IV. Ueber die Dampfspannungen der Flüssigkeitsgemische; von D. Konowalow.

(1. Abhandlung.)

Nach dem Dalton'schen Gesetz findet man bekanntlich den Druck eines Gemisches aus gegenseitig indifferenten und von der Condensation weit entfernten Gasen, indem man für jedes einzelne den Druck so berechnet, als wenn es den Raum allein erfüllte, und diese „Partialdrucke“ addirt. Ebenso verhalten sich nach den Versuchen von Magnus¹⁾ und Regnault²⁾ die gesättigten Dämpfe solcher Flüssigkeiten, die gar nicht ineinander löslich sind: die Spannkraft des Gemenges ist gleich der Summe der Spannkraften der Componenten. Lösen sich dagegen die Flüssigkeiten ineinander, so tritt (ebenfalls nach Versuchen von Magnus und Regnault) immer ein Verlust an Spannkraft ein, und es wird gewöhnlich angenommen, dass die Spannkraft bei Gemischen dieser Art einen mittleren Werth zwischen denen der beiden einzelnen Flüssigkeiten hat.³⁾

Indessen kennt man seit längerer Zeit Ausnahmen von dieser Regel.

So ist z. B. bei Gemischen von Ameisensäure und Wasser die Spannkraft kleiner als die des Wassers und der Ameisensäure für sich. — Roscoe hat gezeigt, dass eine Mischung von 77,5% Ameisensäure und 22,5% Wasser bei 760 mm Druck constant bei 107° siedet, während der Siedepunkt der Ameisensäure bei 101,1° lag.

Die Annahme, dass es sich hier um ein nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetztes Hydrat handelt, widerlegt er dadurch, dass bei einem anderen Druck eine andere Mischung als die angegebene constant siedet.

Jedenfalls wird das Verhalten der Stoffe in Dampfform in einem gewissen Zusammenhange zu demjenigen im flüssigen Zustande stehen. In diesem letzteren aber ist die vollstän-

1) Magnus, Pogg. Ann. 38. p. 481. 1836.

2) Regnault, Compt. rend. 39. p. 301, 345 u. 397. 1854; Pogg. Ann. 93. p. 537. 1854.

3) Wüllner, Experimentalphysik. 3. p. 567.

dige Unlöslichkeit nur ein Grenzfall; theilweise ineinander lösliche Flüssigkeiten bilden Zwischenstufen, und selbst unter den in allen Verhältnissen mischbaren Flüssigkeiten kann man diejenigen Fälle, wo die Trennung der Flüssigkeiten sehr leicht geschieht, von denjenigen unterscheiden, wo dieselbe ausserordentlich schwer ist.

Man kann erwarten, dass dementsprechend auch in Dampf- form die Grösse der Wechselwirkung variirt, und es liegt nahe, den Zusammenhang zwischen den Wirkungen in beiden Zuständen, dem flüssigen und dem dampfförmigen zu suchen. Zu diesem Zwecke eignen sich am besten die homologen Reihen. Die allmähliche Aenderung der Eigenschaften beim Uebergange von den ersten Gliedern der Reihe zu den mehr und mehr zusammengesetzten lässt die Erscheinungen leichter verfolgen und vergleichen. Ich habe daher unternommen, die Gemische dieser Körper mit einer bestimmten Flüssigkeit zu untersuchen. Die ausgewählten Reihen sind: die Alkoholreihe $C_nH_{2n+2}O$, und die Säurereihe $C_nH_{2n}O_2$. Als gemeinsame zweite Flüssigkeit wurde bei beiden Gruppen Wasser benutzt. Die ersten Glieder der beiden Reihen mischen sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Vom vierten Glied an bei den Alkoholen, vom fünften bei den Säuren bilden sich beim Zusammenmischen schon zwei Schichten, deren Zusammensetzung sich desto mehr der der reinen Flüssigkeiten nähert, je zusammengesetzter das Glied ist.

Die Untersuchung erstreckte sich auf die vier ersten Glieder der beiden Reihen. Es wurden für jede Flüssigkeit eine Anzahl Mischungen nach der Wage hergestellt und ihre Spannkraft bei möglichst identischen Temperaturen gemessen. Die erhaltenen Resultate wurden sodann graphisch dargestellt, indem die Procentgehalte als Abscissen und die Spannkraft als Ordinaten aufgetragen wurden. Die letzteren mussten zuerst durch graphische Interpolation auf die genau gleichen Temperaturen entsprechenden Grössen reducirt werden.

Die Methode.

Die Spannkraft der gesättigten Dämpfe ist bisher nach zwei verschiedenen Methoden untersucht worden. Die eine

besteht darin, die Siedetemperatur einer Flüssigkeit zu bestimmen, die sich unter einem gemessenen äusseren Drucke befindet. Bei der anderen verbreiten sich die Dämpfe in einem abgeschlossenen Raume, der kein fremdes Gas enthält, und man bestimmt den von ihnen hervorgebrachten Druck bei einer gemessenen Temperatur.

Für die vorliegende Aufgabe war nur die zweite Methode brauchbar, da nur diese gestattet, den Dampfraum beliebig klein zu machen, bei der Entwicklung von grossen Dampfmassen aber sich die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit im allgemeinen ändert. Es wurde daher im wesentlichen die Versuchsanordnung von Magnus¹⁾ gewählt. Doch waren in Einzelheiten einige Abänderungen nothwendig, da aus dem soeben erwähnten Grunde das Auskochen der Flüssigkeiten vermieden werden musste. So ergab sich

der im Folgenden beschriebene Apparat (s. Fig.). Zur Aufnahme der Flüssigkeit diente der geschlossene Schenkel *a* einer U-förmigen Röhre von 15 mm lichtem Durchmesser, dessen offener und längerer Schenkel *b* in den Hahn *β* endigte. An das untere Ende von *a* setzte sich eine enge Röhre *c* an, die ebenfalls durch einen Hahn *γ* geschlossen werden konnte. Auf die Röhren *a* und *b* war eine Millimetertheilung geätzt. In diesen Apparat wurde zunächst so viel Quecksilber gegossen, wie zur Ausfüllung der Röhren *a* und *c* und eines kleinen Theils von *b* nöthig war. Dann wurde *c* mit einem Trockenapparat und *b*

mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden. Sobald die letztere in Thätigkeit gesetzt wird, streicht trockene Luft durch die ganze Quecksilbermasse, die hierbei in der Röhre *b* steht, und indem man den Apparat gleichzeitig mit einer Bunsen'schen Flamme erwärmt, entfernt man in kurzer Zeit die letzten Spuren von Feuchtigkeit. Sodann bewirkt man durch Neigen des Apparates, dass sich *a* vollständig mit dem noch

1) Magnus, Pogg. Ann. 61. p. 225. 1844.

warmen Quecksilber füllt. Nunmehr wird die zu untersuchende Flüssigkeit in *c* mittelst eines feinen Trichters eingebracht (der Hahnkörper γ wird so lange entfernt) und *b* und *c* mit der Quecksilberluftpumpe verbunden. Man öffnet den Hahn γ und lässt die Flüssigkeit bis nahe an den Hahn steigen. Dann wird γ geschlossen und β geöffnet. Die Flüssigkeit sinkt, und über ihr bildet sich ein luftverdünnter Raum, der sich schnell mit der in der Flüssigkeit gelösten Luft füllt. Durch leichtes Erwärmen kann man den Vorgang beschleunigen. Nur in wenigen Fällen war es nöthig, diese Operation zu wiederholen, meistens war die Flüssigkeit bereits nach dem ersten mal so luftfrei, dass durch ihre Adhäsion an dem Glas eine Quecksilbersäule von ca. 100 mm getragen wurde. Freilich trennt sich hierbei gleichzeitig ein Theil der zu untersuchenden Mischung in Dampfform von der Flüssigkeit; die Menge desselben ist jedoch so gering, dass die Zusammensetzung des Gemisches dadurch nicht merklich geändert wird. Endlich erwärmt man leicht den über der Flüssigkeit befindlichen Raum so lange, bis durch den Druck der Gase die gewünschte Menge der Versuchssubstanz nach *a* hinübergetrieben ist. Der Rest wird aus *C* herausgesaugt und der Hahn γ wiederum geschlossen. Der Apparat ist nunmehr für den Versuch vorbereitet. Er wird in verticaler Stellung fixirt, *b* mittelst einer T-Röhre einerseits mit der Luftpumpe, andererseits mit einem offenen Manometer verbunden. Der eine Schenkel des letzteren liess sich vor einer verticalen Spiegelscala verschieben, welche mit dem Kathetometer controlirt war. Alle Verbindungen waren ausschliesslich aus Glas gefertigt, indem entweder die Glasröhren aneinander geschmolzen oder mit Siegelack ineinander gekittet waren. Die nöthige Beweglichkeit war den einzelnen Theilen durch eingeschaltete Glasfedern gewährt.

Das Röhrensystem *a*, *b* und *c*, das auf eine constante und messbare Temperatur gebracht werden sollte, tauchte etwa zur halben Länge in ein mit Wasser gefülltes Becherglas von 4,5 l Inhalt, das auf einem Sandbade stand und oben durch einen Holzdeckel geschlossen war. Dieser hatte Oeffnungen für die Röhren *b* und *c*, für zwei Thermometer

und für den Stab eines aus Glasröhren schlangenförmig gebogenen, leichten Rührers. Letzterer, durch einen electromagnetischen Motor getrieben, machte 50 bis 60 doppelte Gänge in der Minute. — Von den Thermometern hing eines, dessen Angaben als die Temperaturen der untersuchten Flüssigkeit angenommen wurden, unmittelbar neben *a*, das andere, durch welches die Gleichförmigkeit der Temperatur des Bades controlirt wurde, nahe der Wand des Becherglases. Beide, von Baudin gefertigt, waren in Halbgrade von ca. 1 mm Länge getheilt. Caliber und feste Punkte wurden controlirt. Die bei den benutzten Temperaturen unbedeutenden Correctionen auf das Luftthermometer (im Maximum $0,3^{\circ}$) wurden gemäss den Angaben von Kohlrausch¹⁾ vorgenommen. Ein drittes Thermometer, dessen Kugel sich oberhalb des Becherglases befand, diente zur Correction für den herausragenden Faden der beiden ersten.

Becherglas, Sandbad und Brenner waren nochmals mit einer Papphülle umgeben, in welcher sich an zwei gegenüberliegenden Stellen durch Glasplatten geschlossene Oeffnungen befanden. Man erwärmte das Bad auf eine Temperatur, die nur wenige Grad unterhalb der gewünschten lag, und drehte dann, falls dieselbe kleiner als etwa 50° war, den Brenner vollständig ab, während man anderenfalls eine kleine Flamme brennen liess. Die Temperatur stieg dann mit abnehmender Geschwindigkeit weiter und gelangte nach einigen Minuten zu einem Maximum, auf welchem sie sich während einer für die Beobachtung ausreichenden Zeit constant erhielt.

Der gesuchte Druck berechnet sich, wie bei Magnus, aus dem Barometerstand, der Höhendifferenz der Quecksilberoberflächen in den beiden Schenkeln des Manometers und derjenigen in den Röhren *a* und *b*. Die letztere war mit Hülfe der Luftpumpe und des Manometers stets auf höchstens 3 bis 5 mm herabgedrückt. Sie wurde, um die störenden Brechungen in den umgebenden Glashüllen zu vermeiden, direct auf der aufgeätzten Theilung mit einem Fernrohr abgelesen. Die Lage beider Theilungen gegeneinander aber

1) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 3. Aufl. p. 64.

wurde, ehe der Apparat mit Becherglas und Hülle umgeben war, mit dem Kathetometer bestimmt. Man vermeidet dadurch den Fehler, den bei nicht genau verticaler Stellung des Apparates der horizontale Abstand beider Röhren hervorruft. Selbstverständlich geschah die Ablesung nur dann, wenn das Quecksilber einen unveränderlichen Stand einhielt. Bei höheren Temperaturen gibt dies eine empfindlichere Probe auf die Constanz der Temperatur, als sie die Beobachtung des Thermometers gewährt.

Zur Prüfung des Apparates wurden zunächst Versuche mit destillirtem Wasser angestellt. In der folgenden Tabelle stelle ich unter *S* die erhaltenen Zahlen für die Spannkraft mit denjenigen zusammen, die sich für dieselben Temperaturen *T* aus Magnus' Interpolationsformel ergeben.

<i>T</i>	<i>S</i>		Differ. <i>M - K</i>	<i>T</i>	<i>S</i>		Differ. <i>M - K</i>
	nach Konowal.	nach Magnus			nach Konowal.	nach Magnus	
16,5°	13,7	13,9	+0,2	70,7°	239,8	279,8	-0,2
26,4	25,4	25,6	+0,2	80,45	359,4	360,6	+1,2
40,4	56,5	56,2	-0,3	90,0	523,4	524,8	+1,4
50,25	92,9	93,4	+0,5	91,25	549,95	550,4	+0,5
59,2	142,8	143,2	+0,4				

Zur Vergleichung mögen hier noch für einige Temperaturen die Differenzen δ zwischen Werthen aus derselben Formel und den von Magnus selbst direct beobachteten Zahlen folgen:

<i>T</i> = 16,82°	23,85°	44,9°	52,12°	58,66°	78,33°	91,34°
δ = +0,72	-0,22	-0,14	+0,72	+0,59	+0,45	-0,83

Man sieht, dass die von mir benutzte Methode gut ist.

Versuche.

A. Alkohol-Wasser-Mischungen.

1) Methylalkohol. 400 g käuflicher Methyalkohol wurden in Oxalsäureester verwandelt, der letztere durch Kochen mit Kalilauge verseift, und der Alkohol abdestillirt. Der durch Potasche aus der wässerigen Lösung abgeschiedene Alkohol wurde zunächst mit frisch geglühter Potasche getrocknet und dann über frisch gebranntem Kalk zweimal destillirt.

Diese, wie auch alle später zu erwähnenden fractionirten Destillationen wurden mit einem von Alvergnyat verfertigten Apparate mit fünf Kugeln und Platindrahtnetzen ausgeführt. Die Spannungen des reinen Alkohols ergaben sich wie folgt:

$T = 15,0^\circ$	$29,3^\circ$	$43,0^\circ$	$43,15^\circ$	$53,9^\circ$	$65,4^\circ$
$S = 72,4$	$153,4$	$292,4$	$295,0$	$470,3$	$756,6$

T bedeutet, wie auch stets im Folgenden, die Temperatur; S die Spannung in Millimetern Quecksilber von 0°C . Auf Grund dieser Zahlen ist die Curve A gezeichnet.

Mischungen mit Wasser. Die angegebenen Procentgehalte bezeichnen (wie stets im Folgenden) Gewichtsverhältnisse, die direct durch Wägung gefunden waren.

Wasser — 75,46%, Alkoh. — 24,54%		Wasser — 50,74%, Alkoh. — 49,26%		Wasser — 36,8%, Alkoh. — 63,6%		Wasser — 27,7%, Alkoh. — 72,3%	
T	S	T	S	T	S	T	S
17,25°	30,15	17,0°	44,5	12,55°	39,8	18,65°	63,7
29,9	62,6	29,9	90,6	29,75	104,2	29,25	112,8
43,2	126,2	43,3	177,3	43,7	206,2	43,2	224,6
53,6	207,25	53,5	284,0	54,0	330,2	53,5	357,8
64,9	345,7	65,5	479,9	65,7	543,45	65,5	591,7
84,25	750,8	76,7	747,6			71,15	747,7

Hiernach sind auf Taf. II die Curven für die mittleren Temperaturen $18,0^\circ$, $29,5^\circ$, $43,2^\circ$, $53,5^\circ$ und $65,2^\circ$ construirt. Abscissen sind die in der Mischung enthaltenen Procente Alkohol, Ordinaten die Spannkkräfte.

2) Aethylalkohol. Käuflicher absoluter Alkohol wurde über Kalk destillirt und der mittlere Theil des Destillats zur Untersuchung benutzt. In der folgenden Tabelle sind meine für den reinen Alkohol gefundenen Zahlen mit denen zusammengestellt, die sich aus Regnault's Beobachtungen nach Zeuner's Interpolationsformel berechnen.

T	S	
	Konowalow	Regnault
18,7°	41,3	41,1
35,5	106,3	105,9
49,5	215,3	214,7
65,4	443,8	444,0
76,55	766,5	766,1

Für die Mischungen mit Wasser ergab sich (vgl. Taf. II).

Alkoh. — 85,7% Wasser — 14,3%		Alkoh. — 68,12% Wasser — 31,98%		Alkoh. — 50,4% Wasser — 49,6%		Alkoh. — 33,13% Wasser — 66,87%	
<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>
17,4	35,9	18,1	34,2	15,3	27,4	21,15	85,1
40,7	133,3	40,45	123,0	15,5	27,7	40,9	107,1
60,45	346,35	60,65	327,8	40,6	117,5	60,45	281,6
70,2	532,5	70,35	509,7	60,05	301,4	70,4	438,7
79,65	782,9	80,5	768,7	59,65	295,7	80,25	654,0
79,95	789,5	—	—	70,3	473,4	—	—
—	—	—	—	70,15	470,7	—	—
—	—	—	—	80,5	720,0	—	—
—	—	—	—	80,55	720,9	—	—

Der reine Alkohol, sowie eine Reihe von Mischungen, unter denen sich auch diejenige zu gleichen Theilen befindet, sind bereits von Wüllner untersucht worden. Seine Resultate weichen jedoch von den meinigen und ebenso für den reinen Alkohol von denen von Regnault zum Theil nicht unerheblich ab.

3. Propylalkohol. 300 g käuflicher Propylalkohol (von Kahlbaum) wurden mit frisch gebranntem Kalk getrocknet und fractionirt. Für die Versuche wurde der bei 97° (Barometerstand, $B_0 = 749,2$) constant siedende Theil (50 g) benutzt. Es ergab sich (vgl. die Curve C):

<i>T</i> = 11,5°	16,8°	21,8°	28,35°	30,6°	33,75°	39,1°	49,2°	52,35°
<i>S</i> = 8,1	10,0	17,2	24,7	29,5	35,7	48,3	85,3	101,0
<i>T</i> = 59,4°	59,9°	70,4°	74,9°	80,5°	81,75°	81,9°	89,6°	98,6°
<i>S</i> = 143,25	146,9	245,8	304,2	384,1	405,2	406,4	561,7	794,9

Ebenso für ein anderes Präparat, das in derselben Weise behandelt wurde:

<i>T</i> = 16,5°	52,4°	59,9°	70,5°	82,1°
<i>S</i> = 10,9	101,1	148,5	247,7	411,4

Die Zahlen beider Reihen stimmen gut überein; gleichwohl können sie nicht als die vollkommen genauen Werthe für reinen Propylalkohol gelten, da bei der Darstellung des Präparates die Möglichkeit kleiner Verunreinigungen nicht ausgeschlossen ist und beide Proben aus derselben Quelle bezogen waren. Für die Mischungen mit Wasser erhielt ich (s. Taf. II).

Wasser—63,8% Alkoh. — 6,2%		Wasser—76,2% Alkoh. —21,8%		Wasser—64,1% Alkoh. —35,9%		Wasser—47,2% Alkoh. —52,8%		Wasser—37,7% Alkoh. —62,3%		Wasser—11,2% Alkoh. —88,8%	
T	S	T	S	T	S	T	S	T	S	T	S
17,65	20,8	16,25	19,0	16,25	19,2	19,65	24,5	19,4	25,1	19,4	19,4
40,3	79,4	32,6	51,2	33,0	54,6	32,35	52,9	33,0	56,8	32,55	42,7
51,0	138,7	42,9	91,2	42,35	91,8	40,15	82,6	42,7	94,8	42,2	71,1
59,8	214,2	52,1	149,0	50,65	141,75	51,55	149,8	51,05	148,7	51,2	119,2
69,35	334,1	51,45	144,2	60,5	231,5	60,95	237,5	60,5	234,8	61,35	195,05
80,85	540,3	61,4	235,1	70,9	368,8	71,4	382,8	71,43	384,1	70,85	295,5
88,5	740,4	70,55	357,2	80,3	546,0	81,4	579,9	81,4	586,0	80,65	455,8
—	—	80,75	547,5	88,0	745,3	87,7	749,9	87,6	749,0	89,4	649,6
—	—	88,6	747,0	—	—	—	—	—	—	90,55	751,2

4) Isobutylalkohol. Das nächste Glied der homologen Reihe normaler Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, der normale Butylalkohol, ist schwer in grösserer Menge rein darzustellen. Mit ihm theilt aber sein isomerer Isobutylalkohol die Eigenschaft, sich im Wasser nur theilweise zu lösen, und da mir die Kenntniss gerade derartiger Flüssigkeiten an sich von Interesse zu sein schien, habe ich den Gährungsbutylalkohol (Isobutylalkohol) untersucht. — 300 g käuflicher Alkohol (von Kahlbaum), über Kalk getrocknet und fractionirt, lieferten ein bei 107,8 bis 108,0° ($B_0 = 761,4$) siedendes Präparat, für welches sich folgende Spannungen ergaben:

$T = 15,8^\circ$	$30,85^\circ$	$51,0^\circ$	$61,25^\circ$	$70,9^\circ$	$80,2^\circ$	$91,2^\circ$	$100,05^\circ$
$S = 6,55$	$17,5$	$58,0$	$100,4$	$164,3$	$250,7$	$403,45$	$577,5$

Zur Controle wurde der flüchtige Theil noch einmal getrocknet und fractionirt. Das so gewonnene, bei 107° ($B_0 = 741,8$) constant siedende Präparat ergab (s. Taf. II Curve D).

$T = 14,75^\circ$	$30,85^\circ$	$50,45^\circ$	$60,4^\circ$	$70,7^\circ$	$80,0^\circ$	$91,0^\circ$	$99,9^\circ$
$S = 5,8$	$17,7$	$55,5$	$94,1$	$160,05$	$246,0$	$395,2$	$570,3$

Dieses Präparat zeigt etwas kleinere Spannungen. Der Grund der übrigens nicht bedeutenden Abweichungen liegt wahrscheinlich darin, dass das erste Präparat nicht vollkommen wasserfrei war.

Es wurden sodann Wasser und Alkohol je mit einer so kleinen Menge der anderen Flüssigkeit versetzt, dass sich in beiden Fällen eine klare Lösung bildete. Dabei fand sich:

Wasser — 5,95 ⁰ / ₀ Alkohol — 94,05 ⁰ / ₀		Wasser — 93,9 ⁰ / ₀ Alkohol — 6,1 ⁰ / ₀	
<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>
16,9	17,6	18,1	18,9
40,3	65,5	40,3	71,7
59,9	176,5	59,4	193,9
71,4	299,9	70,9	331,3
81,5	437,6	81,55	516,15
93,1	784,0	91,0	746,05

Es wurde dann Wasser mit etwa seinem halben Volumen Alkohol in den Apparat gebracht. Dabei bilden sich zwei Schichten, von denen die untere Wasser, die obere Alkohol als vorwiegenden Bestandtheil enthält. Bei den Beobachtungen der Spannkraft musste hier darauf Rücksicht genommen werden, dass die Zusammensetzung der beiden heterogenen Schichten von der Temperatur abhängig und zur Herstellung des Gleichgewichtszustandes durch Diffusion eine längere Zeit erforderlich sein konnte. Es genügte daher hier nicht, die Temperatur nur während der Beobachtung constant zu erhalten. Durch Regulirung der Flamme wurde erreicht, dass dieselbe während einiger Stunden nur innerhalb 0,3° schwankte. Erst am Ende dieses Zeitraumes wurden die Messungen vorgenommen; ausserdem wurden für einige Temperaturen die Beobachtungen wiederholt. Folgendes sind die Resultate:

<i>T</i> = 12,1°	41,65°	46,8°	59,9°	71,4°	71,5°	80,85°	81,6°
<i>S</i> = 14,3	82,2	107,9	207,6	355,6	356,15	530,8	550,0
<i>T</i> = 81,2° 88,75° 88,55° 89,1°							
<i>S</i> = 537,4 728,3 722,4 738,6							

Endlich wurde eine bei ungefähr 40° gesättigte Lösung von Isobutylalkohol in Wasser der Untersuchung unterworfen. Es ergab sich:

<i>T</i> = 16,65°	40,8°	59,9°	71,8°	81,6°	89,0°	97,2°
<i>S</i> = 19,0	78,8	207,0	360,5	548,0	731,6	991,9

Schon aus diesen Zahlen, mit voller Deutlichkeit aber aus einer graphischen Darstellung, ist ersichtlich, dass die Spannungen bis zu etwa 70° vollkommen mit denjenigen der vorigen Reihe zusammenfallen. Nun ist bekannt¹⁾, dass die Löslichkeit des Isobutylalkohols in Wasser mit steigender

1) W. Alexejew, Jahresber. für Chemie. 1876. p. 47.

Temperatur bis etwa 52° abnimmt, dann wieder steigt und bei etwa 73° den Betrag erreicht, den sie bei 40° besass. In Uebereinstimmung hiermit zeigte die Beobachtung bei Temperaturen über 40° eine Trübung der Flüssigkeit, die erst bei 70° wieder verschwand. Es lag also in dem Intervall 40 bis 70° auch hier ein Gemenge zweier Lösungen vor, von denen freilich die eine nur in äusserst geringer Menge vorhanden war. Die Versuche beweisen demnach, dass die Spannkraft des Gemenges der beiden Lösungen unabhängig ist von dem Mengenverhältnisse der beiden Bestandtheile. Die Spannkraftcurven haben also die Form der in Taf. II gezeichneten.

B. Säure-Wasser-Mischungen.

Alle untersuchten Säuren waren von Kahlbaum bezogen. Die beiden ersten Säuren der Reihe: Ameisensäure und Essigsäure wurden zuerst destillirt und dann durch Erstarrenlassen, Weggiessen des flüssigen Theils, Schmelzen und Wiederholen dieser Operationen gereinigt. Die beiden anderen, Propionsäure und Buttersäure, wurden durch fractionirte Destillation gereinigt. Die Spannkräfte der Säuren selbst sind schon von Landolt¹⁾ eingehend untersucht. Seine Zahlen habe ich in die Spannkraftcurven der Gemische als Endordinaten eingetragen. Nur die Spannkräfte der reinen Ameisensäure, die schwer in wasserfreiem Zustand zu erhalten ist, habe ich zu grösserer Sicherheit nochmals bestimmt. In der nachstehenden Tabelle sind die von mir gefundenen Werthe mit den aus Landolt's Formel berechneten zusammengestellt.

T	Ameisensäure.	
	S	
	Konowalow	Landolt
17,5	29,1	27,8
40,5	85,5	83,1
59,7	187,8	187,0
70,1	280,2	279,1

Ich gebe im Folgenden die für die Mischungen der Säuren erhaltenen Zahlen. (s. Taf. II.)

1) Landolt, Lieb. Ann. Supplementbd. 6. p. 129. 1868.

1. Ameisensäure (Schmelzpunkt + 7°).

Ameis. — 22,66		Ameis. — 50,03		Ameis. — 79,78	
Wass. — 77,34		Wass. — 49,96		Wass. — 30,23	
<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>
18,9	15,3	16,95	11,7	18,0	14,5
42,35	58,0	31,8	29,1	42,15	54,5
61,35	147,4	42,9	51,7	61,05	130,5
80,8	343,6	54,9	102,7	59,9	123,3
100,0	719,8	70,1	169,9	80,7	290,9
—	—	80,95	309,4	80,8	292,1
—	—	90,7	457,85	99,8	590,7
—	—	99,65	644,0	—	—

2. Essigsäure. (Schmelzpunkt + 16°).

Wass. — 81,8		Wass. — 49,9		Wass. — 19,78	
Essigs. — 18,2		Essigs. — 50,1		Essigs. — 80,23	
<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>
16,65	13,35	16,45	12,5	16,0	11,8
49,85	87,7	49,95	85,0	49,85	78,2
80,55	352,5	80,2	335,8	80,0	300,7
100,0	750,2	100,0	724,0	100,05	645,7

3. Propionsäure, aus Propionnitril. (Siedetemp. = 139° bei B₀ = 741,5.)

Wass. — 75,06 %		Wass. — 50,63		Wass. — 34,32	
Pr. — 24,92		Pr. — 49,37		Pr. — 75,68	
<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>
16,85	14,1	15,95	12,8	17,3	13,75
46,85	76,6	46,35	73,25	46,7	69,8
62,9	167,7	64,0	173,8	63,4	151,4
81,25	370,8	70,2	229,5	81,45	336,7
99,25	746,9	81,5	379,3	99,6	676,35
—	—	90,0	528,6	—	—
—	—	99,5	739,6	—	—

4. Buttersäure (Siedetemp. = 163° bei B₀ = 748,1.)

Wass. — 74,63		Wass. — 50,0		Wass. — 29,9	
B. — 25,46		B. — 50,0		B. — 70,1	
<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>	<i>T</i>	<i>S</i>
18,3	15,15	15,0	14,2	19,45	16,4
49,85	90,4	31,25	35,6	50,2	90,8
80,5	364,9	42,75	65,5	80,45	351,3
99,7	766,4	52,25	109,4	100,0	740,8
		60,35	152,3		
		70,3	237,3		
		79,8	350,8		
		99,0	741,1		

Uebersicht der Resultate.

Vergleichen wir zunächst die Reihe der Alkohole, so zeigt sich, dass beim Fortschreiten zu den höheren Gliedern der Charakter der Curven, welche die Spannkkräfte als Function der Mischungsverhältnisse darstellen, sich fortwährend in demselben Sinn ändert. Die Curven des Methylalkohols fügen sich der Geraden an, welche die Spannkkräfte des reinen Wassers und des reinen Alkohols verbindet (Linie des arithmetischen Mittels). Für die niedrigsten Temperaturen liegt sie ganz unterhalb derselben, bei den höheren Temperaturen erhebt sie sich theilweise über sie. Alle Ordinaten der Curven liegen zwischen den Anfangs- und Endordinaten, die

Spannungen der Gemische liegen zwischen denjenigen der reinen Flüssigkeiten. Die Curven der Gemische des Aethylalkohols liegen sämmtlich und für die höheren Temperaturen beträchtlich oberhalb der oben erwähnten Geraden. Aber auch hier noch liegt die Grösse aller Ordinaten einer Curve zwischen Anfangs- und Endordinate.

Bei dem Propylalkohol dagegen liegen fast die ganzen Curven oberhalb der beiden äussersten Ordinaten, die Spannung der Gemische ist grösser, als die jeder einzelnen Componente.

Diese Curven haben folglich ein Maximum, und zwar entspricht dasselbe einem Alkoholgehalt von etwa 75 %. Der mittlere Theil der Curven verläuft ungefähr geradlinig mit schwacher Neigung gegen die Abscissenaxe, sodass die Spannkraft von der Zusammensetzung fast unabhängig ist, so lange nicht einer der Bestandtheile ausserordentlich überwiegt.

Beim Butylalkohol, dem ersten nur theilweise löslichen Glied der Reihe, wird dieser mittlere Theil der Curve geradezu eine Parallele zur Abscissenaxe, das Maximum ist zu einer Linie ausgestreckt, von deren Endpunkten aus die Curve schnell zu den Grenzordinaten sinkt. Die Ordinate des Maximums ist nur wenig kleiner als die Summe der letzteren. Der Charakter dieser Curve weicht nur noch wenig von derjenigen ab, die nach Regnault die Spannung des Gemenges von zwei in einander vollkommen unlöslichen Flüssigkeiten darstellt, und welche aus zwei isolirten Grenzordinaten und einer horizontalen Geraden besteht, deren Ordinate gleich der Summe jener ist. — Die Depression der Curve unter das Niveau, welches diesem Grenzfall entspricht, der Verlust an Spannkraft, den die Flüssigkeiten bei ihrer Mischung erleiden, findet einen einfachen numerischen Ausdruck in der Grösse von $\mu = S/A + B$, wo S die Spannkraft eines Gemisches von bestimmter Zusammensetzung, A und B die Einzelspannungen sind. Ich stelle die Werthe dieser Grössen für das Mischungsverhältniss 1:1 bei den verschiedenen Beobachtungstemperaturen zusammen.¹⁾

1) Wüllner, der μ für Aethylalkohol ebenfalls bestimmt hat, schloss, dass diese Grösse stets eine constante sei (für das Mischungsverhältniss

Methylalkohol		Aethylalkohol		Propylalkohol		Isobutylalkohol	
T	μ	T	μ	T	μ	T	μ
17,0	0,47	15,3	0,6	19,6	0,77	12,1	0,89
29,9	0,48	40,6	0,6	35,0	0,77	46,8	0,87
43,3	0,49	60,0	0,6	60,0	0,765	71,4	0,86
53,5	0,497	70,15	0,6	80,0	0,75	81,6	0,86
65,2	0,51	80,5	0,6	88,0	0,75	89,1	0,85

Ganz ähnliche Verhältnisse zeigt die homologe Reihe der Säuren.

Die Curven für die Gemische der Ameisensäure haben ein scharf ausgeprägtes Minimum, welches ungefähr einem Säuregehalt von 70 % entspricht. Es liegt hier der extreme Fall vor (zu dem, mindestens für die Beobachtungstemperaturen, bei der Alkoholreihe kein Analogon existirt), dass die Spannkraften für den bei weitem grössten Theil der Gemische kleiner, als jede der beiden einzelnen Spannungen sind.

Die Curven für Essigsäure und Propionsäure verlaufen mit zunehmendem Gefälle von der Spannkraft des reinen Wassers zu der niedrigeren der reinen Säuren. Die Convexität ist stärker für die Propionsäure; die Spannkraften bleiben hier von 0 % bis circa 60 % Säuregehalt fast constant.

Die Curven für Buttersäure endlich besitzen ein Maximum. Dasselbe verschiebt sich mit steigender Temperatur zu Mischungen von geringerem Säuregehalt. Ich lasse auch hier die Werthe von μ folgen.¹⁾

Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
T	μ	T	μ	T	μ	T	μ
17,0	0,28	16,45	0,45	16,0	0,63	15,0	0,75
31,8	0,32	—	—	46,3	0,725	31,25	0,79
54,9	0,37	50,0	0,54	64,0	0,76	52,25	0,87
80,5	0,40	80,2	0,58	81,5	0,80	79,6	0,87
100,0	0,42	100,0	0,61	99,5	0,79	99,0	0,89

1:1). Die obigen Zahlen zeigen, dass sie für die verschiedenen Alkohole eine bald zunehmende, bald abnehmende Function der Temperatur ist (Wüllner, Pogg. Ann. 129. p. 353. 1866).

1) Die Abhängigkeit von der Temperatur tritt hier noch deutlicher, als bei den Alkoholen hervor.

Folgerungen.

Es sollen nun die gewonnenen Resultate benutzt werden, um einige allgemeine Folgerungen über das Sieden gemischter Flüssigkeiten zu ziehen.

Die Spannkraft der Dämpfe einer aus zwei verschiedenen Substanzen bestehenden Flüssigkeit ist im allgemeinen eine Function des Mischungsverhältnisses. (Der specielle Fall der nur theilweise in einander löslichen Flüssigkeiten, für den dies nach dem oben Gesagten durchgängig nicht gilt, bleibt von der folgenden Betrachtung ausgeschlossen und soll in einer späteren Abhandlung discutirt werden.) Eine solche Mischung, die sich in einem abgeschlossenen Raum befindet, werde auf constanter Temperatur gehalten. Wir denken uns diesen Raum ausser von festen Gefässwänden durch einen beweglichen Stempel begrenzt. Dann sind die Bedingungen des stabilen Gleichgewichts: erstens, dass der auf dem Stempel lastende äussere Druck gleich dem Druck der gesättigten Dämpfe für die gegebene Temperatur ist; zweitens, dass bei der Vergrösserung (resp. Verkleinerung) des Dampf-raumes der Dampfdruck nicht grösser (resp. kleiner) wird, als der äussere Druck. Der Druck kann also bei der Vergrösserung des Dampf-raumes entweder constant bleiben oder kleiner werden. Auf Grund dieses Satzes können wir nun die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und der des Dampfes aufstellen.

Erster Fall. Die Dampfspannungscurve steigt, $ds/dp > 0$, wo s die Spannkraft, p der Procentgehalt der Flüssigkeit A im Gemische ist. Dabei sei der Dampfraum zunächst unendlich klein gedacht. Wenn dann derselbe vergrössert wird, so muss $s \geq s'$, folglich $p \leq p'$, oder wenn A und B die gegebenen Mengen der Flüssigkeiten sind, so muss $A/B \geq A'/B'$, wo A' und B' die Flüssigkeitsmengen nach der Vergrösserung des Dampf-raumes, oder $A/B \leq A - a/B - b$, wo a und b die Mengen der Flüssigkeiten in Dampf-form, folglich $A'/B' \geq a/b$.

Zweiter Fall. Hat man eine fallende Curve ($ds/dp < 0$), so muss:

$$\frac{A'}{B'} \leq \frac{a}{b} \text{ sein.}$$

Dritter Fall. Geht nun ds/dp von > 0 zu < 0 , oder umgekehrt über, so muss an der Stelle, wo es Null wird:

$$\frac{A'}{B'} = \frac{a}{b}$$

sein. Folglich: Jede Mischung, der ein Minimum oder Maximum der Spannkraft entspricht, hat — bei der betreffenden Temperatur — dieselbe Zusammensetzung, wie ihr Dampf. Hieraus ergibt sich, dass die Flüssigkeitsgemische, bez. ihrer Destillation in drei scharf unterschiedene Gruppen zerfallen.

A. Gemische, deren Spannungscurve weder ein Minimum, noch ein Maximum besitzt. Bei ihnen braucht kein Mischungsverhältniss zu existiren, dessen Zusammensetzung mit der seines Dampfes identisch ist. Existirt es thatsächlich nicht — und dies zeigt die Erfahrung (s. u.) — so wird sich bei dem Verdampfen die Zusammensetzung fortwährend ändern, und folglich ändert sich auch fortwährend bei constant gehaltener Temperatur die Spannkraft, bei constantem äusserem Druck die Siedetemperatur: es gibt kein constant siedendes Gemisch. Von welchem Mischungsverhältnisse man auch ausgehen möge; das Endresultat einer fortgesetzten (wiederholten) Destillation ist stets, dass die Flüssigkeit von höherer Spannung rein übergeht, die von kleinerer Spannung rein zurückbleibt.

B. Gemische, deren Spannungscurve ein Maximum besitzt. Bei der Verdampfung unter constanter Temperatur bleibt eine Flüssigkeit zurück, deren Spannkraft und Zusammensetzung sich von der des Maximums entfernt. Der zuerst gebildete Dampf liegt folglich näher am Maximum. Umgekehrt: bei constantem Druck, bei der Destillation, entfernt sich der Rückstand von der Zusammensetzung, die zur minimalen Siedetemperatur gehört. Das erste Destillat nähert sich ihr. Daraus folgt: erstens, destillirt man diese erste Portion nochmals und fährt mit den successiven Destillaten in derselben Weise fort, so erhält man endlich ein Destillat von minimaler Siedetemperatur, und dies ist ein constant siedendes Gemisch. Zweitens, destillirt man das Gemisch

weiter, so erhält man endlich einen Rückstand, der nur noch eine der beiden Flüssigkeiten enthält. Welche dies ist, hängt von der ursprünglichen Zusammensetzung der Mischung ab. Sie ist dadurch bestimmt, dass die letztere zwischen ihr und der Mischung mit maximaler Spannkraft liegt. Unter den von mir untersuchten Flüssigkeiten gehören zu dieser Gruppe Propylalkohol und Buttersäure. Dass der erstere, mit Wasser im Verhältniss 77 zu 23 (ungefähr) gemischt, ein constant siedendes Gemisch bildet, ist bereits seit lange bekannt. Derselben Zusammensetzung entspricht das Maximum in der Spannungscurve.

Die Destillation der mit Wasser gemischten Buttersäure habe ich selbst untersucht. Eine Mischung von etwa 17 % Säuregehalt begann bei 99,8° zu sieden. Das zuerst übergehende Destillat enthielt circa 20 % Buttersäure, eine spätere Probe nur noch circa 14 % (bei 99,9°) endlich stieg die Temperatur bis 100° und gleichzeitig wurde aus dem Rückstand durch Chlornatrium keine Buttersäure abgeschieden. Derselbe bestand also bereits nach der ersten Destillation aus fast reinem Wasser, obwohl die Siedetemperatur des letzteren 63° unter der der Buttersäure (163°) liegt. Um die Mischung von maximaler Spannung zu erhalten, wurde der Process wiederholt, in dem jedesmal die erste Hälfte des Destillats der neuen Destillation unterworfen wurde. Bei der dritten Destillation gingen bereits $\frac{9}{10}$ der Flüssigkeit mit constanter Zusammensetzung von 25 % Säuregehalt und bei der constanten Temperatur 99,5° über.

Es wurde ferner ein Gemisch von ca. 40 % Säuregehalt der Destillation unterworfen. Die Temperatur stieg von 99,6 bis 163°, und der Rückstand bestand aus reiner Buttersäure.

C. Gemische, deren Spannungscurven ein Minimum besitzen. Aus Ueberlegungen, die den vorstehenden ganz ähnlich sind, folgt, dass nach fortgesetzter Destillation der Rückstand endlich die Zusammensetzung von minimaler Spannkraft hat, das endliche Destillat aber, wenn man, wie oben, stets die zuerst übergehende Portion der neuen Destillation unterwirft, aus derjenigen ungemischten Flüssigkeit be-

steht, die mit der ursprünglichen Mischung auf derselben Seite der Minimalmischung liegt. Dies ist der Fall bei der Ameisensäure, welche, wie bereits oben angegeben, nach Roscoe im Verhältniss von 77,5° mit 22,5% Wasser gemischt bei 107,1° C. siedet. Dieses Mischungsverhältniss entspricht dem Minimum der Spannkraft.

In der folgenden Tabelle habe ich alle anderen mir bekannten constant siedenden Gemische nebst ihren Siedetemperaturen und denen ihrer Bestandtheile zusammengestellt.

Zusammensetzung des Gemisches	Siedetemperatur d. ersten Best.	Siedetemperatur d. zweiten Best.	Siedetemperatur d. Gemisches
HCl, H ₂ O	< - 20°	100°	110°
HBr, H ₂ O	< - 20	100	126
HJ, H ₂ O	< - 20	100	127
H ₂ CO ₃ , H ₂ O . . .	99,9	100	107,1
HCl, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{O}^1) . .$	< - 20	- 21	- 2
HNO ₃ , H ₂ O	86	100	120,5
C ₆ H ₆ O, H ₂ O	97,4	100	85,5
C ₂ H ₅ O, CS ₂ 2) . . .	78,3	48	43

Es zeigt sich, dass bei allen die Siedetemperatur des Gemisches entweder grösser oder kleiner, als die jedes Bestandtheiles ist, d. h. dass ihre Spannungscurven sämmtlich ein Minimum oder ein Maximum besitzen. Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen führen demnach zu dem Satz, dass die Existenz eines solchen Punktes nicht nur die ausreichende, sondern auch die nothwendige Bedingung für das Vorhandensein eines constant siedenden Gemisches bildet. Man hat diesen Gemischen früher eine einfache moleculare Zusammensetzung zugeschrieben und sie als Hydrate bezeichnet. Doch hat schon Roscoe³⁾ gezeigt, dass sich ihre Zusammensetzung mit dem Druck ändert, unter welchem sie destillirt werden.

1) Friedel, Bull. Soc. Chim. 24. p. 160. 1875.

2) Berthelot, Compt. rend. 67. p. 430. 1868.

3) Roscoe, Jahresber. f. Ch. p. 235. 1862. — Lieb. Ann. 112. p. 327. 1859 u. 116. p. 203. 1860.

Dasselbe ergeben meine Beobachtungen für die Buttersäure. Es ist demnach unmöglich, dass diese Gemische im allgemeinen nach einfachen molecularen Verhältnissen zusammengesetzt sind.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg i. E., Juli 1881.

V. *Ueber eine electrodynamische Wage;*
*von H. Helmholtz.*¹⁾

Um die durch die Veränderungen der Richtung und Intensität des Erdmagnetismus verursachten Störungen bei der Messung galvanischer Ströme durch ihre electromagnetische Wirkung zu vermeiden, habe ich mich bemüht eine electrodynamische Wage zu construiren. An den Enden des Balkens einer kleinen chemischen Waage habe ich statt der Schalen zwei Spiralen von Kupferdraht aufgehängt, deren Höhe ihrem inneren Durchmesser gleich ist. Ihre Axe ist vertical, sie können sich um dieselbe nicht drehen. Zwei grössere, ebenso hohe Spiralen von grösserem Radius werden in einer festen Stellung von einem horizontalen Metallstabe gehalten, der in seiner Mitte an der die Wage tragenden Säule befestigt ist. Die Verbindungen der Drähte sind derart angeordnet, dass die eine der beweglichen Spiralen von der festen angezogen, die andere abgestossen wird. Beide feste Spiralen liegen etwas oberhalb der beweglichen. Die angezogene Spirale hebt sich, die abgestossene sinkt beim Durchleiten des Stromes durch den Schliessungskreis.

Bei der Construction einer solchen Wage sind zwei Schwierigkeiten zu überwinden. Erstens muss der Strom in die beweglichen Spiralen ohne Verminderung ihrer Beweglichkeit und ohne Einführung schwach aneinander gepresster Contactstellen, wodurch der Widerstand verändert würde, eingeführt werden. Diese Schwierigkeit liess sich in sehr befriedigender Weise durch Anwendung von Rauschgold beseitigen. Etwa 30 cm lange und 6—7 mm breite Streifen hiervon sind

1) Aus Proceedings of the London Roy. Soc. 1881. April 7.