Zusammensetzung 0,11 Verbindung, 99,89 Benzol würde der Dissoziationsgrad rund 90 % betragen. Gleichwohl beobachtet man in Mischungen mit bloß 20 % Benzol, Kurve  $S_B = 20$  in Fig. 66, wo also der Dissoziationsgrad zwischen 10 und 13 % liegt, eine Abflachung angenähert derselben Intensität, wie sie bei 77° beobachtet wird. Natürlich spielt auch hier die Dissoziation der assoziierten Moleküle der Komponenten mit eine Rolle. Wir dürfen aber sagen, daß eine Verdünnung des Systems mit 20 Molprozent Benzol etwa ebenso intensiv wirkt, wie eine Temperatursteigerung auf etwa 77°.

Ebenso läßt sich zeigen, daß die bei 9° negative Reibungskurve des Systems m-Kresol-Dimethylanilin durch isotherme Verdünnung mit etwa 77 % Benzol bei dieser Temperatur in eine positiv-negative Kurve etwa von gleichem Habitus umschlägt, wie sie infolge von Temperatursteigerung auf 111° erzielt wird<sup>1)</sup>.

Ein gleichsinniger Einfluß der Aenderung der Abweichungen vom additiven Verhalten wie durch Temperatursteigerung ist aber auch ohne Zerfall einer Verbindung denkbar, infolge erheblicher Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Eigenschaften der reinen Komponenten als solcher, worauf, wie bereits auf S. 12 erwähnt, Drucker hingewiesen hat.

Außerdem ist es noch wahrscheinlich, daß die Aenderung der vielleicht ungeeignet gewählten äußeren Bedingungen, — isotherme Betrachtung, die auf Zerfall von Verbindungen zurückzuführende Verminderung der Abweichung vom additiven Verhalten teils gleichsinnig, teils ungleichsinnig beeinflussen.

So beobachtet man eine starke Verminderung der Abweichungen vom additiven Verhalten bei den von Kurnakow untersuchten Systemen mit steigender Temperatur bereits in so kleinen Temperaturintervallen (cf. Fig. 65), in denen bei so stabilen Verbindungen eine derartig erhebliche Abnahme der Konzentration der Verbindung nicht anzu-

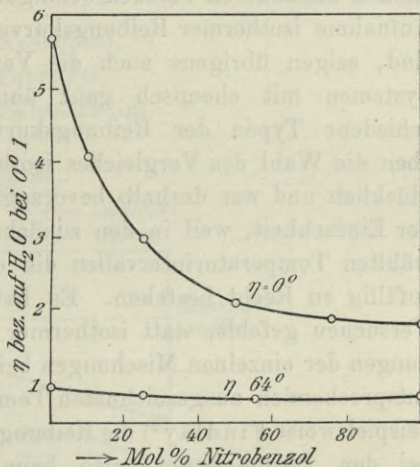
---

<sup>1)</sup> R. Kremann und N. Schniderschitsch, *Monatsh. f. Chem.* **37**, 1; 1916.



nehmen ist, daß diese allein die Abnahme der maximalen Abweichung vom additiven Verhalten verursachen könnte. Andererseits zeigt der Fall m-Kresol-Dimethylanilin, daß gerade die positive Abweichung vom additiven Verhalten innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles mit steigender Temperatur größer wird. Der Schluß auf Erhöhung der Konzentration der Verbindung mit steigender Temperatur ist gewiß unzutreffend, da er die Annahme einer endothermen Verbindung voraussetzen würde, was im Hinblick auf die gemessene Mischungswärme sowie die gleichsinnige Wirkung von Benzolzusatz und Temperatursteigerung unzutreffend wäre. Hier handelt es sich eben um die Konkurrenz zweier inverser Einflüsse, von denen je nach den Temperaturbedingungen der eine oder der andere superponiert.

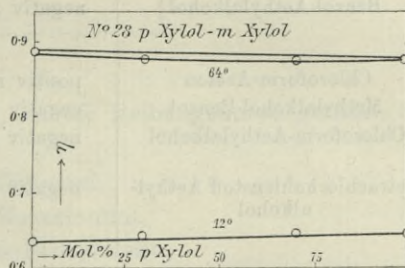
Fig. 67.



Bei negativen Reibungskurven von Systemen, in denen isothermer Zerfall assoziierter exothermer Komplexe besonders erhebliche, negative Abweichungen hervorruft, müssen die negativen Abweichungen mit steigender Temperatur kleiner werden, da ja die Konzentration der assoziierten Moleküle der reinen Komponenten mit steigender Temperatur kleiner wird.

Dies zeigt sich an dem von Verfasser und Ehrlich untersuchten System Anilin-Nitrobenzol (cf. Fig. 67). Aber auch hier können gleichsinnig wirkende Änderungen der äußeren Versuchsbedingungen eine Rolle spielen.

Fig. 68.



Dies zeigt sich im besonderen bei den Reibungskurven der annähernd sich normal verhaltenden Systeme

- p-Xylol-m-Xylol,
- p-Xylol-o-Xylol,

die bei 12° additiv, bei 64° jedoch deutlich negativ sind (cf. Fig. 68), in Fällen, bei denen man Aenderung der Molekülzahl infolge chemischer Reaktion der Komponenten nur in ganz untergeordnetem Maße annehmen kann. Die Erklärung, daß eben die innere Reibung auf die geringsten derartigen Aenderungen anspricht, wo andere Methoden versagen, scheint mir im Hinblick auf die obigen Darlegungen über den Einfluß der äußeren Versuchsbedingungen etwas gewagt. Daß diese bei Aufnahme isothermer Reibungskurven von einschneidender Bedeutung sind, zeigen übrigens auch die Versuche von Herz<sup>1)</sup>, der bei drei Systemen mit chemisch ganz ähnlichen Komponenten ganz verschiedene Typen der Reibungskurven beobachtet hat. Es scheint eben die Wahl des Vergleiches isothermer Reibungskurven nicht ganz glücklich und nur deshalb bevorzugt worden zu sein, abgesehen von der Einfachheit, weil in den zunächst untersuchten Fällen in den gewählten Temperaturintervallen die oben erwähnten Regelmäßigkeiten zufällig zu Recht bestehen. Es hat denn auch andererseits nicht an Versuchen gefehlt, statt isothermer Reibungskurven die inneren Reibungen der einzelnen Mischungen bei verschiedenen bestimmten, diesen entsprechenden ausgezeichneten Temperaturen zu vergleichen. So hat beispielsweise Findlay<sup>2)</sup> die Reibungskurven nachstehender Mischungen bei den Siedepunkten, also beim Dampfdruck einer Atmosphäre untersucht und fand für die untersuchten Systeme die folgenden Typen von Reibungskurven:

System	Siedepunktkurve	Reibungskurve
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff	leicht negat. ohne Minim.	negat. ohne Minim.
Benzol-Aethylalkohol	negativ mit Minimum	negativ-positiv mit zwei Inflexionspunkten bei 15 u. 65% Aethylalkohol
Chloroform-Azeton	positiv mit Maximum	negativ ohne Minimum
Methylalkohol-Benzol	negativ mit Minimum	positiv mit Maximum
Chloroform-Aethylalkohol	negativ mit Minimum	Inflexionspunkt bei ca. 18%, Maxim. bei ca. 60%
Tetrachlorkohlenstoff-Aethylalkohol	negativ mit Minimum	positiv mit Maximum

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Siedepunkts- und Reibungskurve scheint nicht gegeben; ja die beim Vergleich isothermer Reibungskurven beobachteten Regelmäßigkeiten scheinen hier eher

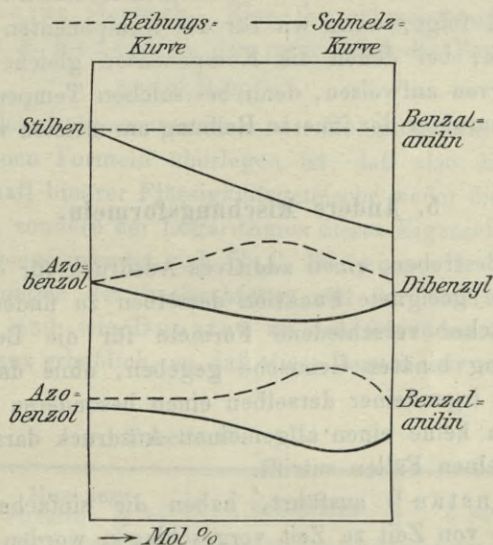
<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 589; 1913.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 203; 1909.

noch mehr verwischt, so daß der Vergleich der Reibung der einzelnen Mischung bei ihren jeweiligen Siedepunkten keinen Fortschritt im Hinblick auf die Verwendung der Reibungskurve zur Erforschung der molekularen Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische bedeutet. Das gleiche gilt für die Reibungskurven von Systemen, deren Komponenten isomorphe Gemische bilden, wo Beck<sup>1)</sup> als Vergleichstemperatur die um 1° vermehrte Schmelztemperatur der jeweiligen Mischung wählt. Bei den Systemen:

Stilben-Azobenzol,  
Stilben-Dibenzyl,  
Stilben-Benzalanilin,

Fig. 69.



wo die Schmelzlinien gerade sind, ist die Reibungskurve gerade. In den Systemen:

Azobenzol-Dibenzyl,  
Azobenzol-Benzalanilin,  
Benzalanilin-Benzylanilin,

wo die Schmelzlinien ein Minimum zeigen, erweist sich die Reibungskurve als ein nahezu direktes Spiegelbild der Schmelzlinie, indem sie ein Maximum aufweist, wie Fig. 69 es illustriert. Dieses

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 662; 1909.

Verhalten ist ganz verständlich, wenn man bedenkt, daß in solchen Kurven vor allem der Einfluß der Temperatur sich widerspiegelt. Dort, wo die Beobachtungstemperatur eine lineare Funktion der Konzentration ist, ist es auch die innere Reibung, dort, wo die Schmelzlinie, also die Beobachtungstemperatur, durch ein Minimum geht, muß die innere Reibung ein Maximum aufweisen, da hier die innere Reibung eben bei viel tieferer Temperatur gemessen wird, als z. B. die der Komponenten.

In den Untersuchungen von Findlay und Beck scheint mir vor allem der Temperatureinfluß superponierend die Gestalt der Reibungskurve zu bestimmen. Wenn wir von der Betrachtung isothermer Reibungskurven abgehen, so scheint es mir wohl am richtigsten, die Temperatur zu wählen, die für die einzelnen Konzentrationen aus der Mischungsregel folgt, wenn wir für die Komponenten die Temperaturen einsetzen, bei denen die Komponenten gleiche Neigung der Temperaturkurven aufweisen, denn bei solchen Temperaturen scheint der additive Charakter der inneren Reibung am meisten vorzuherrschen.

### 5. Andere Mischungsformeln.

In dem Bestreben, einen additiven Ausdruck für die innere Reibung oder eine geeignete Funktion derselben zu finden, haben verschiedene Forscher verschiedene Formeln für die Berechnung der inneren Reibung binärer Gemische gegeben, ohne daß wir in den meisten Fällen irgendeiner derselben einen besonderen Vorzug geben dürften, indem keine einen allgemeinen Ausdruck darstellt, sondern nur je in einzelnen Fällen zutrifft.

Wie Dunstan<sup>1)</sup> ausführt, haben die einfachen Mischungsregeln, welche von Zeit zu Zeit vorgeschlagen worden sind, deshalb zu keinem Resultat geführt, weil in keiner derartigen Regel auf die chemische Wechselwirkung Rücksicht genommen worden war. Ich füge bei, daß auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten die gegenseitige Wechselwirkung der Komponenten in Rücksicht zu ziehen ist.

Lees<sup>2)</sup> geht vom allgemeinen Satz  $F = \eta \frac{dv}{dx}$  aus und leitet die Beziehung ab:

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 370; 1906.

<sup>2)</sup> Philos. Mag. 6, 1, 123, 1906.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{v_1}{\eta_1} + \frac{v_2}{\eta_2} \dots \dots \dots (7)$$

wo  $\eta$  die innere Reibung des Gemisches bedeutet, von welchem 1 ccm  $v_1$  ccm einer Flüssigkeit mit der Reibung  $\eta_1$  und  $v_2$  ccm einer Flüssigkeit mit der Reibung  $\eta_2$  enthält. Hier ist bereits der reziproke Wert der Reibungskoeffizienten — die Fluidität — in der Mischungsformel angesetzt. An weiteren Mischungsformeln für die innere Reibung schlägt Verfasser vor:

$$\eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2 \dots \dots \dots (8)$$

oder

$$\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2 \dots \dots \dots (9)$$

Letztere Beziehung ist mit dem für Salzlösungen aufgestellten Gesetz von Arrhenius identisch. Eine ihr entsprechende analoge Auffassung vertritt J. Kendall<sup>1)</sup>, der meint, daß die Formel:

$$\eta = \eta_1^{n_1} \cdot \eta_2^{n_2} \dots \dots \dots (10)$$

( $n_1$  und  $n_2$  die Molekularkonzentrationen der Komponenten) allen anderen vorgeschlagenen Formeln überlegen ist, daß also die charakteristische Eigenschaft binärer Flüssigkeitsgemische weder die Fluidität noch die Viskosität, sondern der Logarithmus dieser Eigenschaften sei. Gegen diese Auffassung wendet sich E. C. Bingham<sup>2)</sup>.

Die Abweichungen der beobachteten und der nach Formel 8 berechneten Werte sind, wie Dunstan an den folgenden Beispielen (Tab. 29) zeigte, ganz erheblich, so daß diese Regeln nur angenähert Gültigkeit haben:

Tabelle 29.

Stoffpaar	Mischungsverhältnis in %	$\eta$ beobachtet	$\eta$ berechnet
CCl <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>3)</sup>	43,8 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,00456	0,00470
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>3)</sup>	37,6 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	0,001017	0,001277
CHCl <sub>3</sub> -CS <sub>2</sub> <sup>4)</sup>	48,1 CS <sub>2</sub>	0,004629	0,00489

Lees schlägt als genauere Beziehung vor:

$$\eta^n = v_1 \eta_1^n + v_2 \eta_2^n \dots \dots \dots (11)$$

<sup>1)</sup> Meddelanden K. Wetensk. acad. Nobelinst. 2, Nr. 25.

<sup>2)</sup> Journ. of Phys. Chem. 18, 157—165; 1914.

<sup>3)</sup> Linnebarger, Amer. Journ. Scienc. 4, 331; 1896.

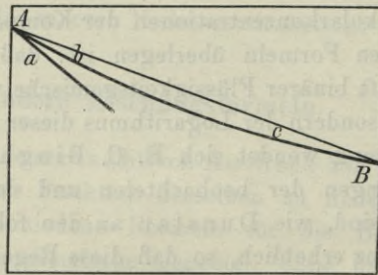
<sup>4)</sup> Thorpe und Rodger, Journ. Chem. Soc. 75, 360; 1897.

wo  $n$  für jedes Flüssigkeitspaar eine Konstante bedeutet. Für das System Aether-Alkohol ist  $n = -11$  und die Uebereinstimmung eine gute:

% Aether 48,3     $\eta$  berechnet 0,00538     $\eta$  beobachtet 0,00537

Dunstan betont, daß aber hier von einer allgemeinen Mischungsregel insofern nicht gesprochen werden könne, als die Beziehung für jedes Flüssigkeitspaar besonders festgestellt werden müsse, es sich also um eine spezielle Interpolationsformel handelt. Einige Regelmäßigkeit konnte Dunstan jedoch für die binären Reibungskurven — es wurden nur negative zum Vergleich herangezogen — auffinden. Bedeutet in Fig. 70 AB die Viskositätskurve der Stoffe A und B mit den inneren Reibungen  $\eta_1$  und  $\eta_2$  und sei  $a$  der Winkel zwischen der Tangente bei A und der Viskositätsachse, und stellen  $b$  und  $c$  die Depressionswinkel vor, durch welche die Wirkung von B auf A

Fig. 70.



und A auf B gemessen wird, so gilt für Winkel  $a$  in ein und demselben Lösungsmittel die Beziehung

$$(\text{Molgewicht}) \times (\sphericalangle a) = \text{konst.} = K \dots \dots (12)$$

Für Lösungen in Benzol z. B. ist die Konstante  $K = 8$ . Innerhalb der binären Systeme gilt die Beziehung

$$\frac{\text{Molgewicht von A} \cdot \sphericalangle c}{\text{Molgewicht von B} \cdot \sphericalangle b} = \text{konst.} \dots \dots (13)$$

Die aus vorhergehendem genügend deutlich erkennbare Tatsache, daß für die Berechnung der Viskosität von Mischungen die verschiedenen Formeln, in denen teilweise die Viskositäten, teilweise ihre reziproken Werte, die Fluiditäten, additiv angesetzt sind, wohl imstande sein werden, die Verhältnisse in Gemischen darzustellen, bei denen die eine Komponente im Ueberschuß ist (verdünnte Lösungen), daß aber bei konzentrierten Lösungen ein linearer Ansatz nicht genügen

kann, haben ganz klar Dolezalek und Schulze<sup>1)</sup> ausgesprochen. Diese Autoren betonen, daß die innere Reibung eine gegenseitige Eigenschaft ist. Der Ausdruck für die Mischungsregel müsse zum mindesten quadratisch sein. Ferner sei bei der inneren Reibung nicht ausschlaggebend, welche Mengen der beiden Komponenten in 1 g Mischung vorhanden sind, sondern vielmehr die innere Raumerfüllung der Komponenten. Bei normalem Verhalten der Komponenten gilt:

$$\eta = \eta_1 V_1^2 + \eta_2 V_2^2 + 2\eta_x V_1 \cdot V_2 \dots (14)$$

wo  $\eta$  die Reibung der Mischung,  $\eta_1$  und  $\eta_2$  die Reibung der Komponenten,  $V_1$  und  $V_2$  die Volumina in 1 cm Mischung und  $\eta_x$  die gegenseitige Reibung der beiden Komponenten bedeuten. Verfasser schreiben nun:

$$\eta_x = \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2} \dots (15)$$

dann gilt:

$$\eta = (\sqrt{\eta_1} \cdot V_1 + \sqrt{\eta_2} \cdot V_2)^2 \dots (16)$$

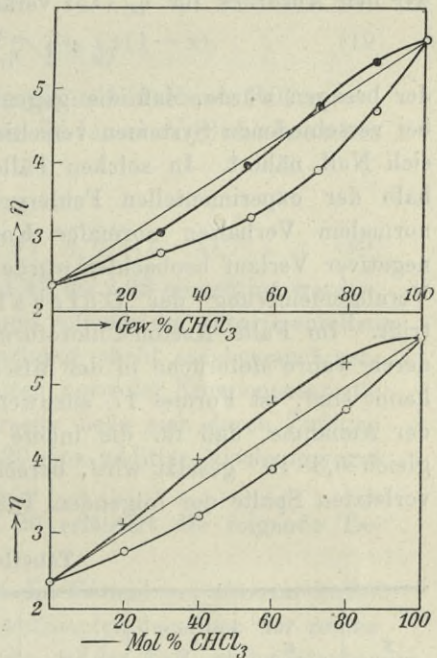
Liegt eine Verbindung vor, so ändert sich der Ausdruck in:

$$\eta = (\sqrt{\eta_1} \cdot V_1 + \sqrt{\eta_y} \cdot V_y + \sqrt{\eta_2} \cdot V_2)^2 \dots (17)$$

wo  $\eta_y$  die innere Reibung und  $V_y$  das Volumen der Verbindung bedeuten.

Verfasser prüfen ihre Beziehungen im besonderen am Fall Aether-Chloroform. Trägt man die innere Reibung des Gemisches als Funktion der Gewichtsbrüche auf, so erhält man nach Thorpe und Rodger<sup>2)</sup> bei 20° negativ-positiven Verlauf, der auch von Mühlbein<sup>3)</sup> bei 30 und 0° bestätigt wurde (Punkte mit ● im oberen Teil der Fig. 71). Beim Uebergang zu Molbrüchen ist die Kurve über

Fig. 71.



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 45; 1913.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **71**, 373; 1897.

<sup>3)</sup> Diss. Cöthen 1901.

das ganze Gebiet der Konzentration positiv und weist nur einen Inflexionspunkt auf (Punkte mit + im unteren Teil der Fig. 71). Nach dem oben Gesagten dürfen wir hier auf Grund des Verlaufes der Reibungskurve die Annahme einer Verbindung voraussetzen, deren Existenz einwandfrei auch auf Grund anderer Methoden erwiesen wurde. Für den Fall, daß keine Verbindung vorläge, würde die innere Reibung, nach Formel 16 berechnet, den durch O markierten Verlauf nehmen (cf. Tab. 30). Es ist also auf Grund der Dolezalekschen Formel bei normalem Verhalten normaler Komponenten negativer Verlauf der Reibungskurve denkbar. Nach oben Gesagtem würde dies mit den experimentellen Daten im besten Einklang stehen. Um die Dolezaleksche Formel 16 allgemein anwendbar zu machen, müßten wir den Ausdruck für  $\eta_x$  (15) verändern in

$$\eta_x = \sqrt{\eta_1 \eta_2} \pm C \dots \dots \dots (18)$$

der besagen würde, daß die gegenseitige Beeinflussung der Reibung bei verschiedenen Systemen verschieden sein kann, ja gegebenenfalls sich Null nähert. In solchen Fällen also würde Additivität innerhalb der experimentellen Fehlergrenze zu erwarten sein. Da bei normalem Verhalten normaler Komponenten sowohl additiver als negativer Verlauf beobachtet wurde, scheint es mir, daß eine solche Verallgemeinerung der Dolezalekschen Formel das Richtige trifft. Im Falle Azeton-Chloroform, wo eine Verbindung vorliegt, deren wahre Molbrüche in der Mischung mit einiger Annäherung bekannt sind, ist Formel 17 anzuwenden. Die nach Formel 17 unter der Annahme, daß für die innere Reibung der Verbindung  $\eta_y$  rund gleich  $5,3 \cdot 10^{-3}$  gesetzt wird, berechneten Werte von  $\eta$  sind in der vorletzten Spalte der folgenden Tabelle mitgeteilt

Tabelle 30.

x CHCl <sub>3</sub>	g CHCl <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>y</sub>	V <sub>2</sub>	$\eta \cdot 10^3$ gemessen	$\eta \cdot 10^3$ berechnet nach (17)	$\eta \cdot 10^3$ berechnet nach (16)
					+ in Fig. 71		° in Fig. 71
0	—	1,000	0,000	0,000	2,35	2,35	—
0,2	0,287	0,698	0,253	0,050	3,05	3,10	2,8
0,4	0,520	0,407	0,450	0,143	3,95	4,00	3,25
0,6	0,718	0,194	0,473	0,332	4,75	4,75	3,9
0,8	0,875	0,0753	0,295	0,630	5,37	5,26	4,7
1,0	1,000	0,000	0,000	1,000	5,64	5,64	—



und in Fig. 71 mit + eingezeichnet. Wie man sieht, fallen die so berechneten Werte von  $\eta$  mit den experimentell ermittelten zusammen. In ganz ähnlichem Sinne, daß sich die innere Reibung binärer Gemische infolge gegenseitiger Beeinflussung der Reibung der Komponenten im allgemeinen nicht durch eine einfache Mischungsformel ausdrücken läßt, haben sich neuerdings auch A. Ssachanow und N. Rjachowski<sup>1)</sup> ausgesprochen. Diese Autoren betonen mit Recht, daß die Viskosität von Flüssigkeiten im engsten Zusammenhang steht mit der Konstante  $a$  der van der Waalsschen Gleichung<sup>2)</sup>.

Verfasser nehmen für die innere Reibung eine analoge Beziehung an, wie wir sie für den Wert von  $a$  bei Flüssigkeitsgemischen auf S. 28 kennen gelernt haben, und kommen zur Beziehung:

$$\eta = \eta_1(1-x)^2 + \eta_2 x^2 + 2\eta_{1.2}x(1-x) \quad . \quad . \quad (19)$$

in der  $\eta_{1.2} = m \cdot \sqrt{\eta_1 \eta_2}$  zu setzen ist, wo im einfachsten Fall  $m = 1$  ist. Dann kommen wir zu einer mit der Dolezalek-Schulzeschen Formel (16) identischen.

Allgemein gilt also für  $\eta$ :

$$\eta = \eta_1(1-x)^2 + \eta_2 x^2 + n \sqrt{\eta_1 \eta_2} x(1-x)^3 \quad . \quad . \quad (20)$$

Für  $n$  müssen bestimmte Werte 1,43 bis 2,08 eingeführt werden.

Verfasser fanden, daß die Gleichung vollends die experimentellen Tatsachen wiedergibt. Eine solche Gleichung macht es aber auch verständlich, warum bei normalem Verhalten normaler Komponenten die  $\eta$ -Kurve negativ werden kann. Andererseits ließe sich durch Zufügen eines Summengliedes  $\pm Cx(1-x)$  zu 20 eine additive Mischungsregel finden.

Die Anwendbarkeit der Formel 20 erläutert die folgende Tabelle 31 auf S. 244.

Wie Verfasser ausführen, versagt die Formel bei abnorm hoher Viskosität und anomalem Temperaturkoeffizienten derselben der reinen Komponenten oder der Mischungen, wie es der Fall ist bei starker Assoziation einer Komponente (Verfasser führen das System Anilin-Aethylazetat an) und bei Bildung von Verbindungen in hoher Konzentration (Verfasser führen die von Kurnakow untersuchten Systeme

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **46**, 78—88 und Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 529—537; 1914.

<sup>2)</sup> Cf. Batschinski, Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 643; 1913.

<sup>3)</sup>  $n = 1/2 m$ .

Tabelle 31.

Temp.	System	Molprozent	$\eta$ gemessen	$\eta$ berechnet	n
25°	Benzol-Chloroform	68,61 Chloroform	0,00557	0,00558	2,000
25°	Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform	84,37 Chloroform	0,00569	0,00568	1,779
25°	Benzol-Aether	72,48 Aether	0,00282	0,00272	1,430
25°	Nitrobenzol-Aethylazetat	82,47 Aethylazetat	0,00582	0,00566	1,581
0°	Benzol-Tetrachlorkohlenstoff	80,53 Benzol	0,00994	0,00996	2,076
0°	Methyljodid-Schwefelkohlenstoff	63,40 Schwefelkohlenstoff	0,00469	0,00468	1,842
0°	Benzol-Aethylenchlorid	70,00 Benzol	0,00835	0,00838	1,602
0°	Chloroform-Brombenzol	40,17 Brombenzol	0,01015	0,00976	2,000
0°	Chloroform-Phenetol	48,18 Phenetol	0,01183	0,001199	2,000
25°	Chloroform-Diphenyläther	81,70 Chloroform	0,00830	0,00810	1,564
0°	Aethyljodid-Phenetol	73,85 Phenetol	0,01405	0,01425	1,554

an). Hier müßten eben nach Dolezalek die Molbrüche eingesetzt werden, um Uebereinstimmung zu erzielen. Zweifelsohne ist diese Formel am besten geeignet, die Viskosität binärer Mischungen aus den Viskositäten der Komponenten abzuleiten.

### 6. Fluidität reiner Stoffe.

Wie bereits erwähnt wurde, ist in verschiedenen Formeln für die innere Reibung binärer Mischungen statt der inneren Reibung deren reziproker Wert, die Fluidität, eingesetzt worden. Der Grund hierfür lag darin, daß man annahm, daß die Additivität der Fluidität schärfer ausgeprägt ist, als die der inneren Reibung selbst.

Was die Beziehung zwischen Fluidität und Temperatur bei nicht assoziierten Flüssigkeiten anlangt, so läßt sie sich nach E. C. Bingham<sup>1)</sup> durch die Formel:

$$t_1 = A \Phi + C \quad \dots \quad (21)$$

ausdrücken, wo  $t$  die absolute Temperatur,  $\Phi$  die Fluidität,  $A$  und  $C$  Konstanten bedeuten. Assoziierte Flüssigkeiten nähern sich erst bei höherer Temperatur dieser linearen Gleichung. Die wegen Assoziation zur Erreichung der Fluidität  $\Phi$  nötige Temperatursteigerung ist  $t_2$ ,

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 40, 277; 1908.

$= k_2 - \frac{B}{\Phi}$ . Die für assoziierte Flüssigkeiten gültige Formel erhält man durch Addition der Beziehungen für  $t_1$  und  $t_2$ :

$$t = A \Phi - \frac{B}{\Phi} + C \quad . . . . . (22)$$

Sehr hoch assoziierte Flüssigkeiten machen die Einführung einer vierten Konstante nötig, so daß die Gleichung dann die Form:

$$t = A \Phi - \frac{B}{(\Phi + D)} + C \quad . . . . . (23)$$

erhält.

Multipliziert man die Fluidität der nicht assoziierten Verbindungen bei ihren Siedepunkten mit einem Faktor derart, daß diese Verbindungen beim Siedepunkt ein und dieselbe Fluidität haben, so fällt für alle diese Substanzen stets die Kurve des Produkts der Fluidität dieses Faktors mit der bei derselben Temperatur beobachteten Dampfdruckkurve zusammen, eine Beziehung, die E. C. Bingham <sup>1)</sup> experimentell bestätigte. E. C. Bingham und J. P. Harrison <sup>2)</sup> weisen darauf hin, daß aus der Tatsache, daß die Fluiditäten nicht assoziierter Verbindungen homologer Reihen bei ihren Siedepunkten auf einer geraden Linie liegen, hervorgeht, daß diese Fluiditäten zum mindesten für nicht assoziierte Verbindungen additiv sind. Man erhält beim Vergleich verschiedener Temperaturen, bei denen für verschiedene Flüssigkeiten eine gegebene Fluidität  $\Phi = 200$  herrscht, für bestimmte Atome und Atomgruppen und bestimmte Bindungsarten charakteristische Temperaturinkremente mit 1% Fehler: Für  $\text{CH}_2 - 22,7$ , als Wert der Isostellung  $-7,6$ , für  $\text{H} = 59,2$ ,  $\text{C} = -95,7$  als Wert der Doppelbindung  $141,4$ , für  $\text{J} = 205,1$ , für  $\text{Br}$  in Monobromiden  $168,9$ , für  $\text{Cl}$  in Monochloriden  $136,3$ , in Dichloriden  $125,8$ , in Trichloriden  $113,9$  und Tetrachloriden  $109,5$ , als Wert des Sauerstoffs in Aethern  $24,2$ , für  $\text{S} = 76,5$  usf.

Aus der Additivität der Fluidität lassen sich auch die Assoziationswerte einer Reihe assoziierter Verbindungen in guter Uebereinstimmung mit den nach anderen gefundenen Werten berechnen. Gehen wir nun über zur Fluidität binärer Gemische.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **47**, 185—196; 1912.     ,  
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 1—32 und 238; 1909.

### 7. Fluidität binärer Flüssigkeitsgemische.

Es ist klar, daß, wenn die innere Reibung eine additive Eigenschaft wäre, die Fluidität es nicht sein kann. Da wir gerade bei normalem Verhalten normaler Komponenten häufig auch negative Reibungskurven finden, so hätte der Uebergang zur Fluidität etwas Bestechendes, und Jones, Bingham und Master<sup>1)</sup> meinen, daß die Fluidität eine additive Eigenschaft sei und sich die der Mischung  $\varphi$  aus den Fluiditäten der reinen Komponente  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  nach der Formel:

$$\varphi = (1 - g)\varphi_1 + g\varphi_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

berechnen lasse, während die Hyperbel die normale Kurve der inneren Reibung sei. Dem steht die Tatsache gegenüber, daß aber auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten strenge Additivität der inneren Reibung beobachtet wurde, so daß dieser Ausdruck für die Fluidität in solchen Fällen versagen müßte. Der Uebergang von innerer Reibung zur Fluidität scheint also kein erheblicher Vorteil, indem wir in beiden Darstellungsarten Abweichungen vom additiven Verlauf bei normalem Verhalten normaler Komponenten beobachten müssen; denn davon, daß in allen Fällen, auch bei Bildung von Verbindungen oder beim Zerfall von Komplexen, obige Formel zu Recht besteht, kann nicht die Rede sein. Während nach H. C. Jones, E. C. Bingham und L. Mc Master die Fluiditätskurven von

Aethylalkohol-Azeton,  
Methylalkohol-Azeton

nahezu Gerade sind<sup>2)</sup>, zeigt die Fluiditätskurve von

Wasser-Azeton

ein stark ausgeprägtes Minimum. In allen diesen Fällen handelt es sich um Systeme mit assoziierten Komponenten, die also wenig zur Prüfung einer allgemeinen Formel geeignet sind.

Eine Formel, in welcher die Fluiditäten additiv angesetzt, die Konzentrationen aber durch die Volumprocente ausgedrückt sind, hat Lees<sup>3)</sup>:

$$\varphi = v_1\varphi_1 + v_2\varphi_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 234 ff.; 1907.

<sup>2)</sup> In Wirklichkeit liegen auf der azetonreichen Seite positive Abweichungen vor.

<sup>3)</sup> Philos. Mag. (6) 1, 123; 1901.

(identisch mit der Formel 7) aufgestellt, in der  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Fluidität der Komponenten,  $v_1$  und  $v_2$  deren Volumprocente bedeuten. Drucker und Kassel<sup>1)</sup> haben verschiedene der angegebenen Formeln, in denen die innere Reibung bzw. die Fluidität additiv angesetzt sind, an einzelnen Systemen von Linneberger und einigen von ihnen selbst untersuchten Systemen geprüft und ihre Gültigkeit verglichen.

Tabelle 32.

g Gewichtsbruch des zuerst genannten Stoffes	Perzentuelle Abweichung nach der Formel:				
	(25) = (7) $\varphi = v_1 \varphi_1 + v_2 \varphi_2$	(8) $\eta = v_1 \eta_1 + v_2 \eta_2$	(9) $\log \eta = v_1 \log \eta_1 + v_2 \log \eta_2$	(11) $\eta^n = v_1 \eta_1^n + v_2 \eta_2^n$	(24) $\varphi = \frac{g}{1-g} \varphi_1 + \frac{1-g}{1-g} \varphi_2$
	Benzol-Aether				
0,2858	3	18	4	18	1
0,5692	6	17	5	22	2
0,7569	5	14	5	16	2
	Benzol-Nitrobenzol				
0,1439	7	13	5	17	0
0,3761	6	25	8	35	3
0,8005	2	16	4	24	2
	Toluol-Schwefelkohlenstoff				
0,0723	1	2	1	1	1
0,3999	3	7	5	3	0
0,6324	1	4	3	3	2
	Chlorkohlenstoff Chloroform				
0,1927	2	6	4	7	3
0,5728	5	11	8	13	5
0,8117	3	7	5	7	3

Für die betrachteten Systeme, die teilweise solche nicht assoziierte Substanzen darstellen, von denen bekannt ist, daß sie keinerlei Neigung haben, zu Verbindungen zusammenzutreten, zeigen sich also die Fluiditätsformeln den Formeln überlegen, in denen die innere

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 76, 367; 1911.

Reibung figuriert. Eine Ausnahme macht nur die Logarithmenformel, die gleichfalls geringe Abweichungen zeigt. Im System Toluol-Schwefelkohlenstoff sind übrigens die Abweichungen aller Formeln von ziemlich gleicher Größenordnung. Drucker und Kassel betonen zudem, daß eine strenge Gültigkeit bei keiner der jeweiligen Formeln zu erwarten ist, weil bei der Messung der Zähigkeit die Längsdehnung der Flüssigkeit unberücksichtigt bleibt, die der Kompressibilität proportional sein muß. In der Tat haben die Verfasser eine Symbasie zwischen Kompressibilität und innerer Reibung feststellen können.

Aus dem S. 16, Kap. I Gesagten geht hervor, daß dort, wo die Reibungskurven einen bestimmten negativen Verlauf aufweisen, die Werte der Fluidität additiv sein werden. Auch Sachanow und Rjachowski<sup>1)</sup> betonen, daß, da die Viskositätskurven stets hyperbolisch seien, die einfache Fluiditätsformel 24 in gewissen Fällen eine etwas bessere Uebereinstimmung mit den Tatsachen geben wird; ist aber der Unterschied der Fluidität der Komponenten bedeutend, so verliert die Gleichung 24 ihre angenäherte Gültigkeit. In den Systemen:

Azeton-Diphenyläther,  
Chloroform-Diphenyläther

erreicht die Abweichung von der Gleichung 24 bis zu 30%. Bei der Verschiedenheit der Neigung der negativen Reibungskurven wird also nur in einzelnen Fällen die Einführung der Fluidität bessere Ergebnisse liefern. So wird im besonderen bei den früher erwähnten Systemen normaler Komponenten mit normalem Verhalten, wo die Reibungskurven teilweise additiv, teilweise leicht negativ waren, die Einführung der Fluidität kaum zu übersichtlicheren Resultaten führen.

Andererseits werden sogar manche Regelmäßigkeiten, die infolge Aenderung der Molekülzahl und -größe bei Betrachtung der inneren Reibung nicht zu verkennen sind, infolge der Einführung der Fluidität verwischt, ohne daß hierdurch unabhängig vom Eintritt solcher die Mischungsregel für Fluidität gelten würde. So fanden z. B. K. Drucker und R. Kassel<sup>2)</sup> für die Fluiditätskurven nachfolgender binärer Mischungen die allerverschiedensten Typen auch bei ein und demselben System bei verschiedenen Temperaturen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 529; 1914.

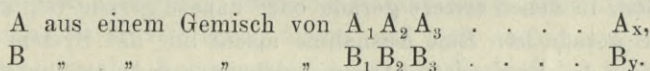
<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 367; 1911.

1. Tetrachloräthan-Azetophenol . . . negativ mit Minim. bei 80° und 10°.
2. Tetrachloräthan-Nitrobenzol . . . negativ mit Minim. bei 76,5° und 5°.
3. Bromoform-Nitrobenzol . . . positiv bei 76,5°, negativ mit Minim. bei 10°.
4. Amylalkohol-Nitrobenzol . . . positiv mit Maxim. bei 80° und 0°.
5. i-Amylalkohol-Formamid . . . negativ mit Minim. bei 76,5°, bei 0°  
Minim. und nachfolg. Maxim.
6. i-Amylalkohol-Diäthylanilin . . . positiv mit Maxim. bei 0° und 76,5°.
7. i-Amylalkohol-Paraldehyd . . . positiv mit Maxim. bei 0° und 76,5°.
8. Essigsäure-Schwefelsäure . . . negativ mit starkausgeprägtem Minim.  
bei 76,5° und bei 15°.
9. Essigsäure-Paraldehyd . . . negativ mit Minim. bei 76,5°, neg. ohne  
Minim. bei 10°.
10. Essigsäure-Essigsäureanhydrid . . . leicht positiv bei 76,5°, nahezu additiv  
bei 10°.
11. Essigsäure-Dimethylsulfat . . . negativ mit starkausgeprägtem Minim.,  
sowohl bei 76,5° als auch bei 15°.

Drucker und Kassel diskutieren ihre Versuchsergebnisse im Sinne der Druckerschen Zustandsgleichung, nach welcher flüssige Stoffe ganz allgemein aus verschiedenen Komplexen bestehen.

Sind die Komponenten monomer, kommt nur Addition in Betracht.

Sind die Komponenten komplex, erfolgt die Bildung von Verbindungen wahrscheinlich durch gegenseitige Substitution der Komplexe. Von zwei Stoffen A und B besteht



Eine Verbindung  $A_2 B_3$  z. B. kann entstehen nach den verschiedenen Reaktionsschematen, aus  $A_2$  und  $B_3$  oder aus  $3 B_1$  und  $2 A_1$  usw.

Chemisch analoge Stoffe substituieren sich vermutlich ziemlich vollständig, d. h. ohne daß Verschiebungen der relativen Mengen der Komplexstufen auftreten. In solchen Fällen würde große Annäherung an die Mischungsregel erreicht werden. Die in anderen Fällen unvollkommene Substitution wird sich in mehr oder weniger starker Abweichung von der Mischungsregel äußern, d. h. in mehr oder weniger starker Krümmung der Eigenschaftskurven. Die große Zähigkeit assoziierter Stoffe, wie Wasser, Glycerin, Alkohol, Anilin, sei nicht auf Komplexbildung als solche zurückzuführen, sondern auf die Umwandlungsfähigkeit der Komplexe ineinander.

Neuerdings meint W. Howieson Gibson<sup>1)</sup>, daß man bei Berechnung der Fluidität eines Gemisches chemisch indifferenten, nicht

<sup>1)</sup> Phil. Mag. (6) 27, 662—668: 1914.

assoziierter, vollständig mischbarer Flüssigkeiten den Einfluß der Volumänderung beim Mischungsvorgang in Rechnung setzen muß. Es gilt nach Verfasser die an fünf Systemen geprüfte Beziehung:

$$100 v F = m_1 v_1 F_1 + m_2 v_2 F_2 \dots \dots \dots (26)$$

wo  $m_1$  und  $m_2$  die Gewichtsprozente,  $v_1$ ,  $v_2$  und  $v$  die Volumina,  $F$ ,  $F_1$  und  $F_2$  die Fluiditäten der Bestandteile bzw. der Mischung sind; doch ist dies auch wieder eine nur an einigen speziellen Beispielen geprüfte und nach obigen gewiß nicht allgemein gültige Gleichung.

Nach J. Howard Mathews und Raymond D. Cooke<sup>1)</sup> läßt sich der Zusammenhang zwischen der Viskosität von Flüssigkeiten und die Temperatur besser erkennen, wenn man nicht die Temperatur, sondern nach Batschinski das spezifische Volumen mit der Viskosität verknüpft, indem man gleichzeitig eine durch das Volumen der Moleküle bedingte Korrektur einführt. Das spezifische Volumen läßt sich dann bei nicht assoziierten Flüssigkeiten als eine lineare Funktion der Fluidität  $1/\eta$  darstellen, während bei assoziierten Flüssigkeiten die diesbezügliche Kurve konkav gegen die Fluiditätsachse ist. In Uebertragung auf Flüssigkeitsgemische fand Verfasser, daß in Fällen, in denen die Reibungsisothermen ausgeprägte Maxima aufweisen, die Fluiditäts-Volumkurve nach der Fluiditätsachse konkav ist, und in den Fällen, in denen erstere gerade oder nahezu gerade ist, auch letztere eine gerade ist. Eine Ausnahme macht nur das System Pyridin-Anilin, wo die Viskositätsisotherme nahezu gerade ist, während die Fluiditäts-Volumkurve ausgesprochene Konkavität zeigt. Hier handelt es sich vielleicht um einen Fall, wo die isotherme Viskositätskurve durch gegenseitige Kompensation zweier inverser Einflüsse, dem Zerfall der assoziierten Moleküle der Komponenten und Bildung der Verbindung, gerade zufällig additiven Verlauf zeigt.

Ueberblicken wir das bisher Gesagte vor allem im Sinne der uns gestellten Aufgabe der Beurteilung der Verwendung der inneren Reibung zur Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische, so glaube ich sagen zu dürfen, daß in diesem Sinne der Uebergang zur reziproken Eigenschaft der inneren Reibung, der Fluidität, keine wesentlichen Vorteile bietet.

Was den Verlauf der isothermen Kurven der inneren Reibung normaler Komponenten anlangt, die sich in den Mischungen normal verhalten, so kann dieselbe der einfachen Mischungsregel ge-

---

<sup>1)</sup> Journ. of Phys. Chem. 18, 559—585; 1914.



horchen oder aber einen negativen Verlauf aufweisen. Positive Abweichungen deuten in der Regel auf Bildung von Verbindungen einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung hin, ohne daß ein auftretendes Maximum immer mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfallen muß. Doch ist auch bei Bildung einer Verbindung negativer Verlauf der Reibungskurve denkbar<sup>1)</sup>. Dies wird im besonderen dann der Fall sein, wenn eine oder beide Komponenten assoziierte Stoffe darstellen, weil es hier eine Frage der Temperatur ist, welcher der beiden inversen Einflüsse, die Bildung einer Verbindung oder der Zerfall assoziierter Komplexe, auf den Typus der Kurve der inneren Reibung bestimmend wirkt. Von den beiden inversen Einflüssen bewirkt nämlich Zerfall assoziierter Komplexe erhebliche negative Abweichungen (meist größer, als sie beim normalen Verhalten normaler Komponenten beobachtet werden), die gegebenenfalls zu einem Minimum führen können. In solchen Fällen dürfen wir also mit einiger Sicherheit auf Zerfall komplexer Moleküle in der Mischung schließen. Keinesfalls darf außer acht gelassen werden, daß infolge der gegenseitigen Kompensation zweier inverser Einflüsse, deren gegenseitiges Verhältnis mit der Temperatur meist erheblich variiert, die einfache, nicht zu verkennende, von Dunstan aufgefundene Gesetzmäßigkeit, daß positive Abweichung Bildung, negative Abweichung Zerfall von Komplexen entspricht, verwischt werden kann. Gleichzeitig möge der Umstand Berücksichtigung finden, daß aber auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten negativer Verlauf der Reibungskurven eintreten kann.

## XII. Die Oberflächenspannung binärer Gemische.

### 1. Allgemeines.

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  wird bekanntlich definiert als die Kraft, welche in der Oberfläche der Flüssigkeit auf die Längeneinheit des Schnittes durch die Oberfläche wirkt. Taucht z. B. eine Kapillare von kreisförmigem Querschnitt vertikal in eine Flüssigkeit, so tritt

---

<sup>1)</sup> In diesem Sinne äußern sich auch J. Howard Mathews und Raymond D. Cooke (Journ. of Phys. Chem. 18, 559—585; 1914), die die Ansicht vertreten, daß die Viskositätsmaxima die Gegenwart von Verbindungen anzeigen, daß aber umgekehrt nicht immer das Fehlen eines Maximums die Nichtexistenz von Verbindungen andeutet.

Gleichgewicht ein, wenn das Gewicht der Flüssigkeitssäule der Oberflächenspannung das Gleichgewicht hält; es gilt also

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d (\text{gr pro cm}^2) \dots \dots \dots (1)$$

wo h die Steighöhe, r den Radius der Röhre in Kubikzentimeter und d die Dichte der Flüssigkeit bedeuten.

Außer  $\gamma$  wird noch die sog. spezifische Kohäsion  $a^2$  definiert, die mit  $\gamma$  durch die folgende Beziehung verknüpft ist:

$$a^2 = \frac{2\gamma}{d} \dots \dots \dots (2)$$

Die spezifische Kohäsion wird durch die Höhe gemessen, zu der eine Flüssigkeit in einem Rohr mit dem Einheitsradius steigt. Das Produkt aus spezifischer Kohäsion und Molekulargewicht  $a^2 M$  bezeichnen wir als die molekulare Kohäsion.

Denken wir uns das Volumen eines Gramms  $MV$  einer Flüssigkeit in Gestalt eines Würfels, so stellt  $(MV)^{1/3}$  die Seite und  $(MV)^{2/3}$  die Fläche eines solchen Würfels dar, also die Fläche, in der die gleiche Anzahl von Molekülen vorhanden ist. Man bezeichnet daher  $\gamma(MV)^{2/3}$  als die relative molekulare Oberflächenenergie. Wie bereits S. 18 erwähnt, ist die molekulare Oberflächenenergie eine lineare Temperaturfunktion<sup>1)</sup>, solange wir uns nicht allzusehr der kritischen Temperatur nähern<sup>2)</sup>.

Für normale Flüssigkeiten gilt die Beziehung:

$$\frac{d[\gamma(MV)^{2/3}]}{dt} = K = 2,12 \dots \dots \dots (3)$$

während der Wert von K bei assoziierten Stoffen kleiner ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß eben im Falle der Assoziation das Volumen eines Gramms kleiner ist, als man auf Grund des aus der Dampfdichte erschlossenen Molekulargewichts annimmt. Dadurch wird also der Faktor  $\gamma(MV)^{2/3}$  verkleinert und in gleicher Weise ändert sich der Differentialquotient dieser Funktion mit der Temperatur. Im Falle der Assoziation ist die molekulare Oberflächenspannung ge-

<sup>1)</sup> Eötvös, Wied. Ann. 27, 448; 1886.

<sup>2)</sup> Ramsay und Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 433; 1893 — Journ. Chem. Soc. 63, 1089; 1893. Ramsay und Aston, Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 89; 1899 — Proc. Roy. Soc. 56, 162; 1893. Guye und Baud, Arch. des scienc. phys. et nat. (4) 11, 449, 537; 1901. Dutoit und Friedrich, Arch. des scienc. phys. et nat. (4) 9, 105; 1900.

geben durch  $\gamma \left( \frac{M V}{x} \right)^{2/3}$  und die Beziehung 3 geht über in

$$\frac{d \left[ \gamma \left( \frac{M V}{x} \right)^{2/3} \right]}{dt} = K_1 \dots \dots \dots (4)$$

woraus der Assoziationsfaktor  $x$  sich mittels der Beziehungen 3 und 4 und dem gemessenen Wert von  $K_1$  ergibt zu:

$$x = \left( \frac{2,12}{K_1} \right)^{2/3} \dots \dots \dots (5)$$

Wenn wir also aus den allenfalls bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werten der Oberflächenspannung binärer Flüssigkeitsgemische Schlüsse auf die molekulare Konstitution ziehen wollen, so können wir die Oberflächenspannung  $\gamma$  bzw. die molekulare Kohäsion oder die molekulare Oberflächenenergie bei ein und derselben Temperatur oder die Werte von  $K$  der binären Mischungen in Abhängigkeit von der Konzentration betrachten.

## 2. Die Oberflächenspannung binärer Flüssigkeitsgemische.

Wenn wir die Additivität der Oberflächenspannung als solcher untersuchen wollen, so ist die einfachste Mischungsregel, wenn wir uns auf Molbrüche beziehen, was richtig erscheint, da ja die Oberflächenspannung ebenso wie der Dampfdruck eine kolligative Eigenschaft ist, gegeben durch:

$$\gamma = \gamma_1 (1 - x) + \gamma_2 x \dots \dots \dots (6)$$

eine Formel, die von Volkmann<sup>1)</sup> aufgestellt wurde. Wie Whatmough<sup>2)</sup> ausführt, muß man, um nach dieser Formel  $\gamma$  zu berechnen, einen Faktor  $R$  einführen, der das Verhältnis zwischen berechnetem und beobachtetem spezifischen Gewicht angibt. Es geht also Formel 6 über in

$$\gamma = [\gamma_1 (1 - x) + \gamma_2 x] R \dots \dots \dots (7)$$

Diese Formel legt Whatmough seinen Versuchen zugrunde und findet, daß folgende Systeme sich dieser Formel gut anpassen:

System:	Verlauf der Dampfdruckkurve:
Azeton-Chloroform	negativ (Minimum)
Aether-Chloroform	negativ
Methylal-Isobutylazetat	—

1) Wied. Ann. 16, 321; 1882.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 129; 1902.

System:  
Benzol-Toluol  
Benzol-Azeton  
Wasser-Chlorwasserstoff  
Wasser-Salpetersäure

Verlauf der Dampfdruckkurve:  
additiv  
negativ  
negativ (Minimum)  
negativ (Minimum)

Wie man aus Fig. 72 sieht, in der die Resultate zweier hierhergehöriger Systeme graphisch dargestellt sind, fallen die berechneten  $\circ$  und beobachteten  $+$  Werte von  $\gamma$  nahe zusammen.

Fig. 72.

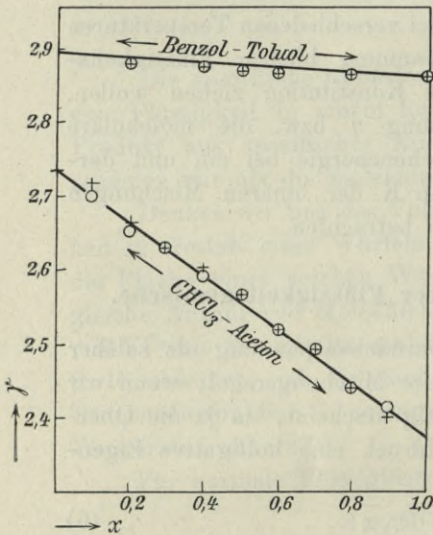
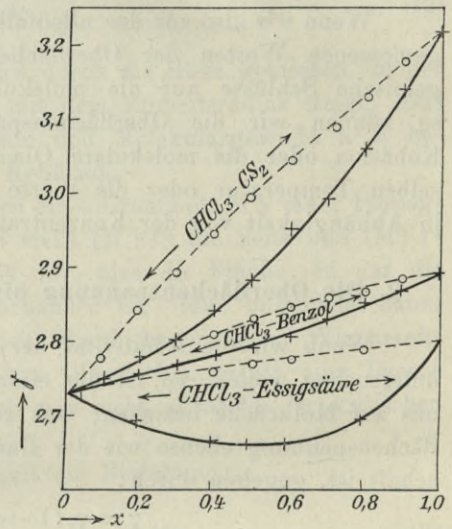


Fig. 73.



Negative Abweichungen von obiger Formel zeigen die Systeme:

System:  
Essigsäure-Wasser  
Aether-Schwefelkohlenstoff  
Aether-Benzol  
Chloroform-Schwefelkohlenstoff  
Benzol-Chloroform  
Benzol-Schwefelkohlenstoff

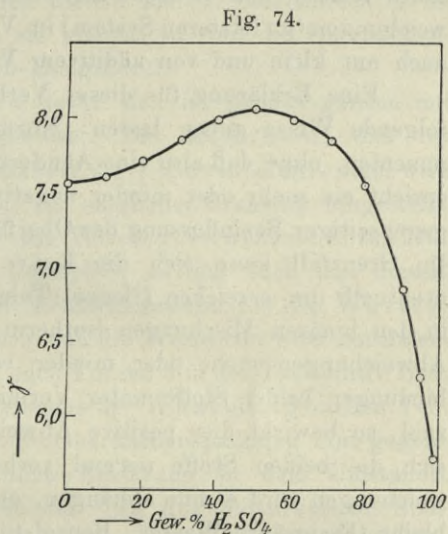
Verlauf der Dampfdruckkurve:  
negativ  
positiv (Maximum)  
positiv  
positiv (Maximum)  
negativ  
positiv

wobei es bei folgenden Systemen<sup>1)</sup> zur Ausbildung eines Minimums kommt:

<sup>1)</sup> Wo die Komponenten naheliegende Werte der Oberflächenspannung aufweisen.

System:	Verlauf der Dampfdruckkurve:
Toluol-Xylol	—
Aethylazetat-Amylalkohol	—
Schwefelkohlenstoff-Dichloräthylen	—
Essigsäure-Jodäthyl	—
Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff	—
Essigsäure-Benzol	positiv (Maximum)
Essigsäure-Chloroform	—
Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform	positiv
Benzol-Jodäthyl	positiv

In Fig. 73 sind einige typische Beispiele dieser sich abweichend verhaltenden Systeme graphisch dargestellt. Die beobachteten Werte sind wieder mit +, die berechneten Werte mit O eingetragen. Als einziges System, das positiven Verlauf der Oberflächenspannung mit einem ausgesprochenen Maximum aufweist, hat Whatmough das System Wasser-Schwefelsäure gefunden (siehe Fig. 74).



Ueerblicken wir diese Versuche, in denen leider ein System mit streng normalem Verhalten der Komponenten fehlt — am ehesten können wir dies noch für das System Toluol-Benzol annehmen —, so sehen wir, daß die Oberflächenspannung additiv ist, nach Formel 7,

sowohl bei Systemen, in denen Verbindungen vorliegen (z. B. die Systeme von Chloroform mit Aether und Azeton), als auch bei solchen, die keine erhebliche Wechselwirkung der Komponenten von vornherein vermuten lassen. Hingegen zeigt positive Abweichungen nur ein System, das eine Reihe von Verbindungen liefert.

In allen Fällen, in denen Zerfall assoziierter Komplexe in den Mischungen angenommen werden darf, sind die Abweichungen deutlich negativ, eventuell unter gleichzeitigem Auftreten eines Minimums. Doch zeigen ein solches Verhalten andererseits Systeme, in denen Zerfall assoziierter Komplexe oder eine Wechselwirkung zwischen den Komponenten nicht anzunehmen ist, sowie ander-

seits solche, in denen wir Bildung von Verbindungen vermuten dürfen (Essigsäure-Wasser). In großen Zügen tritt ein Zusammenhang mit dem Verlauf der Dampfdruckkurven hervor. In allen Fällen, in denen die Oberflächenspannung der Gemische sich der Formel 7 anpaßt, sind die Dampfdruckkurven negativ, im Grenzfall additiv. Auch in dem einen Falle positiven Verlaufes der Oberflächenspannungskurve ist der Verlauf der Dampfdruckkurve negativ (mit Minimum). In den Fällen jedoch, in denen der Verlauf der Dampfdruckkurve positiv ist (eventuell mit Maximum), zeigt die Kurve der Oberflächenspannung mehr oder minder starke negative Abweichungen. Eine Ausnahme machen nur die Systeme Essigsäure-Wasser und Benzol-Chloroform, wo aber die negativen Abweichungen (im letzteren System) im Verhältnis zu den übrigen Systemen auch nur klein und von additivem Verhalten wenig verschieden sind.

Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte sich vielleicht auf folgende Weise geben lassen: Normalem Verhalten normaler Komponenten, ohne daß also eine Aenderung der Molekülzahl eintritt, entspricht ein mehr oder minder negativer Verlauf der  $\gamma$ -Kurven infolge gegenseitiger Beeinflussung der Oberflächenspannung der Komponenten. Im Grenzfall kann sich die Kurve dem additiven Verlauf nähern, eventuell ihn erreichen (Benzol-Toluol). Falls assoziierte Komplexe in den binären Mischungen isotherm zerfallen, werden die negativen Abweichungen mehr oder minder verstärkt. Bilden sich aber Verbindungen beider Stoffe unter Verminderung der gesamten Molekülzahl, so bewirkt dies positive Abweichung gegenüber dem Falle, wo sich die beiden Stoffe normal verhalten. Von der Größe der Abweichungen wird es nun abhängen, ob die  $\gamma$ -Kurve noch in toto negativ bleibt (Essigsäure-Wasser, Benzol-Chloroform)<sup>1)</sup> oder ob gerade die normale Verhalten entsprechenden negativen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze kompensiert werden, so daß additiver Verlauf resultiert (Chloroform-Azeton, Chloroform-Aether, Wasser-Salzsäure, Wasser-Salpetersäure) oder aber bereits positive Abweichungen auftreten (Wasser-Schwefelsäure). Auf diese Weise wären der Parallelismus mit dem Verlauf der Dampfdruckkurve sowie die Abweichungen von demselben verständlich.

Der Zusammenhang der beiden Eigenschaftskurven geht im besonderen aus den Versuchen von Ralph Palliser Worley<sup>2)</sup> hervor,

<sup>1)</sup> Auf Grund des langwelligen Refraktionsvermögens würde nach S. 213 Gesagtem im System Benzol-Chloroform eine Verbindung anzunehmen sein.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Lond. **105**, 260—272 und 273—282; 1914.

der sich folgendermaßen präzisieren läßt: Wenn bei bestimmter Temperatur die Dampfdrucke der Gemische zweier Flüssigkeiten mit den nach der Mischungsregel in molekularen Verhältnissen berechneten übereinstimmen, so stimmt bei derselben Temperatur die Oberflächenspannung der Gemische mit der nach

$$\gamma = V_1 \gamma_1 + V_2 \gamma_2 \dots \dots \dots (8)$$

berechneten überein, wenn  $V_1$  und  $V_2$  die Volumina der Flüssigkeiten in den Mischungen und  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  die Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten sind. Dies ist z. B. der Fall im System Benzol-Aethylenchlorid. Sind die Dampfdrucke größer als die berechneten, so sind die Oberflächenspannungen kleiner als die berechneten (z. B. Azeton-Kohlenstoffdisulfid); sind sie kleiner, so sind die Oberflächenspannungen größer (z. B. Pyridin-Essigsäure).

Die Beobachtung Worleys deckt sich im großen ganzen mit der oben gegebenen Erklärungsweise. Die Möglichkeit, daß bei additivem Verlauf der Dampfdruckkurve die  $\gamma$ -Kurven additiv sind, wird auch nach der früheren Erklärung als möglicher Grenzfall hingestellt. Andererseits unterscheidet sich die von Worley verwendete Formel für  $\gamma$  von der Whatmoughschen Formel 7, so daß auch aus diesem Grunde eine Verschiebung obiger Erklärungsweise für die Worley'schen Versuche dahin denkbar wäre, daß die Werte von  $\gamma$  bei normalem Verhalten normaler Komponenten nach Formel 8 in der Tat additiv sind.

Die im obigen Erklärungsversuche der Whatmoughschen Versuche angedeutete Tatsache, daß die Oberflächenspannung eine gegenseitige Eigenschaft ist, findet ihre Erklärung in dem Umstande, daß die Oberflächenspannung mit der van der Waalsschen Konstanten  $a$  in Beziehung steht. Wie Drucker<sup>1)</sup> ausführt, gilt für konstante Temperatur

$$a = \frac{1}{\gamma} \text{ konst.} \dots \dots \dots (9)$$

Auf Grund dieses Zusammenhanges läßt sich nun für die Oberflächenspannung  $\gamma$  binärer Mischungen eine ähnliche Formel, wie wir sie für die van der Waalssche Konstante  $a$  binärer Flüssigkeitsgemische S. 28 kennen gelernt haben, aufstellen, und zwar ist nach Drucker:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_1} x^2 + \frac{1}{\gamma_2} (1-x)^2 + \frac{1}{\gamma_{1,2}} x(1-x) \dots \dots (10)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 52, 678; 1905.

Eine ähnliche Beziehung ist von Poisson angegeben worden

$$\gamma = \gamma_1 x^2 + \gamma_2 (1-x)^2 + (1-x)x\gamma_{1.2} \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Der Ausdruck  $\gamma_{1.2}$  wird der gegenseitigen Beeinflussung der Oberflächenspannung der verschiedenen Komponenten gerecht, weshalb die  $\gamma_{1.2}$ -Werte für die einzelnen binären Mischungen über das gesamte Konzentrationsbereich konstante Werte liefern müssen.

Drucker zeigte nun, daß diese Konstanz von  $\gamma_{1.2}$ , d. h. die Formel 10, sehr gut zutrifft für die Systeme Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform und Aether-Benzol, bei welch letzterem System die Oberflächenspannungen der reinen Stoffe erheblich verschieden sind.

Beachtenswert ist der Umstand, daß auch im System Azeton-Chloroform, wo eine Verbindung vorliegt,  $\gamma_{1.2}$  über das gesamte Konzentrationsgebiet gut konstant ist, worauf wir noch weiter unten zurückkommen werden.

Weniger gut ist die Uebereinstimmung mit der Formel 10, bei den Systemen Aether-Schwefelkohlenstoff, Essigsäure-Benzol, Essigsäure-Tetrachlorkohlenstoff, wo  $\gamma_{1.2}$  einen ausgesprochenen Gang hat.

Hier handelt es sich aber um Systeme, in denen zumindest eine Komponente in erheblichem Maße assoziiert ist. In der Tat zeigte Drucker, daß der Gang in dem Wert von  $\gamma_{1.2}$  vermindert erscheint, wenn man die Essigsäure dimer annimmt.

Es gilt also die Formel auch, wenn die eine oder die andere Komponente assoziiert ist, falls gleichzeitig der Komplexitätsgrad erheblich ist, weil dann der Komplexzustand nicht merklich von der Konzentration abhängt, wohl aber würden wir bei geringem Komplexitätsgrad Abweichungen von der Formel beobachten.

Falls zwei Stoffe beispielsweise eine äquimolare Verbindung liefern, ist es andererseits auch wahrscheinlich, daß die Formel zu Recht besteht, da die hierdurch noch bedingten Massenwirkungsverhältnisse in die Konstante  $\gamma_{1.2}$  einbezogen erscheinen. So erklärt es sich z. B., daß im System Aether-Chloroform, wo eine äquimolare Verbindung vorliegt, gleichwohl Formel 10 gültig ist. In diesem Falle nimmt die Formel also den Charakter einer Interpolationsformel an, in der man mit einer Konstanten auskommt.

Im weiteren hat Drucker (loc. cit.) bei den Systemen Wasser-aliphatische Säuren gefunden, daß z. B.  $\gamma_{1.2}$  am wenigsten variiert, wenn das Verhältnis der Molekülzahl von Säure und Wasser zu 1 : 3 angenommen wird, wengleich auch hier die Konstanz noch zu wünschen übrig läßt. Es ist eine solche, wie auch Drucker hervorhebt,



a priori auch nicht zu erwarten, denn gerade die von Drucker untersuchten Systeme sind sehr komplizierter Natur, da neben der Assoziation der Komponenten die Bildung von gemischten Komplexen wahrscheinlich ist.

Vergleicht man die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie von der molekularen Konzentration binärer Mischungen, so scheint nach den Versuchen des Verfassers mit R. Meingast<sup>1)</sup>

Fig. 75.

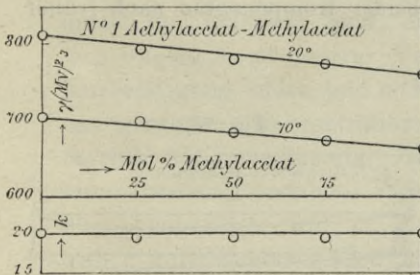
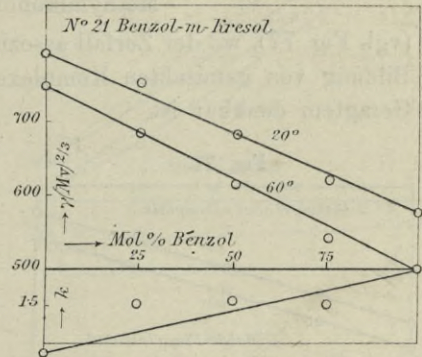


Fig. 76.



bei normalem Verhalten normaler Komponenten innerhalb der Fehlergrenze ziemlich strenge Additivität vorzuliegen. Dies ist z. B. bei den Systemen:

Äthylacetat-Methylacetat  
 Äthylacetat-Amylformiat  
 Dimethylanilin-m-Xylol  
 Chlorbenzol-Brombenzol

m-Xylol-o-Xylol  
 o-Xylol-p-Xylol  
 p-Xylol-m-Xylol

der Fall, wenn man die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie vom analytischen Molbruch der Komponenten additiv nach der einfachen Mischungsregel ansetzt.

Fig. 75 gibt beispielsweise die Abhängigkeit der  $\gamma(MV)^{2/3}$ -Werte und im unteren Teil der Figur der K-Werte (siehe weiter unten) in Abhängigkeit von der Konzentration ausgedrückt in Molbrüchen beim System Äthylacetat-Methylacetat wieder.

Additives Verhalten wurde aber auch beobachtet bei den Systemen:

Nitrobenzol-Dimethylanilin  
 Nitrobenzol-o-Toluidin  
 Äthylacetat-Äthylsuccinat

Äthylacetat-Isoamyläther  
 Benzol-Toluol  
 Benzol-m-Xylol

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 35, 1323; 1914.

sowie an Systemen, in denen der Zerfall assoziierter Moleküle der einen Komponente unzweifelhaft nach früher Gesagtem feststeht, wie bei

m-Kresol-Toluol,

m-Kresol-Benzol,

Fig. 76, ferner beim System Aethylazetat-Aethyltrichlorazetat, wo auf Grund der gemessenen Mischungswärme die Annahme einer exothermen Verbindung wahrscheinlich ist, und schließlich im System

Methylalkohol-Propylalkohol

(vgl. Fig. 77), wo der Zerfall assoziierter Komplexe neben gleichzeitiger Bildung von gemischten Komplexen beider Komponenten nach früher Gesagtem denkbar ist.

Fig. 77.

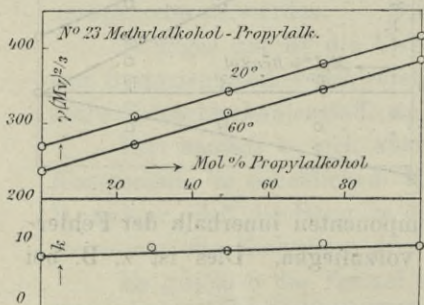
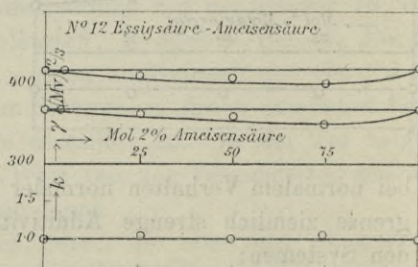


Fig. 78.



Negativer Verlauf der Kurve der molekularen Oberflächenspannung wurde beobachtet bei den Systemen:

Aethylazetat-Aethylbenzoat<sup>1)</sup>

Essigsäure-Ameisensäure (Fig. 78)

Nitrobenzol-Monoäthylanilin

Nitrobenzol-Monomethylanilin

Nitrobenzol-Diäthylanilin

Anilin Propylalkohol (Fig. 79)

zum Teil also Systemen mit assoziierten Komponenten, die in den Mischungen isotherm zerfallen.

Deutlich ausgeprägter positiver Verlauf wurde nur beobachtet bei den beiden Systemen

m-Kresol-o-Toluidin,

m-Kresol-Dimethylanilin,

wie z. B. Fig. 80 es zeigt, in denen die Bildung von Verbindungen in ganz erheblichen Konzentrationsbeträgen mit großer Sicherheit feststeht.

<sup>1)</sup> Hier liegt ein Inflexionspunkt vor.

Bei Betrachtung dieses Versuchsmateriales kommen wir zum Schluß, daß additiver Verlauf der  $\gamma(MV)^{2/3}$ -Kurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten sehr wahrscheinlich ist. Auf Assoziations- und Dissoziationserscheinungen in kleinen Beträgen scheint der Wert von  $\gamma(MV)^{2/3}$  in kaum nachweisbarem Grade anzusprechen, also auch nicht auf die Bildung von Komplexen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die sich infolge homöopolarer Valenzbetätigung bilden und nicht im gesamten Konzentrationsbereich mit unveränderter Zusammensetzung bestehen. Wohl aber beobachten wir in den bisher untersuchten Fällen bei Bildung stöchiometrisch konstant zusammengesetzter Verbindungen wie z. B. m-Kresolo-Toluidin bzw. m-Kresol-Dimethylanilin, wo die Verbindungen zu erheblichen Beträgen existieren dürften, deutlich positive Abweichungen. Andererseits sind bei voraussichtlichem Zerfall assoziierter Komplexe in den Mischungen (Anilin-Propylalkohol) negative Abweichungen der  $\gamma(MV)^{2/3}$ -Kurven beobachtet worden, wengleich solche in diesen Fällen nicht unbedingt vorliegen müssen, wie es das Beispiel m-Kresol-Benzol bzw. Toluol zeigt.

Bei Betrachtung dieses Versuchsmateriales kommen wir zum Schluß, daß additiver Verlauf der  $\gamma(MV)^{2/3}$ -Kurven bei normalem Verhalten normaler Komponenten sehr wahrscheinlich ist. Auf Assoziations- und Dissoziationserscheinungen in kleinen Beträgen scheint der Wert von  $\gamma(MV)^{2/3}$  in kaum nachweisbarem Grade anzusprechen, also auch nicht auf die Bildung von Komplexen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff, die sich infolge homöopolarer Valenzbetätigung bilden und nicht im gesamten Konzentrationsbereich mit unveränderter Zusammensetzung bestehen. Wohl aber beobachten wir in den bisher untersuchten Fällen bei Bildung stöchiometrisch konstant zusammengesetzter Verbindungen wie z. B. m-Kresolo-Toluidin bzw. m-Kresol-Dimethylanilin, wo die Verbindungen zu erheblichen Beträgen existieren dürften, deutlich positive Abweichungen. Andererseits sind bei voraussichtlichem Zerfall assoziierter Komplexe in den Mischungen (Anilin-Propylalkohol) negative Abweichungen der  $\gamma(MV)^{2/3}$ -Kurven beobachtet worden, wengleich solche in diesen Fällen nicht unbedingt vorliegen müssen, wie es das Beispiel m-Kresol-Benzol bzw. Toluol zeigt.

Fig. 79.

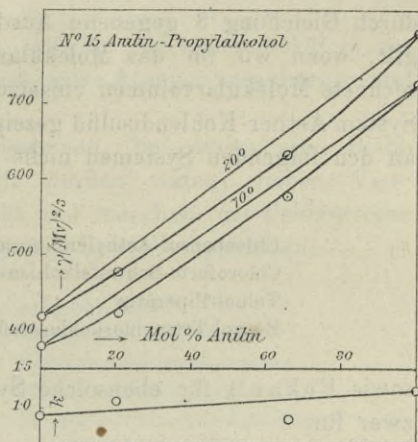
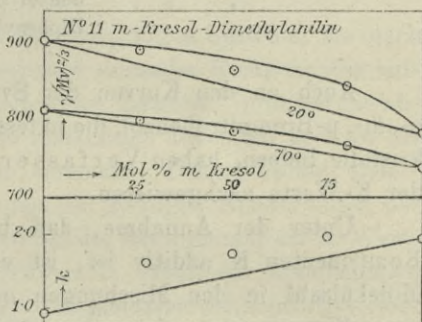


Fig. 80.



### 3. Die Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie.

Aus dem Temperaturkoeffizienten K der molekularen Oberflächenenergie können wir, wie wir gesehen haben, Schlüsse auf die Molekulargröße von reinen Stoffen in flüssigem Zustande ziehen, und es ist von

vornherein zu erwarten, daß ebenso die Werte von K chemische Reaktionen in binären Mischungen, die mit Aenderungen der Molekülzahl verlaufen, anzeigen werden. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß bei annähernd normalem Verhalten normaler Komponenten der durch Gleichung 3 gegebene Ausdruck für K auch für Mischungen gilt, wenn wir für das Molekularvolumen das mittlere, additiv berechnete Molekularvolumen einsetzen. Dies hat bereits Eötvös<sup>1)</sup> am System Aether-Kohlendisulfid gezeigt und später Ramsay und Aston<sup>2)</sup> an den folgenden Systemen nicht assoziierter Komponenten

	K
Chlorbenzol-Aethylendibromid . . . . .	2,225 bis 2,079
Chloroform-Schwefelkohlenstoff . . . . .	2,016 „ 1,802
Toluol-Piperidin . . . . .	2,291 „ 2,007
Benzol-Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	2,165 „ 2,072

sowie Pekar<sup>3)</sup> für ebensolche Systeme normaler Komponenten, und zwar für

	K
Aethyläther (2,30) Kohlendisulfid (2,03) . . . . .	0,233
„ „ Benzol (2,33) . . . . .	0,226
„ „ Diphenylamin . . . . .	0,234

Auch an den Kurven der Systeme o-, m-, p-Chlornitrobenzol-o-, m-, p-Bromnitrobenzol, die in festem Zustande isomorphe Mischungskristalle liefern, haben Verfasser und R. E. Ehrlich<sup>4)</sup> Additivität der K-Werte nachgewiesen.

Unter der Annahme, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten K additiv ist, ist es klar, daß Aenderungen in der Molekülzahl in den Mischungen oder Aenderungen der Molekülzahl einer Komponente infolge Assoziation durch abnorme Werte von K in der Mischung sich zu erkennen geben werden. So hat z. B. Pekar die Werte von K für die Systeme von Schwefel einerseits, Kohlendisulfid bzw. Schwefelchlorür andererseits untersucht, indem zur Berechnung der Werte von K der Reihe nach das Molekül des gelösten Schwefels zu S<sub>8</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>4</sub> und S angenommen wurde; es ergab sich:

<sup>1)</sup> Matematikai és Termeszett. u dományi Értesítő 4, 34; 1885/86 und Wied. Ann. 27, 448; 1886.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 89; 1894 und Proc. Roy. Soc. 56, 182; 1894.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 39, 433; 1902.

<sup>4)</sup> Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt Wien 58, 659; 1908.

Berechnet für	in Kohlendisulfid	in Schwefelchlorür
S <sub>8</sub>	2,11	2,28
S <sub>6</sub>	2,07	2,17
S <sub>4</sub>	2,01	1,98
S	1,58	1,19

Aus den Versuchen sieht man also, daß das Schwefelmolekül in genannten Systemen zum mindesten aus sechs Atomen zusammengesetzt sein muß.

Eine größere Anzahl von Systemen, bei denen eine Reihe anderer Eigenschaftskurven geprüft worden waren, haben Verfasser und Meingast<sup>1)</sup> untersucht und innerhalb der Fehlergrenze die Additivität von K bei nachfolgenden Systemen gefunden:

Aethylazetat-Methylazetat (Fig. 75)	o-Xylol-p-Xylol
Aethylazetat-Trichlorazetat	Nitrobenzol-Diäthylanilin
Propylazetat-Amylformiat	Nitrobenzol-Dimethylanilin
Aethylazetat-Amylazetat	Nitrobenzol-Monoäthylanilin
Benzol-Toluol	Nitrobenzol-Monomethylanilin
Benzol m-Xylol	m-Xylol-Dimethylanilin
m-Xylol-o-Xylol	Chlorbenzol-Brombenzol
m-Xylol-p-Xylol	

Wie man sieht, sind das vor allem diejenigen Systeme, die nach allem früher Gesagten normales Verhalten normaler Komponenten aufweisen. Es sind aber auch einzelne Systeme darunter, in denen die abnormen Mischungswärmen chemische Reaktionen andeuten, so z. B. die Systeme Aethylazetat-Trichlorazetat einerseits, Benzol-Toluol andererseits. Wahrscheinlich sind diese mit so geringen Aenderungen der Molekülzahl verbunden, daß dieselben bei der Bestimmung der K-Werte nicht zum Ausdruck kommen. In Fällen, in denen die Komponenten assoziiert sind, sind die K-Werte der Komponenten bekanntlich kleiner infolge des Umstandes, daß das Molekulargewicht größer ist als das für die Berechnung des Molekularvolumens verwendete, aus der Gasdichte erschlossene Molekulargewicht. Wenn man also bei Mischung einer oder beider assoziierter Komponenten die denselben entsprechenden K-Werte, die kleiner sind, als normalem Verhalten entspricht, additiv ansetzt, so wird K additiv sein, falls in den Mischungen keine Aenderung der gesamten Molekülzahl eintritt. Vermehrt sich dieselbe infolge Dissoziation der assoziierten Komplexe, so wird K größer sein, als der Mischungsregel entspricht. Tritt eine weitgehende Asso-

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. **35**, 1723; 1914.

ziation, also Bildung von Verbindungen in den Mischungen ein, so wird K kleiner sein, als nach der Mischungsregel sich ergibt. Laufen Dissoziation assoziierter Komponenten und Assoziation verschiedener Molekül-gattungen nebeneinander, so wird je nach dem Superponieren des einen oder des anderen Einflusses K größer oder kleiner sein können, als der Mischungsregel entspricht. Als bei Systemen, in denen eine oder beide Komponenten assoziiert waren (also die K-Werte der beiden Stoffe erheblich kleiner als 2,1), die K-Werte additiv in Abhängigkeit der Molbrüche angesetzt wurden, wurde im besonderen bei den Systemen Essigsäure-Ameisensäure, siehe Fig. 78, und Methylalkohol-Propylalkohol, siehe Fig. 77, Additivität von K beobachtet. Der Einfluß der Assoziation und Dissoziation scheint sich in diesen Fällen innerhalb der Fehlergrenze gegenseitig zu kompensieren. In den Systemen

Toluol-m-Kresol,

Benzol-m-Kresol

(Fig. 76), wo in der Mischung die assoziierten Moleküle von m-Kresol isotherm zerfallen, sind, wie erwähnt, die K-Werte größer, als die Mischungsregel lehrt.

Der isotherme Zerfall von m-Kresol scheint auch in den Mischungen mit Anilin, Dimethylanilin, siehe Fig. 80, und o-Toluidin zu superponieren, weil auch hier trotz unzweifelhaften Eintretens von Verbindungen beider Stoffe die K-Werte positive Abweichungen von der Mischungsregel aufweisen.

In Fällen, wo exotherme Reaktionen die Molekülzahl des Systems ändern, werden naturgemäß die K-Werte kleiner werden müssen, je höherer Temperatur das Temperaturintervall entspricht, aus dem die Werte von K berechnet wurden, weil ja mit steigender Temperatur die exothermen Komplexe zerfallen. Bei endothermen Komplexen wäre das Umgekehrte der Fall.

So haben beispielsweise Verfasser und R. Ehrlich<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß mit steigender Temperatur bei äquimolaren Mischungen von Anilin-m-Kresol und Anilin-Phenol der bei tieferen Temperaturen anomal kleine K-Wert sich mit steigender Temperatur dem normalen Wert von 2,12 nähert.

Der Zerfall der Verbindungen von Anilin und den isomeren Nitrophenolen, deren Existenz in festem Zustande sich zum Teil aus dem Zustandsdiagramm ergibt, ist in den knapp über der Schmelztemperatur

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 28, 831; 1907.

gelegenen Temperaturintervallen so weitgehend, daß die Werte von  $K$  der äquimolaren Mischung der genannten Systeme vom Normalwert nur wenig mehr abweichen<sup>1)</sup>).

Wir haben also in der Messung von  $K$  ein Mittel in der Hand, um über die Molekularkonstitution binärer flüssiger Gemische Aufschluß zu erhalten.

Allerdings muß man bedenken, daß bei geringen Beträgen von Assoziation oder Dissoziation die Abweichungen von  $K$  in die Fehlergrenze des Experimentes fallen.

Auf die hierdurch entstehende Unsicherheit bei der Charakterisierung reiner Stoffe haben wir bereits S. 122 hingewiesen.

Immerhin wird aber bei größeren Beträgen von Assoziation oder Dissoziation in den Gemischen die Messung von  $K$  zumindest in qualitativer Beziehung gute Anhaltspunkte liefern.

### Schlußwort.

Uebersehen wir den Zusammenhang der Eigenschaftskurven flüssiger binärer Gemische mit ihrer molekularen Konstitution, so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

Normalem Verhalten normaler Komponenten in den Mischungen entspricht im allgemeinen ein leicht positiver Verlauf der Mischungswärme- und Dampfdruckkurven bzw. ein je nach Umständen positiver oder negativer Verlauf der Volumänderungskurven. Bei allen drei Eigenschaftskurven tritt streng additiver Verlauf nur in besonderen Fällen ein bei annähernder Gleichheit der kritischen Drucke (isofluide Flüssigkeiten nach Biron). Abweichungen vom berechenbaren Verlauf der Mischungswärmekurven im Sinne von Wärmeentwicklung bzw. Wärmeabsorption zeigen qualitativ mit großer Schärfe exotherme bzw. endotherme Reaktionen an, in der Regel also Bildung bzw. Zerfall exothermer Komplexe. Sie deuten also auf Verminderung bzw. Vermehrung der wahren Molzahl. Während sich quantitative Schlüsse auf die wahre Molzahl aus der Mischungswärme allein nicht ziehen lassen, läßt sich dies aus dem Vergleich der für normales Verhalten berechenbaren mit den experimentell beobachteten Dampfdruckkurven in einiger Annäherung tun (Dolezaleks Methode).

Aus den Volumänderungskurven allein lassen sich keine bindenden Schlüsse auf die Aenderung der Molzahl in dem in bezug auf

---

<sup>1)</sup> R. Kremann und E. Philippi, Monatsh. f. Chem. **29**, 891; 1908.

Mischungswärme und Dampfdruck dargelegten Sinne ziehen, da den beiden inversen Arten der Aenderung der Molekülzahl kein eindeutig bestimmbares Vorzeichen der Volumänderung zukommt. Von den übrigen Eigenschaftskurven scheint das Brechungsvermögen sichtbarer Wellen nicht eindeutig das Fehlen oder Eintreten chemischer Reaktionen in einem Flüssigkeitsgemisch anzuzeigen. Ein gleiches gilt auch für das magnetische Drehungsvermögen. Hingegen lassen positive Abweichungen der Kurven des langwelligen Refraktionsvermögens, der inneren Reibung, der Oberflächenspannung bzw. der molekularen Oberflächenenergie mit erheblicher Sicherheit den Schluß auf Reaktionen, die mit Verminderung der Molekülzahl verlaufen, also auf Bildung von Verbindungen zu. Der umgekehrte Schluß auf das Fehlen von Verbindungen aus dem Fehlen positiver Abweichung bei diesen Eigenschaftskurven dürfte jedoch unstatthaft sein.

Während wir bei diesen Eigenschaftskurven bei besonders starken negativen Abweichungen den Schluß auf die inverse Art von Reaktionen, Zerfall assoziierter Komplexe, in den Mischungen ziehen dürften, scheint bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Verlauf der Kurven nicht eindeutig bestimmbar, indem diese hier je nach Umständen negativ bis im Grenzfall mehr oder minder streng additiv sein können.

Bei der Deutung der Eigenschaftskurven darf schließlich auch nicht außer acht gelassen werden, daß im besonderen bei assoziierten Komponenten deren isothermer Zerfall in den binären Mischungen neben der Bildung von Komplexen verlaufen kann. In solchen Fällen werden die beiden inversen Arten von chemischen Reaktionen inverse Einflüsse auf den Verlauf der Eigenschaftskurven ausüben und zu einer Kompensationskurve führen, deren Typus je nach dem Ueberwiegen des einen oder des anderen Einflusses verschieden sein, im Grenzfall additivem Verlauf entsprechen kann, ein Umstand, dessen Nichtberücksichtigung bei der Deutung von Eigenschaftskurven gegebenenfalls leicht zu falschen Schlüssen führt.





**Siebenter Band, 1902.** 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

**Achter Band, 1903.** 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre, (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitrosoverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

**Neunter Band, 1904.** 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudolf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

**Zehnter Band, 1905.** 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

**Elfter Band, 1906.** 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweissstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

**Zwölfter Band, 1907.** 1/3: Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. — 7/8: Die Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann. Mit 38 Abbildungen. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer. Mit 28 Abbildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Von Prof. Dr. G. Carrara. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. Mit 1 Abbildung.

**Dreizehnter Band, 1908.** 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von Dr. A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt.

**Vierzehnter Band, 1909.** 1/3: Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffes. Von Prof. Dr. S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Vilhelm Ortved und Max Speter. Mit 3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen. — 6/7: Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und physiologische

III 17575  
L. inw.

Druk. U. J. Zam. 356. 10.000.

Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. — Dr. Heinrich Wieland.

**Fünfzehnter Band. 1910.** 1: Der Verdichtungs- und Verteilungs-Koeffizienten zwischen Wasser und Luft. — 2/3: Die Allotropie der chemischen Elemente. — 4/6: Lavoisier und seine Zeitgenossen. — 7: Chemie der Gerbstoffe. Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe. Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufklärung.

**Sechzehnter Band. 1911.** 1/3: Die Nahrungsmittel. — 4/7: Die Bekämpfung der Chinakrankheiten. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7: Die Konstitution der Chinaalkaloide. Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel. Mit 3 Abbildungen. — 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. Juan Faguy Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von Dr. Werner Mecklenburg.

**Siebzehnter Band. 1911.** 1/5: Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen des Lichts. Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen. — 9: Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Von Prof. Dr. Felix Ehrlich. — 10/12: Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Von Prof. Dr. A. Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth. — 10/12: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernst'schen Wärmetheorem. Von Dr. F. Pollitzer. Mit 9 Abbildungen.

Von Band XVIII an je 12 Hefte im Abonnement 15 M., einzeln 1 M. 50 Pf.

**Achtzehnter Band. 1912.** 1/6: Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 2 Kurven. 7/9: Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Von Dr. Paul Kappmeier. Mit 4 Texttafeln. — 10/12: Die Nitramine und ihre Isomeren. Von Dr. H. J. Backhaus.

**Neunzehnter Band. 1913.** 1: Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. Von Dr. Paul Ruggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/3: Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein. — 4/6: Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Von Prof. Dr. Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Streit über die Substitutionstheorie. 1834—1845. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 8/10: Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen. — 11: Verbindungen, Lösungen, Gemenge. In elementarer Darstellung von Prof. Dr. W. Herz. Mit 2 Abbildungen. Die Photochemie der Zukunft. Von Prof. Dr. Giacomo Ciamician. Deutsch von Privatdozent Dr. H. Grossmann. — 12: Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Experimentelle Studien von Prof. Dr. Angelo Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth.

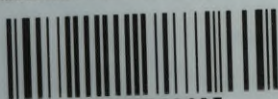
**Zwanzigster Band. 1913.** 1/4: Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Von St. Cannizzaro †. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung. Von Prof. Dr. B. Lino Vanzetti und Dr. Max Speter. — 5/7: Die elektrolytische Darstellung des Ferricyanalkaliums. Von Dr. phil. Georg Grube. Mit 11 Abbildungen. — 8/9: Analytische Chemie des Methylalkohols. Von Priv.-Doz. Dr. H. Bauer. Mit 7 Abbildungen. — 10: Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen. Von Prof. Dr. Tad. Estreich. Mit 6 Abbildungen. — 11/12: Die chemische Technologie des Vanadins. Von Dr. Gustav Fester. Mit 3 Abbildungen.

**Einundzwanzigster Band. 1914.** 1/3: Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Von Dr. Niels Bjerrum. Mit 11 Abbildungen. — 4: Gärung und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen. Von Dr. E. Häggglund. Mit 4 Abbildungen. — 5/7: Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren. Von Dr. J. Lifschitz. Mit 15 Abbildungen. 8/11: Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Von Prof. Dr. G. Pellini. Deutsch von Prof. Dr. B. L. Vanzetti. Mit 6 Abbildungen. 12: Physikalische Chemie und Patentrecht. Von Victor Samter †. Aus dem Nachgelassenen herausgegeben und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann.

**Zweiundzwanzigster Band. 1915.** 1/2: Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen. Von Dr. Georg Cohn. — 3/10: Englands Handelskrieg und die chemische Industrie. Von Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann. — 11: Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. Von Dr. Erik Häggglund. — 12: Die chemische Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie. Von Prof. Dr. F. Röhm. Mit 7 Abbildungen.

**Dreiundzwanzigster Band. 1916.** 1/3: Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Von Prof. Dr. H. Grossmann.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300635

haft in Stuttgart.