DIE LÖSLICHKEITSKURVE IN DER KRITISCHEN GEGEND.

Von Dr. A. Smits.

Es sind in den letzten Jahren mehrere Lösungskurven hoch schmelzender Körper bis zu ihrem Ende, dem Schmelzpunkt des Körpers, bestimmt worden. Bisweilen steigt dann der Druck der gesättigten Lösung sehr stark, zumal wenn das Lösungsmittel sehr flüchtig ist.

Theoretisch sowohl als praktisch ist bewiesen, dass dann die Dampfdruckkurve der gesättigten Lösungen der hoch schmelzenden und weniger flüchtigen Substanz irgendwo einen Maximumdruck aufweist.

Es war nun zu erwarten, dass sehr eigenartige Erscheinungen eintreten würden, wenn die Lösungskurven solcher Substanzen verfolgt wurden, deren Schmelzpunkte noch oberhalb der kritischen Temperatur des Lösungsmittels lagen. Nachdem Herr Professor Bakhuis-Roozeboom meine Aufmerksamkeit hierauf gelenkt hatte, habe ich diesen Gegenstand theoretisch und experimentell untersucht und bin dabei zu folgenden merkwürdigen Resultaten gelangt.

Zuerst ist aber zu erinnern, dass nach der Theorie von van der Waals¹⁾ und der sich daran knüpfenden Untersuchungen ein System zweier Komponenten, die sich flüssig in allen Verhältnissen mischen, eine kontinuierliche kritische Kurve aufweist, welche die kritischen Punkte der Komponenten verbindet.

Im p - t -Diagramm (Fig. 128) ist dieselbe durch ab bezeichnet, wobei a der kritische Punkt der leicht flüchtigen Komponente A und b von der weniger flüchtigen Komponente B darstellt.

Ist nun der Schmelzpunkt von B bei d sehr viel höher als die kritische Temperatur von A gelegen, und hat B überdies bei letzterer Temperatur t_1 nur noch eine geringe Löslichkeit in A , so ist es möglich, dass die Dampfdruckkurve cd der an B gesättigten Lösungen sich oberhalb der kritischen Kurve ausdehnen und deshalb zwei Schnittpunkte p und q mit derselben aufweisen konnte.

In solchem Fall erfordern die gesättigten Lösungen zwischen t_2 und t_3 einen höheren Druck als den kritischen. Oberhalb der kritischen Kurve kann jedoch keine Lösung bestehen, deshalb sind die gesättigten Lösungen zwischen t_2 und t_3 nicht realisierbar.

Umgekehrt ist die kritische Kurve zwischen diesen beiden Punkten auch nicht stabil zu

realisieren, weil sie sich unterhalb der Dampfdruckkurve cd befindet, wo sich das Gebiet ausdehnt, worin nur die feste Komponente B neben Dampf gemischen stabil ist. In metastabilem Zustande wären dort jedoch auch übersättigte Lösungen neben Dampf möglich.

Die kritischen Erscheinungen treten also nur von a bis p und von q bis b auf. Zwischen p und q ist jede Lösung metastabil. Da zwischen t_1 und t_2 , sowohl als zwischen t_3 und t_4 der kritische Druck grösser ist, als der Dampfdruck der gesättigten Lösung, sind die kritischen Temperaturen in beiden Temperatur-Intervallen kritische Temperaturen ungesättigter Lösungen. In t_2

Fig. 128.

und t_3 dagegen, wo die Kurven sich begegnen, hat man kritische Temperaturen gesättigter Lösungen; Sättigungstemperatur und kritische Temperatur fallen hier zusammen.

Im Anschluss an das p - t -Diagramm lässt sich nachstehendes Diagramm für Konzentration (x) und Temperatur entwerfen (Fig. 129). $apq'qb$ ist darin wieder die kritische Kurve, welche bis zur B -Achse fortlaufen sollte. Sie stellt sowohl Konzentrationen von Flüssigkeit als von Dampf dar. $cp'p'qd$ ist die Kurve der gesättigten Lösungen. Daneben sollte noch eine Kurve für die gesättigten Dämpfe gezeichnet sein, welche in d und q und in p mit der Lösungskurve zusammenfallen muss; dieselbe wird jetzt nicht weiter in Betracht gezogen und ist deshalb weggelassen.

Auch in dieser Figur kommt die Unmöglichkeit, dass zwischen p und q gesättigte Lösungen oder kritische Zustände sich als stabile Erscheinungen realisieren lassen, dadurch zum Ausdruck, dass die Lösungskurve zwischen p und q durch das Gasgebiet und die kritische

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 133 (1890).

A aus parallel der *T*-Achse aufwärts, bis bei 350° die ungesättigte Lösung ihre kritische Temperatur erreicht und alles in den gasförmigen Zustand umgewandelt wird.

Ein Umstand aber, welcher die Genauigkeit der Resultate beeinflusst, ist die Abhängigkeit von dem Volum. Der hierdurch entstandene Fehler ist für die kritische Kurve *ap* und für die Löslichkeitskurve *dq* klein, weil diese Kurven einen ziemlich horizontalen Verlauf haben. Für die kritische Kurve *bq*, besonders für den unteren Teil, ist der mögliche Fehler in der Konzentration so gross, dass der Punkt *q* sehr unsicher ist. Bei der Bestimmung der höchsten von mir beobachteten kritischen Temperatur, 350° , war das Röhrchen gerade vor der kritischen Temperatur beinahe ganz mit Flüssigkeit gefüllt. Dieser Punkt war also ganz sicher. Bei den ätherreicheren Gemengen konnte dies aber nicht erreicht werden; das Röhrchen kann nämlich nur für einen ganz bestimmten Teil mit Aether beschickt werden, da man Sorge tragen muss, dass die Flüssigkeit vor dem Erreichen der ersten kritischen Temperatur (195°) das Röhrchen nicht ganz ausfüllt. Ist dies der Fall, so ist eine Explosion zu befürchten.

Zur Feststellung der richtigen Lage der Linie *bq* ist es daher notwendig, die Abhängigkeit vom Volum zu ermitteln.

Zum Schluss sei noch folgendes interessante Verhalten erwähnt. Ich habe versucht, ob es möglich wäre, die kritische Kurve in das labile Gebiet zu verfolgen und dieses ist mir in gewisser Hinsicht gelungen, d. h. ich habe zwischen den Temperaturen t_2 und t_3 die Temperatur bestimmen können, wobei eine Lösung entstand, welche, wie aus Fig. 129 hervorgeht, übersättigt war. Ich verfuhr dabei in folgender Weise: Ein Röhrchen, beschickt mit 6% Anthrachinon und 94% Aether wurde im Luftbade erhitzt. Da die bei der kritischen Temperatur gesättigte Lösung nur 5% Anthrachinon enthält, war nach dem Ueberschreiten der kritischen Temperatur bei 195° noch etwas festes Anthrachinon übrig. Bei weiterem Erhitzen ging immer mehr Anthrachinon in Dampfform über, und schliesslich erhielt ich nur eine Gasphase.

Kühlte ich jetzt schnell ab, so schied sich kein festes Anthrachinon ab, was normal gewesen wäre, sondern es trat bei 211° ein Nebel auf, und es bildete sich eine Lösung, welche aus zwei Gründen metastabil war; erstens, weil sie übersättigt war, und zweitens, weil hier jede Lösung zwischen den Temperaturen 195 und 241° eine metastabile Phase darstellt¹⁾.

Kühlte ich langsam weiter ab, so blieb die Lösung noch über einem Temperaturtrajekt von

etwa 10° bestehen. Bei 202° trat aber plötzlich eine Umwandlung ein, wobei die Lösung in festes Anthrachinon und Dampf übergang und der metastabile Zustand also aufgehoben wurde.

Bei noch weiterer Abkühlung trat bei 195° , die kritische Temperatur der gesättigten Lösung, nochmals Nebelbildung ein und entstand wieder eine Flüssigkeit.

Diese sehr überraschende Erscheinung zeigt also, dass auch Dämpfe möglich wären, die an festem Stoff übersättigt sind, und zu ihrem Uebergang in den stabilen Zustand einen Umweg über einen anderen, metastabilen, Zustand wählen, nämlich eine übersättigte Lösung.

Fig. 130.

Denselben Versuch habe ich mit einer grösseren Anthrachinonkonzentration wiederholt, jetzt trat bei etwa 216° Nebelbildung ein, ehe sich aber noch eine merkbare Menge Flüssigkeit gebildet hatte, fand eine plötzliche Umwandlung in festes Anthrachinon und Dampf statt.

Die zwei gefundenen Verflüssigungstemperaturen können jedoch nicht zur Bestimmung der Lage von dem labilen kritischen Kurventeil *pq* gebraucht werden, da in beiden Fällen der Dampfraum ziemlich gross war, und also die beobachteten Temperaturen keine kritischen waren.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Amsterdam, Universitäts-Lab., Juli 1903.

Note von Professor Bakhuis-Roozeboom.

Die Versuche von Dr. Smits liefern den ersten Beitrag zur rationellen Deutung der kritischen Erscheinungen in solchen binären Systemen, wo auch feste Phasen auftreten.

1) Eine Lösung unterhalb der eutektischen Temperatur befindet sich in einem analogen Zustande.

Sie knüpfen sich in ganz einfacher Weise an die Betrachtung der räumlichen Darstellung (in p -, t -, x -Koordinaten) aller in solchen Systemen auftretenden Phasen und Phasenkomplexe, welche von mir neulich gegeben wurde und in dem in kurzem erscheinenden zweiten Hefte meiner „Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre“ ausführliche Beschreibung finden wird.

Es ist nur an der Hand dieser Darstellung möglich, alle diese Verhältnisse genau zu übersehen, die sich beim Erhitzen von Gemischen bestimmter Konzentration bei verschiedenem Volum zeigen werden.

Dieses Problem muss noch weiter ausgearbeitet werden.

Nur auf einen Punkt will ich hier bereits die Aufmerksamkeit lenken, nämlich auf den Umstand, dass das Aufhören der Möglichkeit dreier Phasen zwischen den Punkten p und q sehr klar aus dem p - x -Diagramm hervorgeht.

In Fig. 131 sind die p - x -Diagramme für

vier verschiedene Temperaturen verzeichnet, anfangend mit der kritischen Temperatur der Komponente A .

Für diese Temperatur sind ab und ac die p - x -Kurven für koexistierende Dämpfe und Flüssigkeiten (ungesättigte Lösungen).

Beide sind von geringer Ausdehnung, weil

bei b und c bereits die Sättigung an festem B erreicht ist. Weiter ist für dieselbe Temperatur bd die p - x -Kurve für die Dämpfe, die mit festem B , und ce die p - x -Kurve für die Lösungen, die mit festem B koexistieren können.

Für eine etwas höhere Temperatur gelten die mit Accent versehenen Kurven. Die Dampf- und Flüssigkeitskurven $b'a'$ und $a'c'$ sind jetzt zwei Teile einer kontinuierlichen Schlinge, deren kritischer Punkt in a' liegt. Die Dampfkurve $d'b'$ und die Lösungskurve $c'e'$ haben sich bereits mehr genähert, weil gesättigte Lösung c' und gesättigter Dampf b' , die koexistieren können, näher aneinander gerückt sind.

Für die dritte Temperatur ist diejenige gewählt, die mit dem kritischen Punkt der gesättigten Lösung übereinstimmt.

In P kommen die kritische Kurve $aa'P$, die gesättigte Dampfkurve $bb'P$ und die gesättigte Lösungskurve cc_1P bei einander. Bei dieser Temperatur fallen nun auch die Kurve d_2P für die mit festem B koexistierenden Dämpfe und die Kurve Pe^2 für die mit festem B koexistierenden Lösungen zu einer Kurve zusammen.

Dies bleibt nun auch für eine Reihe folgender Temperaturen der Fall (z. B. Kurve d_3e^3), bis später der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf zurückkehrt.

Man hat oberhalb der Temperatur des Punktes P nur ein zweiphasiges Gleichgewicht, deshalb ist hier Konzentration und Druck des mit B bestehenden Dampfes vom Volum abhängig.

Unterhalb P kann man dagegen bei einer Reihe Volumina ein dreiphasiges Gebilde haben, deshalb ist dieses ziemlich leicht zu realisieren. Schwieriger ist bereits das genaue Erreichen des Punktes P , noch schwieriger des zweiten kritischen Punktes der gesättigten Lösung, es sei denn, dass man mittels eines Druckapparates bei wechselndem Volum arbeitet.

(Eingegangen: 26. Juli.)

ROTATION VON FLÜSSIGKEITEN IM MAGNETISCHEN FELDE BEI DIFFUSION.

Von P. Drude.

Wie ich früher in dieser Zeitschrift (1902, Nr. 5) zeigte, ergibt sich aus theoretischen Gründen keine Bewegung einer mit Diffusion behafteten Flüssigkeit, deren Diffusionsstrom senkrecht gegen die Kraftlinien eines magnetischen Feldes stattfindet, wenn nicht zugleich ein elektrischer Strom in der Flüssigkeit zu stande kommt. Aus diesem Grunde rotiert eine mit senkrechter Diffusion behaftete Flüssigkeit nicht in einem magnetischen Felde, dessen Kraftlinien radial—horizontal verlaufen, wenn die Flüssigkeit isoliert aufgestellt wird und die

Temperatur der Diffusionsschicht überall dieselbe ist, so dass kein elektrischer Strom zu stande kommen kann.

Da die zwischen verdünnter und konzentrierter Flüssigkeit (z. B. H_2O und H_2SO_4) bestehende elektromotorische Kraft im allgemeinen von der Temperatur abhängt, so müssen elektrische Ströme (Thermoströme) zu stande kommen, sowie die Temperatur der Diffusionsschicht nicht konstant ist, und dann ergeben sich dementsprechend Rotationen der Flüssigkeit im Magnetfeld.