13. *Ueber den Dampfdruck coexistenter Phasen; von Mathias Cantor.*

§ 1. Mischt man zwei Flüssigkeiten, welche sich gegenseitig begrenzt lösen, so erhält man zwei verschieden zusammengesetzte Lösungen. Diese Lösungen beeinflussen einander nicht, wenn sie zur Berührung gebracht werden — sie bilden zwei coexistente Phasen. Ein Beispiel für ein derartiges Verhalten bieten die gesättigten Lösungen von Aether in Wasser und Wasser in Aether. Für solche coexistente Lösungen hat Konowalow¹⁾ allgemein den Satz aufgestellt, dass ihre Dämpfe gleiche Spannkraft und gleiche Zusammensetzung besäßen. Dieser Satz fand durch einige Versuche Konowalow's eine experimentelle Bestätigung und ist in die verbreitetsten Lehrbücher, z. B. Ostwald's Allgem. Chemie, Nernst's Theoret. Chemie u. a. m. übergegangen. Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass nichtsdestoweniger dieser Satz im allgemeinen *unrichtig* ist.

Bei der Behandlung dieser Frage erweist es sich als zweckmässig, eine bestimmte Benennung für die Bestandtheile einer Phase festzusetzen. Derjenige Bestandtheil, dessen Menge, ohne die Homogenität der Phase zu stören, beliebig vermehrt werden kann, soll als Lösungsmittel, der zweite Bestandtheil, bei dessen Vermehrung die Phase ihre Homogenität verliert, als das Gelöste bezeichnet werden.

§ 2. Konowalow gelangt zu seinem Satz durch zwei verschiedene Betrachtungen:

a) Grenzen die beiden coexistenten Phasen aneinander und eine derselben an einen Dampfraum, so soll der Druck in diesem Raum nur abhängen von der Zusammensetzung der Schicht, welche an diesen Raum grenzt. Diese Zusammen-

1) D. Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 219. 1881.

setzung bleibt ungeändert, wie gross oder klein die Menge der zweiten Phase gewählt wird. Dadurch, dass diese Menge beliebig verändert wird, könne aber die Zusammensetzung der ganzen Flüssigkeit von der ersten bis zu der zweiten Phase geändert werden, ohne dass dabei der Dampf eine Veränderung erfahren würde. Deswegen sollen die Dämpfe beider Phasen identisch sein.

Zwar würde in der angegebenen Weise niemals erreicht, dass das Gemenge beider Phasen in eine einzige übergeht, aber das soll den gezogenen Schluss nicht stören, weil eine beliebig kleine Temperaturänderung ausreichen würde, um dies zu bewirken.

b) Die zweite Ueberlegung Konowalow's ist von Ostwald¹⁾ in der folgenden anschaulichen Weise wiedergegeben worden.

Befindet sich in dem ringförmigen Gefäss (vgl. nebenstehende Figur) bei *a* die eine, bei *b* die andere flüssige Phase und in *c* der Dampf der Flüssigkeiten, so soll, falls der Dampf über *a* eine andere Spannung oder Zusammensetzung als über *b* hätte, eine fortdauernde Destillation oder Diffusion des Dampfes von der einen zur anderen Seite stattfinden, weil sich die Flüssigkeiten durch Diffusion immer wieder ausgleichen würden. Es wäre dadurch ein Perpetuum mobile realisiert, was unmöglich ist.

Die Unrichtigkeit *beider* Ableitungen erhellt nun aus dem Folgenden:

ad a) Es wird hier angenommen, dass der Dampfdruck über einer Phase unabhängig ist von der Menge, in welcher diese vorhanden ist. Diese Annahme ist aber nur richtig, solange diese Menge nicht unter eine bestimmte Grenze sinkt. Denn wie ich²⁾ nachgewiesen habe, hängt der Dampfdruck dünner Flüssigkeitsschichten auch ab von der Dicke der Schicht und der Natur der Fläche, auf welchen sie ausgebreitet sind, sobald die Dicke kleiner als die Wirkungsweite wird.

1) W. Ostwald, Allgem. Chemie, 2. Aufl. 2. p. 644. 1891.

2) M. Cantor, Wied. Ann. 56. p. 492. 1895.

Wenn daher die Menge derjenigen Phase, welche an den Dampfraum grenzt, so weit abnimmt, dass die Dicke der Schicht, welche die zweite Phase überzieht, kleiner als die Wirkungsweite wird, so wird der Druck des Dampfes über dieser Schicht sich mit abnehmender Schichtdicke stetig ändern. Die von Konowalow gedachte kleine Temperaturänderung bewirkt nun bloss eine stetige Verminderung der ersten Phase und damit ist, sobald die Dicke der Schicht kleiner als die Wirkungsweite geworden, im allgemeinen auch eine stetige Aenderung des Dampfdruckes nothwendig verbunden. Bei den von Konowalow angenommenen Verhältnissen, wo eine kleine Menge der Phase, welche den Dampfraum begrenzt, mit beliebig grossen Mengen der zweiten Phase in Berührung steht, wird eben auch der Dampfdruck mit der Temperatur beliebig rasch von dem Werth, welchen er für die erste Phase besitzt, zu dem für die zweite übergehen, keineswegs aber kann geschlossen werden, dass diese beiden Werthe gleich gross sein müssten.

ad b) Bei dieser Ableitung ist der Irrthum in der Voraussetzung enthalten, dass die durch Verdampfen aus der einen und Niederschlag auf der anderen Phase erzeugte Veränderung unter allen Umständen durch Diffusion der Flüssigkeiten rückgängig gemacht würde. Dies ist nun durchaus nicht der Fall. Es sei der Stoff *A*, welcher als Lösungsmittel in der ersten Phase bei *a* enthalten sein soll, in dem Dampf über *a* reichlicher enthalten als über *b* und es soll der Dampf dieses Stoffes von *a* nach *b* diffundiren und sich dort niederschlagen. Dann würde allerdings *A* theilweise in die zweite Phase hineindiffundiren, es würde aber gleichzeitig auch eine Diffusion des zweiten Bestandtheiles in die condensirte Schicht stattfinden und zwar würden diese Vorgänge aufhören, sobald diese Schicht die Zusammensetzung der ersten Phase hat, weil dann die zwei coexistenten Phasen aneinander grenzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung nicht weiter beeinflussen. Der Erfolg der Diffusion wird demnach die *Neubildung* der ersten über der zweiten Phase sein und nicht, wie angenommen, die Wiederherstellung des Anfangszustandes. Zugleich wird in analoger Weise auch über *a* eine Schicht von *b* entstehen können. Nun ist, wie oben bemerkt, der Drucke über *a* und *b*

von der Dicke dieser Schichten abhängig. Das Gleichgewicht im Dampfraum wird eintreten, wenn die entstandenen Schichten solche Dicken erreicht haben, dass die von ihnen ausgesandten Dämpfe gleiche Beschaffenheit haben. Der Dampf, welcher in dem *so* erreichten Gleichgewichtszustand den Raum *c* erfüllt, ist aber weder der der ersten, noch der der zweiten Phase, seine Zusammensetzung ist überhaupt durch die Natur der Flüssigkeiten allein noch gar nicht bestimmt, indem diese auch von dem Verhältniss der Flächen abhängig wird, mit welchen die Flüssigkeiten an den Dampfraum grenzen.

In dem Dampfe einer flüssigen Phase kann somit derjenige Stoff, welcher als Lösungsmittel in ihr enthalten ist, eine *höhere* Concentration besitzen als in dem Dampf der anderen Phase, in welcher derselbe Stoff sich als gelöster befindet, ohne dass durch die Diffusion ein Perpetuum mobile realisirt würde, womit die Unrichtigkeit auch der zweiten Ableitung dargethan ist.

§ 3. Der inverse Vorgang, bei welchem ein Uebergang eines Stoffes aus dem Dampfe der Phase, welche ihn als Gelöstes enthält, zu der, wo er als Lösungsmittel vorhanden ist, würde allerdings durch Diffusion der Flüssigkeiten rückgängig gemacht werden. Allein es genügt, dass der Partialdruck des Stoffes über der ersten gleich *oder kleiner* als über der zweiten flüssigen Phase ist, damit ein derartiger Vorgang unmöglich wird. Die *Gleichheit* der Partialdrucke über beiden Phasen würde nur *dann* allgemein als nothwendige Bedingung resultiren, wenn der Vorgang *umkehrbar* wäre, das ist nach dem Vorhergehenden aber nicht der Fall.

Man gelangt sonach auch hier zu dem Resultat, wonach es mit der Coexistenz zweier flüssiger Phasen verträglich ist, dass ihre Dämpfe *verschieden* zusammengesetzt sind, so zwar, dass die *Concentration eines Stoffes im Dampfe jener Phase grösser ist, welche ihn als Lösungsmittel enthält, als in dem Dampfe derjenigen, in welcher er als Gelöstes vorhanden ist.*

§. 4. Wenn im Vorhergehenden nachgewiesen wurde, dass die Dämpfe coexistenter Phasen im allgemeinen verschieden zusammengesetzt sein werden, so ist damit nicht ausgeschlossen, dass in speciellen Fällen, wo den Flüssigkeiten

besondere Eigenschaften zukommen, gleichwohl die seither angenommene Gleichheit wirklich eintritt. Im Hinblick auf die Versuche Konowalow's erscheint die Aufsuchung der nothwendigen Bedingungen, welche diese Gleichheit erfordert, von Interesse.

Man gelangt zu denselben durch Betrachtung des folgenden isothermen und umkehrbaren Kreisprocesses.

Es seien die beiden flüssigen Phasen voneinander isolirt, jede in Berührung mit ihrem Dampfe gegeben.

Lässt man (mit Hülfe halbdurchlässiger Membranen) aus der ersten Phase die Bestandtheile in demselben Mengenverhältniss verdampfen, in welchem sie in der Flüssigkeit enthalten sind, so bleibt die Zusammensetzung der letzteren dabei ungeändert. Die Dämpfe sollen über der zweiten Phase condensirt werden und werden auf ihr eine Schicht der ersten Phase bilden. Wird diese Schicht unter Leistung capillarer Arbeit entfernt und wieder mit der ersten Phase vereinigt, so ist der Anfangszustand wiederhergestellt und es muss die Summe der Arbeiten dieses Kreisprocesses verschwinden. Wenn nun die Partialdrucke beider Stoffe über den zwei Phasen gleich gross sind, so würde das Verdampfen und die Condensation keine Arbeit beanspruchen und es müssten die capillaren Arbeiten für sich verschwinden. Bezeichnen T_1 und T_2 die Spannungen der beiden flüssigen Phasen in den Grenzflächen gegen ihre Dämpfe, und T_{12} die Spannung in ihrer Berührungsfläche, so folgt daraus, dass

$$(1) \quad T_1 + T_{12} - T_2 = 0.$$

In gleicher Weise kann man die zweite Phase verdampfen und auf der ersten condensiren lassen, was zu der Bedingung führt:

$$(2) \quad T_2 + T_{12} - T_1 = 0.$$

Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$T_{12} = 0, \quad T_1 = T_2,$$

d. h. die Partialdrucke der Dämpfe zweier coexistenter Phasen werden nur dann einander gleich, wenn die Oberflächenspannungen der flüssigen Phasen denselben Werth haben und

die Spannung in der gemeinsamen Fläche derselben verschwindet. Diese Bedingungen werden *im allgemeinen* durchaus nicht erfüllt, wohl aber dürften sie ziemlich angenähert bei den Lösungspaaren zutreffen, welche durch Vermischen zweier Flüssigkeiten entstehen, deren Capillarconstanten nicht bedeutend voneinander abweichen und sich gegenseitig ziemlich reichlich lösen. Nur von den Dämpfen der coexistenten Lösungen solcher Flüssigkeiten lassen sich gleiche Partialdrucke erwarten.

§ 5. Was nun schliesslich die Versuche betrifft, welche den besprochenen Satz bestätigen sollen, so ist zunächst zu bemerken, dass weder von Konowalow, noch meines Wissens von anderen die *Zusammensetzung* der Dämpfe coexistenter Phasen untersucht worden ist. Die Versuche Konowalow's haben lediglich die Gleichheit der *Gesamtdrucke* für einige Lösungspaare ergeben; eine Ergänzung dieser Versuche erscheint deswegen höchst wünschenswerth. Es wäre vielleicht zweckmässig, bei der Bestimmung der Spannkraft den coexistenten Lösungspaaren kleine Mengen des Lösungsmittels zuzusetzen, weil sonst selbst geringe Verdampfung oder Condensation Anlass zur Bildung der zweiten Phase geben kann und man dann statt des Druckes der untersuchten die *Summe der Drucke* beider Phasen bestimmen würde.

Auch in der Thermodynamik von Planck¹⁾ wird der Satz entwickelt, dass coexistente Phasen denselben Dampf aussenden. Bei seiner Herleitung wird eben die Beschaffenheit der Grenzflächen der flüssigen Phasen gegen den gemeinsamen Dampfraum nicht berücksichtigt und stillschweigend vorausgesetzt, dass zwei flüssige coexistente Phasen mit denjenigen Flächeneigenschaften an einen *gemeinsamen* Dampfraum grenzen können, welche sie voneinander isolirt gegen ihre eigenen Dämpfe besitzen, während hier gezeigt wurde, dass eine derartige Anordnung im allgemeinen *keinen Gleichgewichtsfall* darstellt, dass vielmehr eine *Veränderung der Grenzflächen* dem Eintritt des Gleichgewichtes vorhergeht. Wenn man den von Planck seinen Betrachtungen zu Grunde gelegten Ansatz durch Hinzufügen der auf die Grenzflächen bezüglichen Glieder

1) M. Planck, Thermodynamik. Leipzig 1897. p. 168.

vervollständigt, so kann die Aufgabe allgemeiner als hier behandelt und namentlich der Einfluss der *Art der Anordnung* der verschiedenen Theile eines Systems auf das Gleichgewicht desselben untersucht werden. Es soll dies bei einer späteren Gelegenheit geschehen, bei welcher dann auch auf die ziemlich häufigen Anwendungen des hier als unrichtig erwiesenen Satzes eingegangen werden soll.

Strassburg, Physikalisches Inst., December 1898.

(Eingegangen 23. December 1898.)