

**11. Über die Bestimmung  
der Kurve fest-heterogen bindärer Gemische  
durch kalorimetrische Messungen;  
von S. Scharbe.**

---

In der Arbeit „Über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kristallinischer Stoffe“ hat Hr. Bogojawlensky gezeigt, daß kalorimetrische Daten sich zum Aufstellen eines Zustandsdiagrammes verwerten lassen und daß die Abweichungen von dem Gesetz Regnault-Neumann berechnet werden können (p. 72). Der Zweck dieser Zeilen ist, zu zeigen, wie die Grenzkurve fest-heterogen bei binären Gemischen durch kalorimetrische Messungen berechnet werden kann, hauptsächlich beim Entstehen von Mischkristallen. Nehmen wir an, daß die Kurve flüssig-heterogen uns bekannt ist, d. h. daß wir bei der Temperatur  $T$  die Konzentration  $K_1$  der flüssigen Phase, welche mit der festen Phase im Gleichgewicht ist, kennen; die Konzentration der festen Phase, welche gesucht wird, sei  $K_2$ . Die spezifischen Wärmen der festen Stoffe seien bez.  $c_1$  und  $c_2$ , und nehmen wir an, daß die spezifische Wärme des festen Gemisches nach der folgenden Formel berechnet werden kann:

$$c_K = c_1 (1 - K) + c_2 K.$$

Nennen wir  $Q$  die Schmelzwärme bei der Temperatur  $T$  des Gemisches der Konzentration  $K_1$ . Erwärmen wir ein Gemisch der Konzentration  $K$  bis zur Temperatur  $T$ , so daß  $K < K_1$  ist, so sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1.  $K < K_2$  und 2.  $K > K_2$ . Lassen wir dann dieses Gemisch im Kalorimeter bis zur Temperatur  $t$  abkühlen, so daß  $t$  kleiner als die niedrigste Temperatur des Schmelzens der Gemische sei, so ist im ersten Falle die abgegebene Wärme

$$(1) \quad Q = c_K (T - t),$$

im zweiten Falle

$$(2) \quad Q = c_K (T - t) + Q \cdot \frac{(K - K_2)}{(K_1 - K_2)},$$

wo der Faktor  $K - K_2/K_1 - K_2$  die Masse der flüssigen Phase angibt, wenn die Masse des Ganzen gleich 1 gesetzt wird. (Die Masse der festen Phase ist gleich  $K_1 - K/K_1 - K_2$ .)

Aus der Gleichung (2) erhalten wir, indem wir der Kürze wegen

$$Q - c_K(T - t) = q$$

setzen:

$$q = \varrho \cdot \frac{(K - K_2)}{(K_1 - K_2)}$$

und daraus:

$$K_2 = \frac{\varrho K - q K_1}{\varrho - q},$$

oder auch:

$$K_2 = K - \frac{q(K_1 - K)}{\varrho - q}, \quad K_2 = K_1 - \frac{\varrho(K_1 - K)}{\varrho - q}.$$

Aus diesen Formeln ist ersichtlich, daß, wenn  $q = 0$  ist, wir den ersten Fall haben, und daß, bei der Temperatur  $T$ ,  $K$  kleiner als  $K_2$  ist; die flüssige Phase ist nicht vorhanden. Ist  $q > 0$ , so läßt sich  $K_2$  nach den letzten Formeln berechnen, nur muß darauf geachtet werden, daß  $K$  nicht nahe an  $K_1$  ist, denn sonst wird der Zähler und der Nenner nahe gleich Null, die Rechnung wird unsicher. Durch Vorversuche müssen  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $K_1$  und  $\varrho(K_1, T)$  bestimmt werden. Auf diese Weise kann die Entstehung von Mischkristallen konstatiert werden, indem man  $K_2$  größer als Null erhält.

Dorpat, Universität, 7. November 1904.

(Eingegangen 11. November 1904.)