

#### 46. *Betrachtungen über die Dampfdrucke gegenseitig löslicher Flüssigkeiten; von W. Ostwald.*

Die Frage, ob zwei Flüssigkeiten miteinander vollkommen oder nur theilweise mischbar sind, ist im allgemeinen eine der Temperatur. Denn ebenso wie alle Gase miteinander mischbar sind, sind es auch alle Dämpfe, und zwar wahrscheinlich bis zur kritischen Temperatur herunter; bei dieser wären dann auch alle Flüssigkeiten mischbar. Unterhalb der kritischen Temperatur treten die beiden Fälle der vollkommenen und der unvollkommenen Mischbarkeit ein, und es lässt sich ein wesentlicher Umstand ausmachen, durch den der Unterschied bedingt wird.

Setzen wir die Flüssigkeit *A* in kleinen Mengen zu der sie lösenden Flüssigkeit *B*, so wird die Folge sein, dass der Dampfdruck von *A* in dem Gemische von Null ab zunächst proportional der zugesetzten Menge wächst, während der von *B* langsam in gleicher Weise abnimmt. Aendern wir stetig das Verhältniss beider Bestandtheile, so gelangen wir schliesslich zu reinem *A*, wo der Dampfdruck von *B* gleich Null wird, wie der von *A* es zu Anfang war.

Wenn wir auf die Reihe der Zusammensetzungen (am besten in Molecularprocenten der Gesamtmenge) als Abscissen die Dampfdrucke als Ordinaten aussetzen, so gelangen wir für jedes derartige Gemisch zu zwei Curven von übereinstimmendem Verhalten. Die von *A* wird im Anfangspunkte mit dem Werth Null beginnen und bis zu einem Maximalwerth für den Endpunkt, der der reinen Flüssigkeit *A* entspricht, ansteigen. Ebenso wird die *B*-Curve von einem grössten Werth beginnen, und beim Endpunkt mit Null enden.

Wir nehmen nun zunächst an, dass beide Curven derart verlaufen, dass ihr erster Differentialquotient immer das gleiche Zeichen behält, indem er im Sinne der wachsenden Gehalte in der Flüssigkeit positiv ist. Dann haben wir den Fall vollkommener Mischbarkeit der beiden Flüssigkeiten. Dabei können beide Curven nach unten convex oder concav sein, oder es

kann eine die eine, die andere die zweite Form haben. Sind beide nach unten convex, so ist die Summe der beiden Drucke, die einer bestimmten Zusammensetzung entsprechen, immer kleiner, als der proportionale Mittelwerth der beiden Einzeldrucke; sind beide concav, so ist er grösser. Ist eine der Curven concav, die andere convex, so können beide Fälle eintreten; ebenso kann die Gesammtcurve in ihrem Verlaufe den Charakter wechseln. Ist der Verlauf derart, dass die Summencurve ein Maximum oder Minimum ergiebt, so tritt dort bekanntlich ein Gemisch auf, das in flüssiger Gestalt wie als Dampf die gleiche Zusammensetzung hat, und daher durch Destillation nicht in seine Bestandtheile getrennt werden kann. Es ist dies ein Beispiel für das Gesetz von der *Coincidenz der*

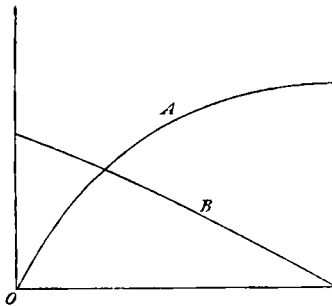


Fig. 1.

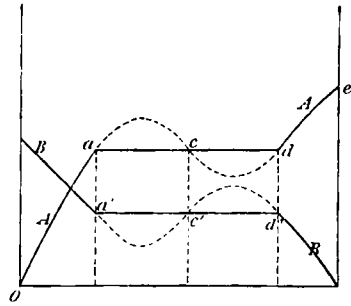


Fig. 2.

*ausgezeichneten Fälle*, von dem noch weiter unten die Rede sein wird.

Wie müssen nun aber die Dampfdruckcurven laufen, damit der Fall der theilweisen Mischbarkeit eintritt? In diesem Falle sind bekanntlich zwei gegenseitig gesättigte Lösungen von verschiedener Zusammensetzung vorhanden, welche beide den gleichen Dampfdruck für jeden der beiden Bestandtheile haben. Daraus geht hervor, dass die *A*-Curve links wie gewöhnlich ansteigend beginnen muss; ebenso muss sie rechts ansteigend schliessen. Dazwischen muss sie aber zwei gleiche Ordinaten haben, denn da der Dampfdruck in der Flüssigkeit *B*, die eben mit *A* gesättigt ist, gleich dem in der Flüssigkeit *A*, die eben mit *B* gesättigt ist, sein muss, so tritt an den beiden Stellen, wo das Flüssigkeitsgemisch heterogen wird,

die gleiche Ordinate auf. Die Curve nimmt demnach die Gestalt *Oade* Fig. 2 an, und besteht aus einem aufsteigenden Stück *Oa* und einem gleichfalls aufsteigenden *de*, sodass die beiden Punkte *a* und *d* in gleicher Höhe liegen. Dazwischen ist der Dampfdruck unabhängig von der Zusammensetzung, und die Punkte *a* und *d* sind somit durch eine horizontale Gerade zu verbinden.

Die so erhaltene Figur erinnert an das bekannte Diagramm für den isothermen Uebergang von Flüssigkeit und Dampf, und man kann fragen, ob nicht in diesem Falle auch eine Ueberbrückung des Unstetigkeitsgebietes durch eine stetige Linie einen bestimmten Sinn hat. Diese Linie müsste dann wie in der Figur angedeutet, **S**-förmig verlaufen, d. h. es müsste mit zunehmendem Mengenverhältniss der Dampfdruck von *A* erst zunehmen, durch ein Maximum gehen, abnehmen und schliesslich durch ein Minimum wieder zunehmen. Diese Verhältnisse würden auftreten, wenn man das Flüssigkeitsgemisch *homogen* halten könnte.<sup>1)</sup>

Da beiderseits Uebersättigungen der Lösungen denkbar und möglich sind, so ist in diesem Falle, wie in dem der überkühlten Dämpfe und überhitzten Flüssigkeiten ein Theil der stetigen Curve realisirbar.

Bemerkenswerthe Folgerungen ergeben sich, wenn man auch die Dampfdruckcurve des zweiten Stoffes betrachtet. Da kein Unterschied bezüglich der allgemeinen Verhältnisse besteht, so muss man auch der Curve der anderen Flüssigkeit die gleiche Form zuschreiben; auch müssen die Uebergangsstellen zum horizontalen Theil der empirischen Curve dieselben Abscissen haben, da das Unstetigwerden sich ebenso auf die Flüssigkeit *B*, wie auf *A* bezieht. Es liegen also die Punkte *a* und *a'*, *d* und *d'* auf gleichen Ordinaten. Auch für den zwischenliegenden imaginären Punkt *c* bez. *c'*, wo die homogen bleibende Flüssigkeit die gleichen Dampfdrucke haben würde, wie die heterogenen Gemenge, muss das gleiche gelten.

Während man bei der Dampf Flüssigkeitsisotherme eines homogenen Stoffes die Lage dieses imaginären Punktes dadurch

1) Vgl. die auf anderer Grundlage verlaufenden Betrachtungen von O. Masson, Ztschr. f. physik. Chem. 7. p. 500, und W. Ramsay, ebenda p. 511. 1891.

kennzeichnen, wenn auch nicht zahlenmässig bestimmen kann, dass die beiden zwischen der empirischen und der theoretischen Isothermen liegenden Flächenstücke gleich gross sein sollen, geht dies hier nicht an, da die Flächen in der benutzten Zeichnung nicht Volumenenergien darstellen. Dagegen glaube ich, dass eine *empirische* Bestimmung der Zusammensetzung, welche die homogene Flüssigkeit im Punkte  $c$  bez.  $c'$  haben müsste, möglich ist; und zwar ist diese Zusammensetzung die, welche der Dampf über der heterogen werdenden Lösung, oder mit anderen Worten, welche das Destillationsproduct beliebiger heterogener Gemenge beider Flüssigkeiten aufweist.

Ein Grund für diesen Schluss liegt in dem bereits erwähnten Gesetze von der Coincidenz der ausgezeichneten Fälle. Tritt innerhalb einer stetigen Reihe von Möglichkeiten bezüglich einer bestimmten Eigenschaft des betrachteten Gebildes ein ausgezeichneter Fall (z. B. ein Maximum oder Minimum) ein, so tritt für jede functionell mit jener zusammenhängende andere Eigenschaft ein ausgezeichneter Fall an gleicher Stelle ein. Hier haben wir eine stetige Dampfdruckcurve als Function der Zusammensetzung; den drei ausgezeichneten Fällen, wo die Zusammensetzung der Dampfphase gleich wird, entsprechen drei ausgezeichnete Fälle, in denen die Drucke gleich sind.

Ein weiterer Grund für die Annahme ergibt sich, wenn man durch Temperatursteigerung den Uebergang in das Gebiet der vollkommenen Mischbarkeit bewerkstelligt denkt. Mit steigender Temperatur wird die Gerade der heterogenen Zustände in der empirischen Isotherme immer kürzer, indem die Flüssigkeiten sich gegenseitig reichlicher lösen, und es giebt schliesslich eine *kritische Lösungstemperatur*<sup>1)</sup>, bei welcher die Punkte  $a$  und  $d$  zusammenfallen. In diesem Augenblicke bestehen folgende Gleichheiten: a) beide Lösungen werden identisch; b) Lösungen und Dampf haben gleiche Zusammensetzung. Letzteres tritt ein, weil an diesem Punkte ein Maximum des Dampfdruckes vorhanden sein muss<sup>2)</sup>, wie man sich

1) O. Masson, l. c.

2) Nach der Gestalt der Curven des Gesamtdruckes, welche Konowalow (Wied. Ann. 14. p. 221. 1881) mitgetheilt hat, ist an die Möglichkeit zu denken, dass bei der kritischen Mischtemperatur kein Maximum vorhanden ist, sondern nur ein Wendepunkt (Fig. 4). Indessen

überzeugt, wenn man eine Reihe von Isothermen für den Gesamtdruck der Flüssigkeitsgemische zeichnet (Fig. 3). Einem Maximum des Gesamtdruckes entspricht aber immer, wie Gibbs gezeigt hat, Gleichheit der Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit. Auch hier liegt, wie schon erwähnt, ein Beispiel für den Satz von der Coincidenz der ausgezeichneten Fälle vor.<sup>1)</sup>

Hat nun beim kritischen Lösungspunkte, wo die drei Punkte *a*, *c* und *d* zusammenfallen, Dampf und Flüssigkeit die

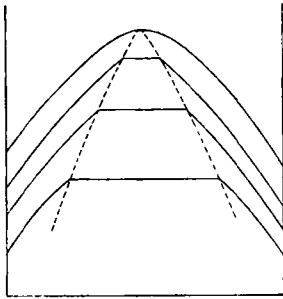


Fig. 3.

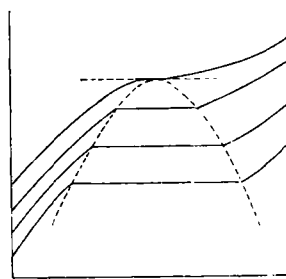


Fig. 4.

gleiche Zusammensetzung, während auf den Punkten *a* und *d* bei tieferen Temperaturen diese Gleichheit nicht statthat, so

ist es klar, dass auch an einem solchen Punkte Gleichheit der Zusammensetzung zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehen muss, da die Bedingung dafür  $(dp/dc) = 0$  ( $p =$  Druck,  $c =$  Zusammensetzung) an einem Wendepunkte gleichfalls erfüllt ist. Es ist an einem solchen Punkte gleichfalls der Zustand des Dampfes einen Augenblick lang unabhängig von der Concentration der flüssigen Phase und deshalb ist auch die Concentration unabhängig von der Dampfbildung.

Einige weitere Betrachtungen, die sich hier anschließen, mögen zurückgehalten werden, bis in einem Falle das thatsächliche Auftreten einer solchen Wendepunktscurve als kritische Isotherme für gegenseitig lösliche Flüssigkeiten nachgewiesen ist.

1) Man kann diesen wichtigen Satz wie folgt „beweisen“, d. h. erläutern. Es sei  $u$  eine Function der Veränderlichen  $x$  und ferner  $v$  eine Function von  $u$ . Dann ist  $dv/dx = dv/du \cdot du/dx$ . Tritt dann für die Function  $u$  der ausgezeichnete Fall ein, dass  $u$  ein Maximum oder Minimum ist, also  $du/dx = 0$ , so ist auch  $dv/dx$  bei dem gleichen Werthe der Veränderlichen  $x$  gleich Null. Es tritt also für  $u$  und  $v$  gleichzeitig der ausgezeichnete Fall ein, *q. e. d.*

Die Ableitung gilt nicht, wenn  $dv/du = \infty$  wird, wo  $du/dx = 0$  ist. Physikalisch hat indessen ein solcher Fall keinen bestimmten Sinn.

muss man sie bei  $c$  erwarten. Destillirt man also ein heterogenes Gemenge aus zwei nur theilweise mischbaren Flüssigkeiten, so giebt die Zusammensetzung des Destillates das Verhältniss der beiden Antheile in einer Lösung, die, wenn sie homogen wäre, die gleiche Zusammensetzung wie ihr Dampf aufweisen würde.

Man kann dazu noch folgendes schliessen. Da im Punkte  $c$  die Tangente an der Curve des Gesamtdruckes horizontal ist, so müssen die Tangenten an den Curven der Einzeldrucke, durch deren Summirung sich die Gesamtcurve ergibt, an den Stellen  $c$  und  $c'$  entgegengesetzt gleiche Winkel gegen die Horizontale bilden; an dieser Stelle sind also beide Curven symmetrisch.

Ferner scheint aus den Messungen von Konowalow<sup>1)</sup> hervorzugehen, dass an den Stellen  $a$  und  $d$  die Curve der homogenen Lösungen ohne Knick in die horizontale Gerade der heterogenen Gemenge übergeht. Dies bedingt, dass auch in  $a$  und  $d$  die Tangenten der beiden Einzelcurven entgegengesetzt gleiche Winkel bilden, da die Tangente der Gesamtcurve dort gleichfalls horizontal ist. Also auch in  $a$  und  $d$  sind beide Curven symmetrisch. Hierdurch wird die Vermuthung nahe gelegt, dass auch in dem ganzen übrigen Verlauf zwischen  $a$  und  $d$  die beiden Einzelcurven zu einander symmetrisch sind. Dann würde die Summe der Ordinaten der hypothetischen Einzelcurven, die der homogen bleibenden Lösung zukämen, völlig die gleiche Gestalt haben, wie die empirische Curve der Gesamtdrucke, die man an den homogenen und heterogenen Gemengen thatsächlich beobachtet. Eine solche Beziehung wäre interessant genug, um den Versuch zu rechtfertigen, experimentell in die beiden metastabilen Gebiete möglichst weit einzudringen. Leider wissen wir noch so gut wie gar nichts über die Herstellung und das Verhalten übersättigter Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten.

---

1) Konowalow, l. c.