**5. Über die Volumenänderung
beim Phasenwechsel binärer Gemische I;
von R. Hollmann.**

Die äußere Analogie der Erscheinungen, welche den Schmelzprozeß und die Verdampfung begleiten, besteht nur bei niedrigen Drucken. Während die Dampfspannungskurve (p, T) einer Flüssigkeit im kritischen Punkt ihr Ende erreicht, können solche kritische Punkte nach der von G. Tammann¹⁾ aufgestellten Hypothese nicht auftreten, sobald eine der am Gleichgewicht beteiligten Phasen kristallisiert ist. Das zur Stütze dieser Hypothese erbrachte experimentelle Material²⁾ widerspricht derselben in keinem Punkt, enthält vielmehr vielfach eine direkte Bestätigung auf Grund jener Hypothese vorhergesagter Erscheinungen. Da somit die den Zustandswechsel einheitlicher Stoffe begleitenden Erscheinungen verschieden sind, je nachdem es sich um Schmelzung oder Verdampfung handelt, muß eine ähnliche Verschiedenheit beim Schmelzen bez. Verdampfen von Gemischen erwartet werden.

Es ist nun Zweck dieser Abhandlung, auf den Gang der Volumenänderung während des Phasenwechsels näher einzugehen. Dabei werden in erster Linie binäre Gemische berücksichtigt, doch lassen sich folgende Ableitungen in manchen Fällen auch auf Gemische aus mehr, als zwei Komponenten anwenden.

Während sich der Phasenwechsel einheitlicher Stoffe und die Umwandlungen in zusammengesetzten nonvarianten Systemen bei einer bestimmten Temperatur ($p = \text{konst.}$) vollzieht, erstreckt sich bekanntlich der Phasenwechsel von Gemischen in der Regel über ein Temperaturintervall. Im allgemeinen ist dabei das Verhältnis der Komponenten in den koexistierenden

1) G. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chem. **21**. p. 17. 1896; Wied. Ann. **62**. p. 280. 1897.

2) Vgl. G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903.

Phasen ein verschiedenes; haben die Phasen dieselbe Zusammensetzung, oder entspricht bei drei Phasen die Zusammensetzung einer von ihnen der Bedingung, daß die beiden anderen aus derselben gebildet werden können, so ist die Temperatur bei konstantem Druck ein Maximum oder Minimum, bez. der Druck bei konstanter Temperatur ein Minimum oder Maximum.¹⁾ Solche Gemische verhalten sich in vielen Beziehungen wie einheitliche Stoffe.

1. Das Volumen homogener Phasen.

Die Abhängigkeit des Volumens homogener Phasen v vom Mischungsverhältnis der Komponenten x und von der Temperatur T bei konstantem Druck p wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(1) \quad dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T} dx + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, x} dT.$$

Bezeichnen wir mit v_0 das Volumen der Gewichtseinheit eines Gemisches bei der Temperatur T_0 , ferner die spezifischen Volumina der beiden Komponenten bei derselben Temperatur bez. mit v_0' und v_0'' , und mit x den Bruchteil der zweiten Komponente, so ist:

$$v_0 = (1 - x) v_0' + x v_0'' + \Delta_v,$$

oder

$$(2) \quad v_0 = (v_0'' - v_0') x + v_0' + \Delta_v,$$

wo Δ_v , welches sowohl positive als auch negative Werte haben kann, die den Mischungsakt begleitende Volumenänderung bedeutet. Differenzieren wir Gleichung (2) partiell nach x und T , so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T} = v_0'' - v_0' + \left(\frac{\partial \Delta_v}{\partial x} \right)_{p, T}$$

und

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, x} = \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] x + \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{p, x} + \left(\frac{\partial \Delta_v}{\partial T} \right)_{p, x}.$$

1) J. W. Gibbs, Thermodynam. Studien. Übers. von W. Ostwald, p. 150 u. 152. 1892.

Substituieren wir diese Gleichungen in Gleichung (1), so erhalten wir für dv folgenden Ausdruck:

$$dv = \left[v_0'' - v_0' + \left(\frac{\partial \Delta_v}{\partial x} \right)_{p, T} \right] dx + \left\{ \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] x + \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{p, x} + \left(\frac{\partial \Delta_v}{\partial T} \right)_{p, x} \right\} dT.$$

Beim Integrieren dieser Gleichung ergibt sich der Wert der Integrationskonstanten C zu v_0' , da bei $T = T_0$ und $x = 0$ $v = v_0'$ ist.

Setzen wir in erster Annäherung $\Delta_v = 0$, so vereinfacht sich der Ausdruck für dv zu

$$(3) \quad dv = (v'' - v') dx + \left\{ \left[\left(\frac{\partial v''}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] x + \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{p, x} \right\} dT.$$

Im folgenden werden wir uns stets dieser vereinfachten Gleichung bedienen.

Da die Annahme, daß $\Delta_v = 0$ ist, ohne Einschränkung in betreff des Aggregatzustandes gemacht worden ist, müssen wir jetzt zusehen, wie weit dieselbe mit der Erfahrung in Einklang steht.

Soweit homogene kristallisierte Gemische in Betracht kommen, wird unsere Annahme durch die bekannten Untersuchungen von Retgers über das spezifische Gewicht von Mischkristallen in weitgehendem Maße gerechtfertigt. Die Retgerssche Regel gilt genau genommen nur für die Temperatur seiner Versuche (Zimmertemperatur), doch ist es sehr wahrscheinlich, daß der Wert von Δ_v , der tatsächlich wohl vorhanden sein mag, auch bei allen anderen Temperaturen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Anders steht es dagegen mit der Volumenisotheorie von flüssigen Gemischen. Dieselbe ist durchaus nicht immer eine gerade Linie. Um nur eines von den bekanntesten Beispielen anzuführen, bei denen die Voraussetzung $\Delta_v = 0$ nicht zutrifft, seien die Alkohol-Wassermischungen erwähnt, wo $\Delta_v < 0$ ist. Da jedoch die den Mischungsvorgang begleitende Kontraktion bez. Dilatation oft nur unbedeutend ist, so kann die Annahme, daß $\Delta_v = 0$ ist, in solchen Fällen immerhin als Näherungsregel Anwendung finden.

Bei gasförmigen Gemischen kommt hier die Regel von Amagat¹⁾ in Betracht, welche für Gasgemische unter konstantem Druck dasselbe besagt, wie die Retgerssche Regel für Mischkristalle. Strenge Gültigkeit erlangt erstere als Grenzesetz erst bei unendlicher Verdünnung. Da wir es jedoch hier mit gesättigten Dämpfen zu tun haben, gilt auch die Amagatsche Regel wohl nur mit einer gewissen Annäherung.

Die vereinfachte Gleichung (3) ist somit nur dann anwendbar, wenn den soeben besprochenen Regelmäßigkeiten genügt ist. In allen anderen Fällen ist $\Delta_v = f(x, T)$ durch den Versuch zu ermitteln.

2. Das Volumen heterogener Systeme.

Unterscheiden wir die bei der Temperatur T koexistierenden Phasen durch die Indizes 1 und 2 und bezeichnen den Bruchteil der zweiten Phase mit γ , so daß von der ersten Phase $1 - \gamma$ Gewichtseinheiten vorhanden sind, so haben wir

$$v_T = v_{1T}(1 - \gamma) + v_{2T}\gamma$$

und

$$(4) \quad dv = (v_2 - v_1) d\gamma + (1 - \gamma) dv_1 + \gamma dv_2.$$

Unsere Aufgabe besteht nun darin, diese Gleichung auf die Form zu bringen

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{p, T} dx + \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, x} dT.$$

Sei x die Konzentration des heterogenen Systems und x_1 und x_2 die bez. Konzentrationen der Phasen, so lehrt eine einfache geometrische Betrachtung, daß

$$(5) \quad \gamma = \frac{x_1 - x}{x_1 - x_2},$$

da x mit dem Schwerpunkt der in den Punkten x_1 und x_2 gedachten Massen der Phasen zusammenfällt.

1) E. H. Amagat, Compt. rend. 127. p. 88. 1898; vgl. auch J. D. van der Waals, Kontinuität 2. p. 53 ff. 1900.

Da bei koexistierenden Phasen

$$(6) \quad \begin{cases} x_1 = f_1'(T), \\ x_2 = f_2'(T), \end{cases}$$

so ist augenscheinlich

$$(7) \quad \gamma = F(x, T),$$

und für $d\gamma$ können wir setzen

$$(8) \quad d\gamma = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial T} dT.$$

Werden die Gleichungen (6) in die mit den Indizes 1 und 2 versehene Gleichung (3) statt x eingesetzt, so gehen dieselben über in

$$(9) \quad \begin{cases} dv_1 = \{(v_1'' - v_1')f_1'(T) + \left[\left(\frac{\partial v_1''}{\partial T}\right)_{p,x} - \left(\frac{\partial v_1'}{\partial T}\right)_{p,x}\right]f_1'(T) \\ \quad \quad \quad + \left(\frac{\partial v_1'}{\partial T}\right)_{p,x}\} dT, \\ dv_2 = \{(v_2'' - v_2')f_2'(T) + \left[\left(\frac{\partial v_2''}{\partial T}\right)_{p,x} - \left(\frac{\partial v_2'}{\partial T}\right)_{p,x}\right]f_2'(T) \\ \quad \quad \quad + \left(\frac{\partial v_2'}{\partial T}\right)_{p,x}\} dT, \end{cases}$$

wofür wir abgekürzt setzen

$$(9) \quad \begin{cases} dv_1 = \varphi_1'(T) dT, \\ dv_2 = \varphi_2'(T) dT. \end{cases}$$

Durch Integration wird hieraus erhalten

$$(10) \quad \begin{cases} v_1 = \varphi_1(T), \\ v_2 = \varphi_2(T). \end{cases}$$

Hiermit ist unsere Aufgabe gelöst, denn die Gleichungen (8) bis (10) in (4) substituiert, ergeben eine neue Gleichung, welche das Volumen eines heterogenen Systems in Abhängigkeit von x und T darstellt. Bevor wir jedoch substituieren, untersuchen wir noch den partiellen Differentialquotienten $\partial F/\partial x$, da sich dabei eine bemerkenswerte Eigenschaft ergibt, von der wir später Gebrauch machen werden.

Differenzieren wir Gleichung (5), welche augenscheinlich mit (7) identisch ist, partiell nach x , so erhalten wir

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{-1}{x_1 - x_2}.$$

Führen wir jetzt die angedeuteten Substitutionen aus, so erhält die gesuchte Gleichung folgende Gestalt:

$$(11) \quad \left\{ dv = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{f_2 - f_1} dx + \left[(\varphi_2 - \varphi_1) \frac{\partial F}{\partial T} + (1 - F) \varphi_1'(T) + F \varphi_2'(T) \right] dT. \right.$$

Um diese Gleichung zu integrieren, müssen x_1 und x_2 als Funktionen der Temperatur bekannt sein. Dieselben sind durch den Versuch zu ermitteln. Zugleich sind x_1 und x_2 die Grenzen, zwischen denen sich bei konstanter Temperatur x bewegen kann, ohne daß das System aufhört, ein heterogenes zu sein, denn bei $x = x_1$ ist $\gamma = 0$ und $v = v_1$, und ist $x = x_2$, so ist $\gamma = 1$ und $v = v_2$.

Setzen wir in Gleichung (11) $dx = 0$ und integrieren zwischen den Grenzen T_1 und T_2 , welche die niedrigste bez. höchste Temperatur vorstellen mögen, wo ein Gemisch von gegebener Konzentration als heterogenes System bestehen kann, so erhalten wir die totale Volumenänderung beim Phasenwechsel eines binären Gemisches. Wir bezeichnen dieselbe mit $\Delta v_{2,1}$.

Da Gleichung (11) nicht sogleich erkennen läßt, welcher Anteil jeder Phase des Systems im gegebenen Augenblick zukommt, leiten wir den Inhalt der eckigen Klammer vor dT auf etwas anderem Wege noch einmal her, um ihn dann für den praktischen Gebrauch noch zu vereinfachen.

Bezeichnen wir mit v_{1T_1} das Volumen der Gewichtseinheit der ersten Phase des Gemisches bei der Temperatur T_1 , wo der Phasenwechsel beginnt, mit λ und v_{1T} die Menge und das Volumen der Gewichtseinheit derselben Phase von einigermaßen geänderter Zusammensetzung bei einer höheren Temperatur $T > T_1$, und mit γ und v_{2T} die Menge bez. das spezifische Volumen der beim Phasenwechsel entstandenen zweiten Phase bei derselben Temperatur T , so ist die totale Volumenänderung beim Erwärmen von T_1 auf T

$$(12) \quad \Delta v_{T T_1} = \lambda v_{1T} + \gamma v_{2T} - v_{1T_1},$$

wo λ und γ zwei positive Zahlen sind, welche außerdem nur noch der Bedingung unterworfen sind, daß ihre Summe gleich 1 ist.

Substituieren wir an Stelle von v_{1T} und v_{2T} die mit den auf die entsprechenden Phasen bezüglichen Indizes versehenen Integrale der Gleichung (3), so geht Gleichung (12) über in

$$\begin{aligned} \Delta v_{T T_1} = & v'_{10} \lambda + (v'_{10} - v'_{10}) x_1 \lambda + \left(\frac{\partial v_1'}{\partial T} \right)_{p, x} (T - T_0) \lambda \\ & + \left[\left(\frac{\partial v_1'}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v_1'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] (T - T_0) x_1 \lambda \\ & + v'_{20} \gamma + (v'_{20} - v'_{20}) x_2 \gamma + \left(\frac{\partial v_2'}{\partial T} \right)_{p, x} (T - T_0) \gamma \\ & + \left[\left(\frac{\partial v_2'}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v_2'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] (T - T_0) x_2 \gamma - v_{1T_1}. \end{aligned}$$

Bei der Differentiation dieser Gleichung ist darauf zu achten, daß v_{1T_1} , sowie T_0 konstant sind, somit nur nach x_1 , x_2 , T , λ und γ zu differenzieren ist ($T - T_0 = t$):

$$(13) \left\{ \begin{aligned} d \Delta v = & v'_{10} d\lambda + (v'_{10} - v'_{10}) d(x_1 \lambda) + \left(\frac{\partial v_1'}{\partial T} \right)_{p, x} d(t \lambda) \\ & + \left[\left(\frac{\partial v_1'}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v_1'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] d(t x_1 \lambda) \\ & + v'_{20} d\gamma + (v'_{20} - v'_{20}) d(x_2 \gamma) + \left(\frac{\partial v_2'}{\partial T} \right)_{p, x} d(t \gamma) \\ & + \left[\left(\frac{\partial v_2'}{\partial T} \right)_{p, x} - \left(\frac{\partial v_2'}{\partial T} \right)_{p, x} \right] d(t x_2 \gamma). \end{aligned} \right.$$

Um diesen Ausdruck zu integrieren, müssen x_1 und x_2 , sowie λ und γ als Funktionen von T bekannt sein. Sind die Gleichungen (6) gegeben, so sind λ und γ ebenfalls bekannte Temperaturfunktionen:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda = & \frac{x - x_2}{x_1 - x_2} = F_1(T), \\ \gamma = & \frac{x_1 - x}{x_1 - x_2} = F_2(T). \end{aligned} \right.$$

Werden die Gleichungen (6) und (14) in (13) statt x_1 , x_2 , λ und γ eingesetzt, so läßt sich letztere integrieren. Der auf den ersten Blick etwas schwerfällige Ausdruck, der dadurch netstehen würde, kann jedoch bedeutend vereinfacht werden.

Die eckigen Klammern enthalten nämlich Differenzen sehr kleiner echter Brüche; x_1 und λ bez. x_2 und γ sind ebenfalls

echte Brüche, so daß diese Produkte neben den anderen in der Gleichung vorkommenden Größen vernachlässigt werden können. Kommt es nicht auf sehr große Genauigkeit an, oder sind die Werte der partiellen Differentialquotienten $\partial v_1' / \partial T$ und $\partial v_2' / \partial T$ durch den Versuch nicht genau genug festzustellen, um in die Rechnung eingeführt zu werden, so können auch die damit behafteten Glieder gegenüber den übrig bleibenden vernachlässigt werden, um so mehr da diese Differentialquotienten, die an und für sich sehr kleine Werte besitzen, echte Brüche als Faktoren neben sich haben.

Das Integral von (13) erhält nach diesen Vereinfachungen folgende Gestalt:

$$(15) \quad \begin{cases} \int d\Delta v = v_1' \int d\lambda + (v_1'' - v_1') \int d(x_1 \lambda) \\ \quad + v_2' \int d\gamma + (v_2'' - v_2') \int d(x_2 \gamma) + C, \end{cases}$$

wobei x_1 , x_2 , λ und γ statt der Funktionen (6) und (14) geschrieben sind.

Wird diese Gleichung zwischen den Grenzen T_1 und T_2 integriert, so erhält man die gesuchte Größe $\Delta v_{2,1}$ mit einer Genauigkeit, die in vielen Fällen ausreichend ist.

Da bei $T = T_1$ $\Delta v = 0$ ist, so ist die Konstante C ebenfalls gleich Null.

Zur Ausführung der Integration empfiehlt es sich, statt der Gleichungen (6) die entsprechenden in Koordinatenpapier eingetragenen Kurven zu benutzen und die durch graphische Interpolation gewonnenen x_1 - und x_2 -Werte zur Berechnung von λ und γ nach Gleichung (14) zu verwerten.

3. Die $(v, x, T)_p$ -Fläche für homogene Phasen und heterogene Systeme aus zwei Komponenten.

Stellen wir uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem mit den Achsen v , x und T vor, wo x alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, so stellt Gleichung (3), mit den entsprechenden Indizes versehen, zwei Flächen vor, welche homogenen Phasen entsprechen. Das diese beiden Flächen verbindende Stück der Volumenfläche entspricht heterogenen Zu-

ständen; die Gestalt dieses Teiles wird durch Gleichung (11) wiedergegeben.

Die allgemeinen Eigenschaften der Fläche ergeben sich aus der Diskussion der entsprechenden Gleichungen.

a) *Schnitte für $T = \text{konst.}$* Setzen wir in Gleichungen (3) und (11) $dT = 0$, so zeigt zunächst Gleichung (3), daß diese Schnitte mit den Flächen für homogene Phasen gerade Linien sind, wenn $\Delta_v = 0$ ist.

Da Gleichung (11) bei $dT = 0$ übergeht in

$$\frac{dv}{dx} = \frac{q_2 - q_1}{f_2 - f_1},$$

wofür wir auch schreiben können (vgl. Gleichung (6) und (10))

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v_2 - v_1}{x_2 - x_1},$$

so geht hieraus unmittelbar hervor, daß

$$\left(\frac{dv}{dx} \right)_{p,T} = \text{konst.}$$

Da alle Eigenschaften koexistierender Phasen nur eine Funktion der Temperatur sind ($p = \text{konst.}$), so sind sie bei konstanter Temperatur ebenfalls konstant.¹⁾

Diese Eigenschaft der Volumenfläche für heterogene Zustände, daß die Schnitte für konstante Temperatur sämtlich Gerade sind, ist um so mehr bemerkenswert, als sie vollständig unabhängig ist von der Voraussetzung, welche zur vereinfachten Form von Gleichung (3) geführt hatte, daß nämlich $\Delta_v = 0$ angenommen wurde.

Ist die Gestalt der Kurven $x_1 = f_1(T)$ und $x_2 = f_2(T)$ bekannt, welche wir Grenzkurven nennen wollen, da sie die Flächen, welche homogenen Phasen korrespondieren, gegen das heterogene Flächenstück abgrenzen, so kann man sich letzteres dadurch entstanden denken, daß eine Gerade längs den Grenzkurven gleitet, wobei sie sich parallel der v, T -Ebene bewegt.

b) *Schnitte für $x = \text{konst.}$* Wird in der Gleichung für homogene Phasen (Gleichung (3)) $dx = 0$ gesetzt, so gibt

1) Dasselbe Ergebnis folgt analytisch aus Gleichung (6), die nur noch differenziert zu werden braucht, und Gleichung (9), wenn $dT = 0$ gesetzt wird.

$(dv/dT)_x$ die gesuchte Richtung der Schnitte an. Setzen wir in erster Annäherung:

$$\frac{\partial v'}{\partial T} = \alpha' v'_0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial v''}{\partial T} = \alpha'' v''_0,$$

so sind auch diese Schnitte gerade Linien. Da die Wahl von T_0 , wo $v = v_0$ ist, freisteht, kann diese Temperatur beliebig nahe von T_1 angenommen werden, so daß die Gleichung $v = F(T)$ innerhalb der gewählten Grenzen als Gleichung ersten Grades gelten darf. Wie wir jedoch später, bei Gelegenheit der Darstellung der kritischen Umstände, sehen werden, ist diese Annahme nicht immer statthaft.

Während die bisher betrachteten Schnitte gerade Linien waren oder nur unbedeutend von solchen abweichen, hängt die Gestalt der Schnitte für $x = \text{konst.}$ durch das heterogene Gebiet nicht nur von der Gestalt der Grenzkurven ab, sondern auch vom Vorzeichen von $\Delta v_{2,1}$ für die reinen Komponenten, sowie von der relativen Größe von v'_1 , v''_1 und v'_2 , v''_2 . Die Gestalt dieser Schnitte ist aus der entsprechenden Gleichung ((11) oder (15)) nicht unmittelbar zu ersehen und läßt sich am einfachsten an der Hand räumlicher Modelle demonstrieren, welche zu diesem Zweck hier reproduziert sind.

Fassen wir zunächst den Phasenwechsel flüssig $\rightarrow$ gasförmig ins Auge, so ist $\Delta v_{2,1}$ positiv, höchstens gleich Null, niemals dagegen negativ. Nehmen wir den einfachsten Fall an, daß die Grenzkurven weder ein Maximum noch ein Minimum aufweisen, so hat die Volumenfläche die in Fig. 1 wiedergegebene Gestalt. Die Schnitte für $dx = 0$ sind durch schwarze Linien hervorgehoben. Die Richtung der Achsen ist aus der Figur ersichtlich. Die Projektionen der Grenzkurven auf die x, T -Ebene sind die bekannten Kurven, welche die Konzentration der siedenden Gemische und die Zusammensetzung des koexistierenden Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen.

Haben dagegen die Grenzkurven ein Maximum oder ein Minimum, wo $x_1 = x_2 = x$ ist, so verhalten sich die Gemische dieser Konzentration beim Phasenwechsel wie einheitliche Stoffe, und der mittlere, geschwungene Teil der Volumenfläche weist an der betreffenden Stelle eine der v -Achse parallele Gerade auf, während sie zu beiden Seiten derselben ähnlich gestaltet ist, wie in Fig. 1.

Bleiben wir bei den einfachen daselbst dargestellten Verhältnissen, und betrachten die Veränderungen, welche die Volumenfläche bei steigendem Druck erleidet, so wird zunächst die Differenz der spezifischen Volumina oder $\Delta v_{2,1}$ auf der ganzen Strecke kleiner, während der Charakter der Grenzkurven im allgemeinen gewahrt bleibt. Beim kritischen Druck der einen Komponente verschwindet die senkrechte Gerade z. B. in der Ebene $x=0$. Bei einem etwas höheren Druck geht dann der linke homogene Teil in der Nähe der Ebene $x=0$ kontinuierlich in den rechten homogenen Teil über, was durch Fig. 2 veranschaulicht wird. Das nachgebliebene Flächen-

$p = \text{konst.}$

Fig. 1.

$p = \text{konst.}$

Fig. 2.

stück, welches noch heterogenen Zuständen entspricht, wird bei weiter steigendem Druck allmählich vom Beschauer weg abgeschoben, um beim kritischen Druck der zweiten Komponente zu verschwinden.

Der Punkt P der in Fig. 2 kontinuierlichen Grenzkurve, wo die Tangente parallel der v, x -Ebene ist, entspricht der kritischen Faltenpunkttemperatur T_f , wo $v_1 = v_2$ und $x_1 = x_2$, somit die van der Waals¹⁾ mit $v_{2,1}$ bezeichnete Größe

$$v_2 - v_1 - (x_2 - x_1) \left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1} \right)_{p, T} = 0$$

ist, ohne daß dieses Nullwerden beim Überschreiten des Punktes P auf der Grenzkurve von einem Zeichenwechsel begleitet ist. Das zweite Mal wird $v_{2,1} = 0$ im Punkt C , wo die Tangente der Grenzkurve parallel der v, T -Ebene ist. Die entsprechende

1) J. D. van der Waals, *Kontinuität* 2. p. 109. 1900.

Temperatur ist die kritische Berührungspunktstemperatur T_{tg} , wo $v_{2,1}$ das Vorzeichen wechselt. Die zwischen den durch die Punkte P und C gehenden $(v, T)_{p,x}$ -Kurven liegenden Gemische zeigen retrograde Kondensation I (Kuenen).

Da die dargestellten Verhältnisse so gewählt sind, daß dem Bestandteil mit der niedrigeren kritischen Temperatur auch der niedrigere kritische Druck zukommt, so liegt der Faltenpunkt auf der Seite der kleinen (Flüssigkeits)-Volumina. Dementsprechend ist bei der Konstruktion der Fläche Fig. 2 darauf Rücksicht genommen, daß $(d^2 v_1 / d x_1^2)_{p,x}$ in der Nähe des Punktes P positiv¹⁾, mithin Δ_v nicht gleich Null ist. Ebenso wenig ist $(d^2 v / d T^2)_{p,x}$ in der Umgebung des Punktes C gleich Null, worauf bereits hingewiesen wurde.

Gibt es ein Gemisch mit einem minimalen bez. maximalen kritischen Druck, so schnürt sich das heterogene Gebiet in der Mitte zusammen, um bei weiter steigendem Druck in zwei getrennte Flächen zu zerfallen, die nach beiden Seiten hin abgeschoben werden, oder es zieht sich von den Seiten her zur Mitte zu zurück, bevor es beim maximalen kritischen Druck ganz verschwindet, um einer ununterbrochenen homogenen Fläche Platz zu machen. In beiden Fällen wird je nach den näheren Umständen retrograde Kondensation I oder II in je zwei verschiedenen Konzentrationsintervallen zur Beobachtung gelangen müssen.

Da beim Phasenwechsel flüssig $\rightarrow$ gasförmig die bei höheren Temperaturen stabile Phase immer ein größeres oder höchstens gleiches spezifisches Volumen besitzt, wie die bei niederen Temperaturen stabile, so entsprechen die Volumenverhältnisse beim Sieden binärer Gemische immer den soeben in groben Zügen geschilderten. Durchaus anders liegen dagegen die Verhältnisse beim Phasenwechsel kristallisiert $\rightarrow$ flüssig, wo das spezifische Volumen der flüssigen Phase sowohl größer, als auch kleiner sein kann, als dasjenige der koexistierenden kristallisierten Phase.

Denken wir uns zunächst kristallisierte Gemische (Mischkristalle) von solchen Komponenten, welche beide unter Ausdehnung schmelzen, so hat die Volumenfläche für $p = \text{konst.}$

1) J. D. van der Waals, l. c. p. 123.

einer solchen Kombination eine Gestalt, wie Fig. 1. Der einzige Unterschied besteht darin, daß $\Delta v_{2,1}$ vielmal kleiner ist, als in Systemen flüssig $\rightarrow$ gasförmig bei demselben Druck. Bei steigendem Druck wird der ganze heterogene Streifen schmaler, und schließlich wird die Differenz der spezifischen Volumina einer Komponente $\Delta v'_{2,1} = 0$. Bis hierher besteht noch große Ähnlichkeit mit der Verdampfung. Während jedoch dort bei noch höheren Drucken die homogenen Flächen allmählich zusammenfließen, behalten dieselben bei Systemen kristallisiert $\rightarrow$ flüssig ihre gegenseitige Neigung bei, so daß bei einer Komponente $\Delta v'_{2,1} < 0$ und bei der anderen $\Delta v''_{2,1} > 0$ ist. Daß der Δv -Wert, nachdem er von positiven Werten durch Null gegangen ist, negative Werte annimmt, während die Schmelzwärme nicht zu gleicher Zeit mit Δv gleich Null wird, ist zuerst von G. Tammann in seiner eingangs

Fig. 3. $p = \text{konst.}$

erwähnten Hypothese ausgesprochen worden. Beim Glaubersalz konnte Tammann¹⁾ das Null- und Negativwerden von Δv direkt beobachten und messen, während die Schmelzwärme erhebliche positive Werte beibehielt.

Die Volumenfläche für den Fall $\Delta v'_{2,1} < 0$ und $\Delta v''_{2,1} > 0$ ist in Fig. 3 wiedergegeben. Für die daselbst angedeuteten Verhältnisse liegt ein Beispiel in der Kombination

beim Drucke $p = 1 \text{ Atm. vor.}^2)$

Bei der dilatometrischen Untersuchung von Mischkristallen verschiedener Konzentrationen wurden die erwarteten Erscheinungen tatsächlich beobachtet. Da nicht die ganze

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen p. 254 ff. 1903.

2) Wasserhaltige Mischkristalle sind eigentlich ternäre Gemische. Da jedoch das Verhältnis einer Komponente (H_2O) zur Summe der beiden anderen (der anhydrischen Salze) ein konstantes ist, ordnen sich solche Mischungen, wenn sie nur genau den von der Formel geforderten Wassergehalt besitzen, dem Schema für binäre Gemische unter.

Mischungsreihe des Dekahydrates, wie das reine Chromat, bei der Spaltung das Hexahydrat liefert, wurden nur solche Mischungen untersucht, bei denen die Spaltung in niederes Hydrat und gesättigte Lösung nach diesem Schema stattfindet. Dabei wurden folgende Tatsachen festgestellt:

1. Mischkristalle dieser Kombination, welche bis ca. 65 Proz. Sulfat enthalten, schmelzen, wie das reine Chromat, unter Kontraktion, die mit zunehmendem Sulfatgehalt kleiner wird.

2. Mischkristalle, deren Sulfatgehalt 65 Proz. übersteigt, spalten sich unter Ausdehnung.

3. Dazwischen gibt es eine Konzentration (ca. 65 Proz. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ aq}$), bei welcher das Volumen vor und nach dem Phasenwechsel gleich groß ist.

4. Zahlreiche thermometrische Versuche mit allen dargestellten Gemischen ergaben stets eine bedeutende Entropiedifferenz zwischen den koexistierenden Phasen.

Diese Tatsachen und der Vergleich von Fig. 2 mit Fig. 3 müssen als neue Bestätigung der von G. Tammann behaupteten und am Beispiel des Glaubersalzes erwiesenen Nichtexistenz eines kritischen Punktes kristallisiert $\rightarrow$ flüssig betrachtet werden.¹⁾

Die Versuchsdaten werden im Zusammenhang mit dem übrigen die Kombination $\text{Na}_2(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4$ betreffenden Material in einer Arbeit über die Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle an anderer Stelle demnächst ausführlich mitgeteilt werden. Auf eine qualitative Übereinstimmung des beobachteten Ganges der Volumenänderung mit dem nach Gleichung (15) berechneten sei hier nur noch hingewiesen.

Die von Figg. 1 und 2 abweichende Gestalt des heterogenen Gebietes der Fläche Fig. 3 rechtfertigt noch eine kurze Besprechung derselben mit einem Hinweis auf die charakteristischen Unterschiede.

Die Schnitte für $dT=0$ weisen allerdings keine neue Gestalt auf, da sie auch hier gerade Linien sind, doch zeigt sich der Unterschied im Vorzeichen von $(dv/dx)_T$. Während bei Flächen, wie Figg. 1 und 2, der Wert von $(dv/dx)_T$ sich je nach der Richtung, in welcher x gemessen wird, zwischen

1) Vgl. auch die diesbez. Bemerkung des Verf. bei G. Tammann, l. c. p. 263.

$+\infty$ bez. $-\infty$ und einem endlichen positiven bez. negativen Wert bewegt, nimmt $(dv/dx)_T$ in Fig. 3 sukzessive alle Werte zwischen $+\infty$ und $-\infty$ an.

Eine ähnliche Verschiedenheit zeigt sich im Vorzeichen von $(d\Delta v/dT)_x$, welches in Figg. 1 und 2 stets positiv ist, in Fig. 3 jedoch bei einer Reihe von Gemischen von negativen Werten durch Null zu positiven Werten übergeht, auch dann, wenn $\Delta v_{2,1} = 0$ ist. Der geometrische Ort der Punkte, in welchen $(d\Delta v/dT)_x = 0$ ist, kann mit der Geraden $(dv/dx)_T = 0$ unter Umständen zum Schnitt gelangen, so daß in diesem einen Schnittpunkt die Tangentialebene der Fläche parallel der x, T -Ebene ist.

Da die Zahl der bei $p = 1$ Atm. unter Kontraktion schmelzenden bez. sich umwandelnden bekannten Stoffe nur eine geringe ist, ist es um so mehr zu bedauern, daß sich die wenigen von A. Steger¹⁾ mitgeteilten dilatometrischen Messungen am System $\text{HgJ}_2 - \text{AgJ}$ nicht zur Verifikation unserer Gleichung verwerten lassen. Eine Wiederholung der Versuche mit $\text{HgJ}_2 - \text{AgJ}$ -Mischungen ist daher sehr erwünscht.

Schließlich hat W. J. van Heteren²⁾ bei Zinnamalgamen im Dilatometer eine Umwandlung unter Kontraktion gefunden, doch besteht über den Charakter der dabei beteiligten Phasen noch keine Gewißheit, obgleich vorläufig das Vorhandensein von Mischkristallen angenommen wird.

Zusammenfassung.

Für die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische wurde eine Differentialgleichung abgeleitet, welcher sich die Beobachtungen an Mischungen von $\text{Na}_2(\text{Cr}, \text{S})\text{O}_4 \cdot 10 \text{ aq}$ qualitativ anschließen.

Aus den Volumen- und Entropieverhältnissen beim Phasenwechsel obiger Gemische wurde auf die Nichtexistenz eines kritischen Punktes kristallisiert $\rightarrow$ flüssig geschlossen.

Dorpat, 8./21. September 1903.

1) A. Steger, Zeitschr. f. physikal. Chem. **43**, p. 515. 1903.

2) W. J. van Heteren, Dissert. p. 71 ff. Amsterdam 1902.