

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 6 (1933)  
**Heft:** I

**Artikel:** Thermodynamik der Gemische mit einer Anwendung auf Äthylalkohol-Wasser  
**Autor:** Fischer, V.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-110263>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 07.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Thermodynamik der Gemische mit einer Anwendung auf Äthylalkohol-Wasser

von V. Fischer.

(13. XI. 32.)

Ableitung einer allgemeinen Differentialgleichung, der die Zustandsgrößen eines Gemisches aus  $n$  Bestandteilen genügen müssen. Aufstellung einer allgemeinen Lösung für diese Differentialgleichung. Anwendung auf Äthylalkohol-Wassergemische. Berechnung der Mischungswärmen und spezifischen Wärmen. Vergleich mit den Versuchswerten von BOSE. Berechnung der Gleichgewichtsisothermen und Gleichgewichtsisobaren. Vergleich mit den Versuchswerten von BERGSTRÖM und GRUMBT.

## Gemische aus $n$ Bestandteilen.

### Allgemeine Ableitungen.

1. Die Gewichtskonzentrationen  $x_{fi}$  eines Gemisches aus  $n$  Bestandteilen  $m_{fi}$  im Zustand  $f$ , wobei für  $i = 1$  bis  $n$  gilt, sind definiert durch

$$x_{fi} = \frac{m_{fi}}{\sum_1^n m_{fi}} \quad (1)$$

und die Volumenkonzentrationen  $z_{fi}$ , wenn  $m_i$  die Molekulargewichte bedeuten, durch

$$z_{fi} = \frac{\frac{m_{fi}}{m_i}}{\sum_1^n \frac{m_{fi}}{m_i}} \quad (2)$$

Sind  $R_i$  die Gaskonstanten, so folgt mit der bekannten Beziehung

$$R_i m_i = 840 \quad (3)$$

aus (2) auch

$$z_{fi} = \frac{R_i m_{fi}}{\sum_1^n R_i m_{fi}} \quad (4)$$

Ferner ist

$$\sum_1^n x_{fi} = \sum_1^n z_{fi} = 1 \quad (5)$$

und

$$\sum_1^n d x_{fi} = \sum_1^n d z_{fi} = 0. \quad (6)$$

Es sei  $Z_f$  eine beliebige Zustandsgrösse des Gemisches im Zustand  $f$ , die sich auf den ganzen von den Massen  $m_{fi}$  erfüllten Raum bezieht. Daher ist

$$Z_f = f(p, T, m_{f1}, m_{f2}, \dots m_{fn}) \quad (7)$$

und

$$dZ_f = \frac{\partial Z_f}{\partial p} dp + \frac{\partial Z_f}{\partial T} dT + \sum_1^n \frac{\partial Z_f}{\partial m_{fi}} dm_{fi}. \quad (8)$$

Wir setzen

$$\delta_{fi} = \frac{\partial Z_f}{\partial m_{fi}} \quad (9)$$

und

$$\delta_f = \frac{Z_f}{\sum_1^n m_{fi}}. \quad (10)$$

Dann wird unter Beachtung von (6)

$$d\delta_f = \frac{\partial \delta_f}{\partial p} dp + \frac{\partial \delta_f}{\partial T} dT + \sum_1^{n-1} (\delta_{fi} - \delta_{fn}) dx_{fi} \quad (11)$$

und

$$\frac{\partial \delta_f}{\partial x_{fi}} = \delta_{fi} - \delta_{fn}. \quad (12)$$

Daraus folgt weiter

$$\frac{\partial \delta_f}{\partial x_{fi}} = - \frac{\partial \delta_f}{\partial x_{fn}}. \quad (13)$$

Besteht in allen Punkten des Gemisches der gleiche Druck, die gleiche Temperatur und die gleiche Zusammensetzung, so ergibt die Integration von (8) über den ganzen von dem Gemisch erfüllten Raum

$$Z_f = \sum_1^n m_{fi} \delta_{fi}. \quad (14)$$

Daher wird nach (10)

$$\delta_f = \sum_1^n x_{fi} \delta_{fi} \quad (15)$$

und es ist

$$\frac{\partial \delta_f}{\partial x_k} = \sum_1^n x_{fi} \frac{\partial \delta_{fi}}{\partial x_k} + \delta_{fk} - \delta_{fn}.$$

Damit erhalten wir unter Beachtung von (12) die allgemeine Beziehung

$$\sum_1^n k \sum_1^n i x_{fi} \frac{\partial \delta_{fi}}{\partial x_{fk}} = 0. \quad (16)$$

Ferner ist

$$\bar{\delta}_f = \sum_1^n m_i z_{fi} \delta_{fi} \quad (17)$$

und

$$\frac{\partial \bar{\delta}_f}{\partial z_{fi}} = m_i \delta_{fi} - m_n \delta_{fn}. \quad (18)$$

Daraus folgt die allgemeine Beziehung

$$\sum_1^n k \sum_1^n i m_i z_{fi} \frac{\partial \delta_{fi}}{\partial z_{fk}} = 0. \quad (19)$$

2. Es ergeben sich nun für die Zustandsgrößen  $\delta_{fi}$  des Gemisches folgende Teillösungen, die (19) erfüllen und für  $\delta_{fi} = 1$  in die Zustandsgrößen der reinen Stoffe übergehen, die wir mit  $\circ\delta_{fi}$  bezeichnen wollen:

$$\delta_{fi} = \circ\delta_{fi} + A R_i n_i \left[ \frac{z_{fi}^m - 1}{m} - \frac{z_{fi}^{m-1} - 1}{m-1} \right] + A R_i \sum_1^{n(i)} n_k \frac{z_{fk}^m}{m}. \quad (20)$$

Dabei versteht sich  $i$  von 1 bis  $n$  und  $k$  von 1 bis  $n$  unter Fortfall von  $i$ , was durch das Zeichen  $(i)$  ausgedrückt ist.  $m$  kann jede positive ganze endliche Zahl sein mit Ausnahme von 1. Die Größen  $n_i, n_k$  sind Funktionen von Temperatur und Druck.

Es seien  $z_{f_1}$  bis  $z_{f_{n-1}}$  die unabhängig Veränderlichen, dann ist  $z_{fn}$  gegeben durch (5) und es wird bei gleichbleibenden Werten von  $z_{f_2}$  bis  $z_{f_{n-1}}$  nach (6)

$$dz_{fn} = -dz_{f_1}.$$

Dasselbe gilt für je zwei beliebige andere Indices.

Es folgt damit aus (20)

$$\sum_1^n \frac{\partial \delta_{fi}}{\partial z_{fk}} = -n_1 z_{f1}^{m-1} \left[ A R_1 \left( 1 - \frac{1}{z_{f1}} \right) + \sum_2^n A R_k \right] \\ + n_k z_{fk}^{m-1} \left[ \sum_1^{n(k)} A R_l + A R_k \left( 1 - \frac{1}{z_{fk}} \right) \right]. \quad (21)$$

Wir sehen, dass die Bedingung (19) erfüllt ist, wenn wir (21) unter Beachtung von (5) in (19) einführen.

Für  $m = 1$  geht (21) über in

$$\sum_1^n \frac{\partial \delta_{fi}}{\partial z_{fk}} = -n_1 \left[ A R_1 \left( 1 - \frac{1}{z_{f1}} \right) + \sum_2^n A R_k \right] \\ + n_k \left[ \sum_1^{n(k)} A R_l + A R_k \left( 1 - \frac{1}{z_{fk}} \right) \right]. \quad (22)$$

Das zugehörige Integral lautet:

$$\delta_{fi} = \overset{\circ}{\delta}_{fi} + A R_i n_i (z_{fi} - 1 - \ln z_{fi}) + A R_i \sum_1^{n(i)} n_k z_{fk}. \quad (23)$$

Für

$$n_1 = n_2 = \dots = n_n = n$$

geht (23) bei Beachtung von (5) über in

$$\delta_{fi} = \overset{\circ}{\delta}_{fi} - A R_i n \ln z_{fi} \quad (24)$$

Fassen wir die Teillösungen (20) und (23) zusammen, so erhalten wir die Gesamtlösung

$$\delta_{fi} = \overset{\circ}{\delta}_{fi} + A R_i \sum_2^r \left\{ n_{im} \left[ \frac{z_{fi}^m - 1}{m} - \frac{z_{fi}^{m-1} - 1}{m-1} \right] + \sum_1^{n(i)} n_{km} \frac{z_{ik}^m}{m} \right\} \\ + A R_i \left[ n_i (z_{fi} - 1 - \ln z_{fi}) + \sum_1^{n(i)} n_k z_{fk} \right] \quad (25)$$

wobei sich  $m$  von 2 bis  $r$  versteht.

Setzen wir

$$\delta_{fi} - \overset{\circ}{\delta}_{fi} = \eta_{fi} \quad (26)$$

$$\bar{\delta}_f - \overset{\circ}{\delta}_f = \bar{\eta}_f \quad (26')$$

so wird

$$\bar{\eta}_f = \sum_1^n m_i z_{fi} \eta_{fi}. \quad (27)$$

Mit (25) folgt aus (27)

$$\bar{\eta}_f = 1,985 \left[ \sum_2^r \frac{1}{m(m-1)} \sum_1^n n_{im} z_{fi} (1 - z_{fi}^{m-1}) - \sum_1^n n_i z_{fi} \ln z_{fi} \right]. \quad (28)$$

Unter Benutzung der bekannten Summenformel für geometrische Reihen

$$1 + z_{f_1} + z_{f_1}^2 + \dots + z_{f_1}^{m-1} = \frac{z_{f_1}^m - 1}{z_{f_1} - 1} \quad (29)$$

lässt sich Gleichung (28) für  $i$  gleich 1 bis 2 auch schreiben

$$\begin{aligned} \bar{y}_f = 1,985 \left[ \sum_2^r m \frac{1}{m(m-1)} z_{f_1} z_{f_2} \left( n_{1m} \sum_0^{m-2} z_{f_1}^l + n_{2m} \sum_0^{m-2} z_{f_2}^l \right) \right. \\ \left. - (n_1 z_{f_1} \ln z_{f_1} + n_2 z_{f_2} \ln z_{f_2}) \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

Dieser Ausdruck lässt sich für  $m$  gleich 2 bis 5 weiter umformen in

$$\begin{aligned} \bar{y}_f = 1,985 [z_{f_1} z_{f_2} (v_1 z_{f_1} + v_2 z_{f_2}) + (z_{f_1} z_{f_2})^2 (v_1' z_{f_1} + v_2' z_{f_2}) \\ - (n_1 z_{f_1} \ln z_{f_1} + n_2 z_{f_2} \ln z_{f_2})]. \end{aligned} \quad (31)$$

Dabei ist

$$v_1 = \frac{n_{15}}{5} + \frac{n_{14}}{4} + \frac{n_{13}}{3} + \frac{n_{12}}{2} + \frac{n_{25}}{20} + \frac{n_{24}}{12} + \frac{n_{23}}{6} + \frac{n_{22}}{2} \quad (32)$$

$$v_2 = \frac{n_{15}}{20} + \frac{n_{14}}{12} + \frac{n_{13}}{6} + \frac{n_{12}}{2} + \frac{n_{25}}{5} + \frac{n_{24}}{4} + \frac{n_{23}}{3} + \frac{n_{22}}{2} \quad (33)$$

$$-v_1' = \frac{n_{15}}{10} + \frac{n_{14}}{12} + \frac{3 n_{25}}{20} + \frac{n_{24}}{12} \quad (34)$$

$$-v_2' = \frac{3 n_{15}}{20} + \frac{n_{14}}{12} + \frac{n_{25}}{10} + \frac{n_{24}}{12}. \quad (35)$$

Statt der 8 Koeffizienten  $n_{1m}$  und  $n_{2m}$  haben wir in Gleichung (31) nur mehr 4 Koeffizienten  $v_1, v_2$  und  $v_1', v_2'$ . Aus (31) erkennen wir auch, wie sich die Reihe mit wachsenden Potenzen von  $z_{f_1} z_{f_2}$  weiter entwickelt, dabei ist zu beachten, dass sie stark konvergiert, da der grösste Wert von  $z_f z_{f_2}$  gleich 0,25 ist.

Aus (25) folgt ferner für  $i$  gleich 1 bis 2 und  $m$  gleich 2 bis 5, wobei wir den zweiten Summanden, da er unverändert bleibt, nicht nochmals anschreiben,

$$\begin{aligned} y_{f_1} = AR_1 \left[ (n_{15} + n_{14} + n_{13} + n_{12} + n_{22}) \frac{z_{f_2}^2}{2} \right. \\ - (3 n_{15} + 2 n_{14} + n_{13} - n_{23}) \frac{z_{f_2}^3}{3} + (3 n_{15} + n_{14} + n_{24}) \frac{z_{f_2}^4}{4} \\ \left. - (n_{15} - n_{25}) \frac{z_{f_2}^5}{5} \right] \end{aligned} \quad (36)$$

Vertauschen wir in (36) bei den Indices 1 und 2, so erhalten wir den entsprechenden Ausdruck für  $\eta_{f2}$ .

Mit (32) bis (35) geht (36) nach einfacher Rechnung über in

$$\eta_{f_1} = A R_1 [(2 \nu_1 - \nu_2 - \nu_2') z_{f_2}^2 - 2(\nu_1 - \nu_2 + \nu_1' - 3 \nu_2') z_{f_2}^3 + 3(2 \nu_1' - 3 \nu_2') z_{f_2}^4 - 4(\nu_1' - \nu_2') z_{f_2}^5]. \quad (37)$$

Durch Vertauschung der Indices 1 und 2 in (37) ergibt sich wieder der Ausdruck für  $\eta_{f2}$ .

Mit  $\nu_1' = \nu_2'$  geht Gleichung (31) und (37) in den Fall über, der für  $i$  gleich 1 bis 2 und  $m$  gleich 2 bis 4 gilt. Setzen wir  $\nu_1' = \nu_2' = 0$ , so entspricht dies  $m$  gleich 2 bis 3. Schliesslich folgt für  $\nu_1' = \nu_2' = 0$  und  $\nu_1 = \nu_2$  der Fall  $m$  gleich 2. Der Letztere kann nur eintreten, wenn die Isothermen im  $\bar{\eta}_f, z_f$  Diagramm symmetrisch verlaufen.

3. Eine weitere Lösung, die die Bedingung (19) erfüllt, ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \delta_{fi} = \delta_{fi}^0 + A R_i n_i \frac{z_{fi}^m - 1}{m} + A R_i \sum_1^{n(i)} n_k \left[ \ln(1 - z_{fk}) \right. \\ \left. + z_{fk} + \frac{z_{fk}^2}{2} + \dots + \frac{z_{fk}^m}{m} \right] \end{aligned} \quad (38)$$

Aus (29) folgt der Ausdruck

$$1 + z_{f_1} + z_{f_1}^2 + \dots + z_{f_1}^{m-1} - \frac{1}{1 - z_{f_1}} = \left(1 - \frac{1}{1 - z_{f_1}}\right) z_{f_1}^{m-1}. \quad (39)$$

Damit ergibt sich aus (38)

$$\begin{aligned} \sum_1^n \frac{\partial \delta_{fi}}{\partial z_{fk}} = -n_i z_{fi}^{m-1} \left[ \left(1 - \frac{1}{1 - z_{fi}}\right) \sum_1^{n(i)} A R_l + A R_i \right] \\ + n_k z_{fk}^{m-1} \left[ \left(1 - \frac{1}{1 - z_{fk}}\right) \sum_1^{n(k)} A R_l + A R_k \right]. \end{aligned} \quad (40)$$

Wir sehen, dass (40) bei Beachtung von (5) die Bedingung (19) erfüllt.

Drücken wir  $\ln(1 - z_{fk})$  durch die bekannte Reihe aus

$$\ln(1 - z_{fk}) = -z_{fk} - \frac{z_{fk}^2}{2} - \dots - \frac{z_{fk}^m}{m} + r \quad (41)$$

so wird das Restglied  $r$  um so kleiner, je grösser  $m$  ist. Für  $m = \infty$  wird  $r = 0$ . Wählen wir  $m$  so gross, dass wir  $r$  vernachlässigen

können, so dass auch  $\frac{z_{fi}^m}{m}$  vernachlässigbar klein wird, und setzen wir

$$\frac{n_i}{m} = k_i. \quad (42)$$

dann geht (38) unter Beachtung von (41) über in

$$\delta_{fi} = \delta_{fi}^0 - A R_i k_i. \quad (43)$$

### *Anwendungen.*

#### *Äthylalkohol-Wassergemische.*

4. Für die Bestimmung der Mischungswärmen und spezifischen Wärmen von Äthylalkohol-Wassergemischen wurden von BOSE ausgedehnte Versuche angestellt<sup>1)</sup>. Ferner liegen Versuche von verschiedenen Verfassern zur Ermittlung der Gleichgewichts-isobaren für das Flüssigkeits- und Dampfgemisch von Äthylalkohol und Wasser vor<sup>2)</sup>.

Im nachfolgenden soll nun gezeigt werden, wie sich diese Versuchswerte durch die eben abgeleiteten allgemeinen Gleichungen wiedergeben lassen, was von BOSE selbst noch als ein unerreichbares Ziel bezeichnet wurde<sup>3)</sup>.

#### *Mischungswärmen.*

Versehen wir die Zustandsgrößen des flüssigen Äthylalkohols mit dem Index  $a$  und jene des Wassers mit dem Index  $w$  und verwenden wir die bisherigen Bezeichnungen, so erhalten wir aus (31) für die Mischungswärme, wenn wir  $\nu_a' = \nu_w' = 0$  setzen,

$$\bar{q} = -1,985 [n_a z_a \ln z_a + n_w z_w \ln z_w - z_a z_w (\nu_a z_a + \nu_w z_w)]. \quad (44)$$

Es ergibt sich nun aus den Bose'schen Versuchswerten  $n_w = 0$ , und zwar nicht nur für Äthylalkohol-Wasser, sondern auch für Methylalkohol-Wasser und Propylalkohol-Wasser. Damit vereinfacht sich Gleichung (44) zu

$$\bar{q} = -1,985 [n_a z_a \ln z_a - z_a z_w (\nu_a z_a + \nu_w z_w)]. \quad (45)$$

<sup>1)</sup> E. BOSE, Resultate kalorimetrischer Studien. Zeitschr. f. phys. Chemie **58**, 585, 1907.

<sup>2)</sup> E. HAUSBRAND, Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate. 4. Aufl. Berlin 1921, 92 und 162.

<sup>3)</sup> E. BOSE, wie oben, 611.

Mit

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial z_a} = 0$$

folgt aus (45) für die Höchst- und Mindestwerte von  $\bar{q}$

$$n_a(1 + \ln z_a) = v_a z_a(3 z_w - 1) - v_w z_w(3 z_a - 1) \quad (46)$$

und mit

$$\frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial z_a^2} = 0$$

für die Wendepunkte

$$\frac{n_a}{z_a} = 2 v_a(1 - 3 z_a) + 2 v_w(1 - 3 z_w) . \quad (47)$$

Sind die Extremwerte durch den Versuch gegeben, so kann Gleichung (46) mit Vorteil zur Ermittlung der Grössen  $n_a$ ,  $v_a$  und  $v_w$  benutzt werden. Gleichung (47) lässt sich zur Prüfung des Verlaufes der durch (45) gegebenen Kurven der Mischungswärmen verwenden.

Die Grössen  $n_a$ ,  $v_a$  und  $v_w$  sind im allgemeinen Funktionen von Druck und Temperatur. Ist die Volumenänderung der Flüssigkeiten bei der Mischung vernachlässigbar, so können wir auch die Abhängigkeit der Grössen  $n_a$ ,  $v_a$  und  $v_w$  vom Druck vernachlässigen, so dass nur ihre Abhängigkeit von der Temperatur zu berücksichtigen ist. Wir machen hierfür zur Bedingung, dass mit ins Unendliche wachsender Mischungstemperatur  $T$  die Mischungswärme  $\bar{q}$  gegen Null abnimmt. Eine einfache Funktion, durch die diese Bedingung erfüllt wird, ist gegeben durch

$$n_a = \frac{a_a}{T} + \frac{b_a}{T^2} + \frac{c_a}{T^3} \quad (48)$$

$$v_a = \frac{\alpha_a}{T} + \frac{\beta_a}{T^2} + \frac{\gamma_a}{T^3} \quad (49)$$

$$v_w = \frac{\alpha_w}{T} + \frac{\beta_w}{T^2} + \frac{\gamma_w}{T^3} . \quad (50)$$

Wir erhalten aus den Versuchswerten von BOSE

$$\left. \begin{aligned} a_a &= 2008.10^3, & b_a &= -9815.10^5, & c_a &= 92136.10^6 \\ \alpha_a &= -148325, & \beta_a &= 1691.10^4, & \gamma_a &= 26947.10^6 \\ \alpha_w &= -848263, & \beta_w &= 1821.10^5, & \gamma_w &= 53407.10^6 \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Die Tabelle 1 enthält die den Gleichungen (48) bis (50) entsprechenden Werte von  $n_a$ ,  $v_a$  und  $v_w$  für die vier Temperaturen

der Bose'schen Versuchsreihen. Die Tabelle 2 enthält die für diese Temperaturen bei verschiedenen Konzentrationen aus Gleichung (45) berechneten Mischungswärmen- $\bar{q}$ , und zum Vergleich die Bose'schen Versuchswerte.

Tabelle 1.

| $T$   | 273   | 290   | 315    | 347  |
|-------|-------|-------|--------|------|
| $n_a$ | -1286 | -969  | -569,5 | -160 |
| $v_a$ | 1008  | 794,5 | 562    | 358  |
| $v_w$ | 1961  | 1430  | 851    | 346  |

Tabelle 2.

| $z_a$ | 273     |       | 290     |       | 315     |       | 347     |       |
|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|
|       | Gl.(45) | Bose  | Gl.(45) | Bose  | Gl.(45) | Bose  | Gl.(45) | Bose  |
| 0,1   | 253,81  | 237,5 | 198,28  | 186,8 | 113,14  | 109,8 | 11,02   |       |
| 0,15  | 265,35  | 265,9 | 208,47  | 208,3 | 116,87  | 117,6 | 2,24    |       |
| 0,2   | 258,42  | 258,0 | 204,59  | 204,2 | 111,52  | 112,7 | -8,53   |       |
| 0,3   | 223,26  | 219,5 | 177,75  | 178,2 | 89,53   | 86,5  | -31,16  |       |
| 0,4   | 181,93  | 181,0 | 144,03  | 144,1 | 63,52   | 60,8  | -50,85  |       |
| 0,5   | 147,06  | 147,1 | 113,56  | 113,7 | 40,76   | 40,4  | -64,73  |       |
| 0,6   | 119,69  | 119,2 | 89,27   | 89,9  | 23,28   | 23,7  | -71,03  |       |
| 0,7   | 96,26   | 98,3  | 68,28   | 70,4  | 11,16   | 12,4  | -68,52  | -59,1 |
| 0,8   | 74,47   | 75,2  | 50,25   | 51,0  | 4,71    | 5,3   | -56,31  | -49,0 |
| 0,85  | 60,98   | 61,1  | 40,23   | 40,2  | 2,86    | 2,9   | -46,32  | -40,6 |
| 0,9   | 44,64   | 45,4  | 28,86   | 28,1  | 1,54    | 1,3   | -33,66  | -29,4 |

Wie wir sehen, ist die Übereinstimmung sehr gut. Die teilweisen Abweichungen der nach (45) berechneten Werte von den Versuchswerten liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche.

In Fig. 1 sind in einem  $\bar{q}, z_a$  Diagramm die Isothermen für die vier Versuchstemperaturen mit den aus (45) berechneten Werten von  $\bar{q}$  eingetragen. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der sich aus den Versuchswerten von BOSE ergebenden Isothermen an den Stellen, wo sie von den berechneten Isothermen abweichen. Für die Isotherme von 347° abs. sind von BOSE nur die zwei äussersten Kurvenstücke bestimmt worden. Sie stimmen mit dem Verlauf der berechneten Isotherme überein.

Die Wendepunkte der Isothermen ergeben sich aus der quadratischen Gleichung für  $z_a$

$$6(v_w - v_a)z_a^2 - 2(2v_w - v_a)z_a - n_a = 0, \quad (52)$$

die aus (47) folgt, wobei nur die positiven Wurzeln gelten, deren Werte zwischen 0 und 1 liegen. Tabelle 3 enthält die aus (52) folgenden Konzentrationen  $z_a$  für die vier Versuchstemperaturen.

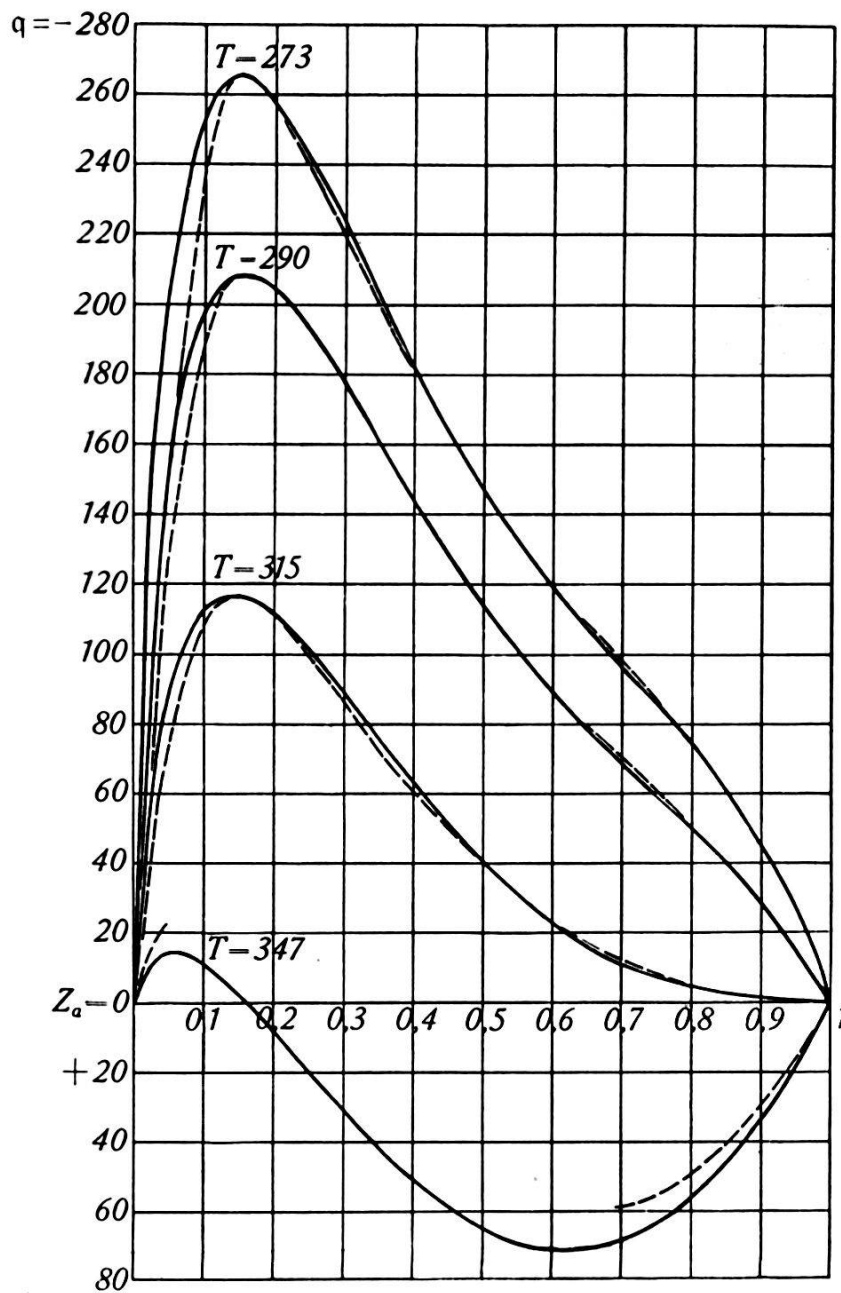


Fig. 1.

Isothermen der Mischungswärmen  $\bar{q}$  des Äthylalkohol-Wassergemisches.

Die drei oberen Isothermen haben je zwei Wendepunkte, die unterste hat einen Wendepunkt.

Tabelle 3.

| $T$   | 273  | 290  | 315   | 347  |
|-------|------|------|-------|------|
| $z_a$ | 0,32 | 0,34 | 0,335 | 0,23 |
|       | 0,70 | 0,74 | 0,98  | —    |

Wie Fig. 1 zeigt, stimmen die Wendepunkte der durch den Versuch gefundenen Isothermen mit denen der berechneten Isothermen gut überein.

Für  $z_a = 1$  folgt aus (52)

$$n_a = 2 (\nu_w - 2 \nu_a) \quad (53)$$

und für  $\nu_a = \nu_w$

$$z_a = - \frac{n_a}{2 \nu_a} . \quad (54)$$

Die Temperatur, die der letzteren Bedingung entspricht, erhalten wir, wenn wir uns in einem  $\nu, T$  Diagramm die Kurven der  $\nu_a$  und  $\nu_w$  auftragen. Ihr Schnittpunkt bestimmt die zugehörige Temperatur, und zwar ist sie  $345^\circ$  abs. Die zugehörige Isotherme ist also nicht sehr verschieden von der für  $347^\circ$  abs. Ferner ist der Wert von  $z_a = 0,98$  für den unteren Wendepunkt der Isotherme für  $315^\circ$  abs. nicht sehr verschieden von  $z_a = 1$ . Die Einführung der zu diesen beiden Isothermen gehörigen Werte in die Beziehung (53) bzw. (54) zeigt auch, dass sie durch diese Werte ungefähr erfüllt sind.

5. Von BOSE wurden auch die Mischungswärmen ermittelt, die entstehen, wenn ein Mol Äthylalkohol mit einer wachsenden Menge Wasser, bzw. ein Mol Wasser mit einer wachsenden Menge Äthylalkohol gemischt wird.

Wird 1 Mol Äthylalkohol mit  $\bar{x}_w$  Molen Wasser gemischt, so ist

$$m_{fa} = m_a \quad (55)$$

$$m_{fw} = \bar{x}_w m_w \quad (56)$$

wobei  $\bar{x}_w$  jeden Wert von 0 bis  $+\infty$  annehmen kann. Mit (55) und (56) ergibt sich aus (2)

$$z_a = \frac{1}{\bar{x}_w + 1} \quad (57)$$

$$z_w = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_w + 1} . \quad (58)$$

Daher ist

$$\bar{x}_w = \frac{z_w}{z_a} . \quad (59)$$

Für die Mischungswärmen erhalten wir nun

$$\bar{Q}_w = m_a q_a + \bar{x}_w m_w q_w . \quad (60)$$

Andererseits ist

$$\bar{q} = z_a m_a q_a + z_w m_w q_w . \quad (61)$$

Aus (60) und (61) folgt unter Beachtung von (59)

$$\bar{Q}_w = \frac{\bar{q}}{z_a} \quad (62)$$

Für einen Höchst- oder Mindestwert von  $\bar{Q}_w$  ergibt sich aus (62)

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial z_a} = \frac{\bar{q}}{z_a} . \quad (63)$$

Wenn wir im  $\bar{q}, z_a$  Diagramm von  $z_a = 0$  der Abszissenachse eine Tangente an die Isotherme legen, so bestimmt deren Berührungspunkt mit dieser den Wert von  $z_a$  in Gleichung (63). Ist eine solche Tangente nicht möglich, so hat die Isotherme im  $\bar{Q}_w, z_a$  Diagramm keinen höchsten oder tiefsten Punkt.

Für die Bestimmung der Wendepunkte der Isothermen im  $\bar{Q}_w, z_a$  Diagramm erhalten wir aus (62)

$$z_a^2 \frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial z_a^2} - 2 z_a \frac{\partial \bar{q}}{\partial z_a} + 2 \bar{q} = 0 . \quad (64)$$

Wird 1 Mol Wasser mit  $\bar{x}_a$  Molen Äthylalkohol gemischt, so ist

$$m_{fa} = \bar{x}_a m_a \quad (65)$$

$$m_{fw} = m_w , \quad (66)$$

und es ergibt sich auf die gleiche Weise wie zuvor

$$\bar{Q}_a = \frac{\bar{q}}{z_w} . \quad (67)$$

Für einen Höchst- oder Mindestwert von  $\bar{Q}_a$  wird

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial z_w} = \frac{\bar{q}}{z_w} . \quad (68)$$

Das zugehörige  $z_w$  finden wir wieder im  $\bar{q}, z_a$  Diagramm, indem wir aus  $z_w = 0$  der Abszissenachse eine Tangente an die Isotherme legen.

Für einen Wendepunkt gilt jetzt

$$z_w^2 \frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial z_w^2} - 2 z_w \frac{\partial \bar{q}}{\partial z_w} + 2 \bar{q} = 0 . \quad (69)$$

Aus (62) und (67) folgt weiter

$$\bar{Q}_w z_a = \bar{Q}_a z_w \quad (70)$$

und daraus

$$\bar{Q}_w = \frac{\bar{Q}_a}{\bar{x}_a}, \quad \bar{Q}_a = \frac{\bar{Q}_w}{\bar{x}_w}. \quad (71)$$

Für  $z_a = z_w = 0,5$  wird  $\bar{x}_w = \bar{x}_a = 1$  und daher nach (70) bzw. (71) sowie nach (62) bzw. (67)

$$\bar{Q}_w = \bar{Q}_a = 2 \bar{q}. \quad (72)$$

Für  $z_a = 0$  und  $z_w = 0$  wird  $\bar{x}_w = \infty$  und  $\bar{x}_a = \infty$ , und es gehen (62) sowie (67) in den unbestimmten Ausdruck  $\frac{0}{0}$  über. Zur Bestimmung von  $\bar{Q}_{w\infty}$  und  $\bar{Q}_{a\infty}$  führen wir die Gleichung (45) in (62) und (67) ein. Wir erhalten dann

$$\bar{Q}_w = -1,985 [n_a \ln z_a - z_w (v_a z_a + v_w z_w)] \quad (73)$$

$$\bar{Q}_a = -1,985 \left[ n_a \frac{z_a}{z_w} \ln z_a - z_a (v_a z_a + v_w z_w) \right]. \quad (74)$$

Für  $z_a = 0$  geht (73) über in

$$\bar{Q}_{w\infty} = -\infty \quad (75)$$

und (74) für  $z_w = 0$  in

$$\bar{Q}_{a\infty} = 1,985 (n_a + v_a). \quad (76)$$

Fig. 2 zeigt die Isothermen im  $\bar{Q}_w, z_w$  Diagramm, die aus Gleichung (62) berechnet sind. Da an die drei oberen Isothermen des  $\bar{q}, z_a$  Diagramms (siehe Fig. 1) aus  $z_a = 0$  keine Tangenten möglich sind, so haben gemäss Gleichung (63) die Isothermen des  $\bar{Q}_w, z_w$  Diagramms auch keine Grösst- oder Kleinstwerte. An die  $\bar{q}$  Isotherme für  $347^\circ$  abs. lässt sich aus  $z_a = 0$  eine Tangente ziehen. Die Abszisse ihres Berührungspunktes mit der Isotherme ist gleich der Abszisse des Kleinstwertes der  $\bar{Q}_w$  Isotherme für  $347^\circ$  abs., entsprechend der Beziehung (63).

Die gestrichelten Linien in Fig. 2 zeigen die Abweichungen der Bose'schen Kurven von den nach (62) berechneten. Von  $z_a = 0$  bis  $z_a = 0,85$  ist die Übereinstimmung vollkommen. Von  $z_a = 0,85$  bis  $z_a = 1$  weichen die Kurven voneinander ab. BOSE nimmt an, dass  $\bar{Q}_w$  für  $x_w = \infty$  einem endlichen Wert zustrebt. Er setzt diese endlichen Grenzwerte als ungenau in Klammern<sup>1)</sup>. Wie wir aus dem Verlauf der gestrichelten Kurven der Fig. 2 sehen, lassen sich diese auch zwanglos asymptotisch zur Achse  $z_a = 1$  verlängern, so dass der sich aus Gleichung (73) ergebende

<sup>1)</sup> E. BOSE, a. a. O. S. 601.

Grenzwert  $\bar{Q}_{w\infty} = -\infty$  nicht in Widerspruch ist mit den Versuchswerten.

In Fig. 1 ergibt sich die der obigen entsprechende Abweichung in den linken Ästen der Isothermen. Gemäss  $\bar{Q}_{w\infty} = -\infty$  tangieren die aus (45) berechneten Kurven der Fig. 1 die durch  $z_a = 0$  gezogene Ordinatenachse in  $z_a = 0$ , während die Bose'schen Kurven in ihren linken Ästen als Gerade enden, die in  $z_a = 0$  mit der Ordinatenachse einen Winkel einschliessen.

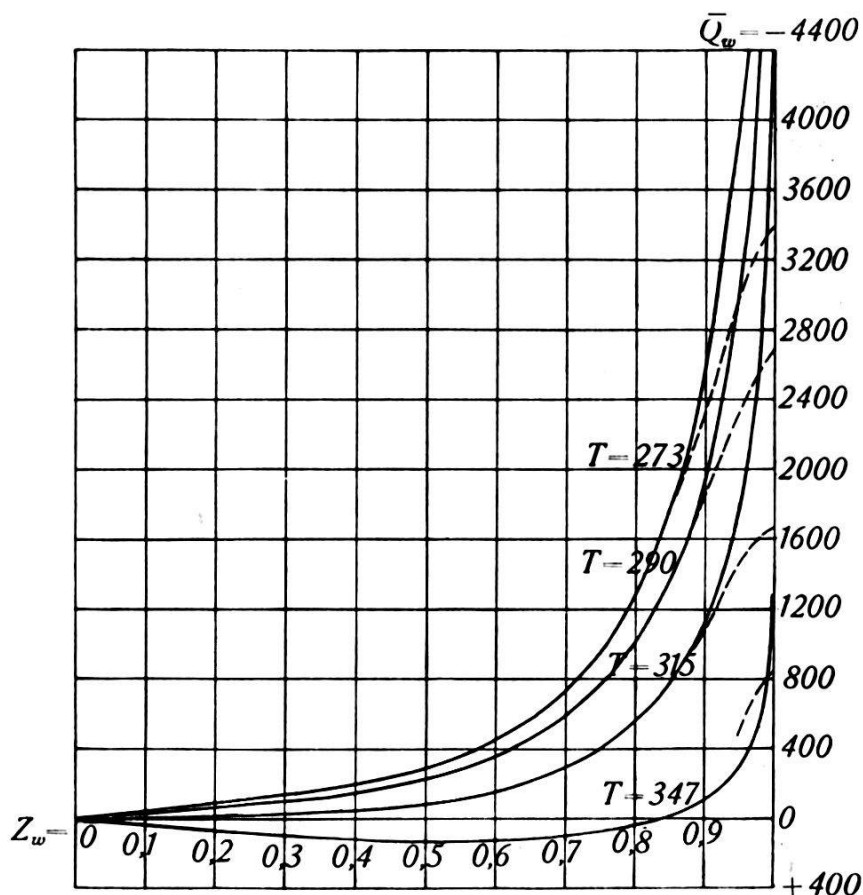


Fig. 2.

Isothermen der Mischungswärmen  $\bar{Q}_w$  des Äthylalkohol-Wassergemisches.

Fig. 3 zeigt die Isothermen im  $\bar{Q}_a, z_a$  Diagramm, in dem wieder die Abweichungen der Bose'schen von den aus (67) berechneten Kurven durch gestrichelte Linien dargestellt sind. Hier weisen sowohl die einen wie die andern auf endliche Grenzwerte für  $\bar{Q}_{a\infty}$  hin. Diese sind für die berechneten Isothermen aus Gleichung (76) bestimmt. Von BOSE sind die Grenzwerte wieder als ungenaue Klammerwerte angegeben, die aber von den berechneten Werten wenig abweichen.

Die Abszissen der Berührungspunkte der Tangenten, die wir an die  $\bar{q}$  Isothermen der Fig. 1 aus  $z_a = 1$  ziehen können, stimmen überein mit den Abszissen der Grösst- und Kleinstwerte der

$\bar{Q}_a$  Isothermen der Fig. 3, wie dies aus Gleichung (68) folgt. Für  $\bar{Q}_{a\infty} = 0$  muss die  $\bar{q}$  Isotherme in Fig. 1 und daher auch die  $\bar{Q}_a$  Isotherme in Fig. 3 die Abszissenachse in  $z_a = 1$  tangieren. Aus Gleichung (76) erhalten wir hierfür in Übereinstimmung mit (46)  $n_a = -v_a$  und aus Gleichung (53)  $v_w = 1,5 v_a$ . Wir sehen aus Tabelle 1, dass diese Bedingungen bei der Isotherme für  $315^\circ$  abs. nahezu erfüllt sind. Mit diesem Ergebnis stimmt auch die  $\bar{q}$  Isotherme der Fig. 1 und die  $\bar{Q}_a$  Isotherme der Fig. 3 für  $315^\circ$  abs. überein. Schliesslich sei noch folgendes bemerkt. Rech-

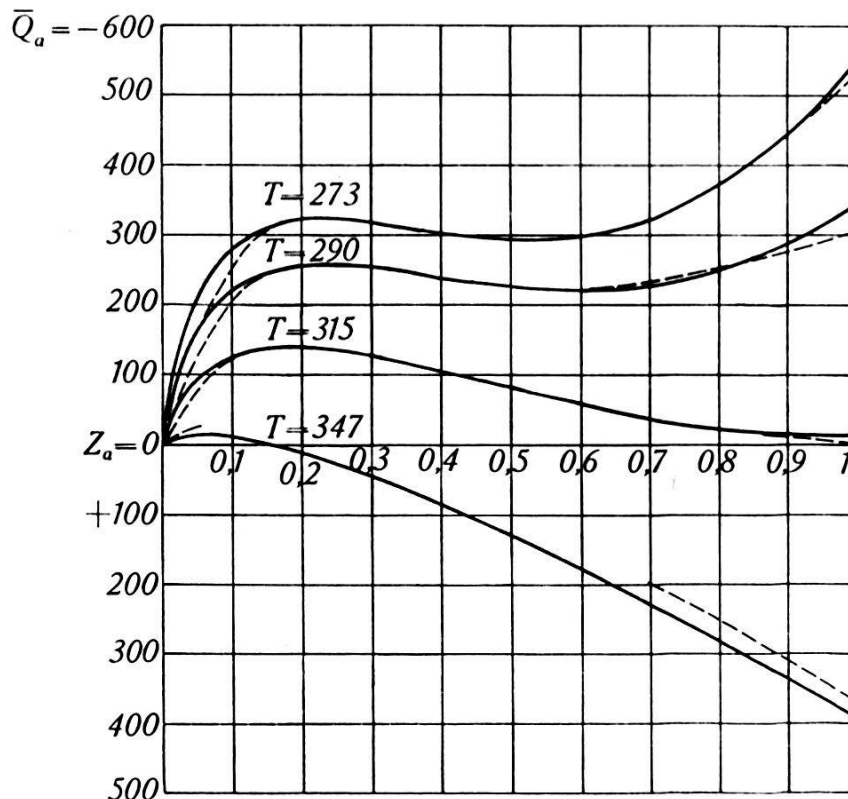


Fig. 3.

Isothermen der Mischungswärmen  $\bar{Q}_a$  des Äthylalkohol-Wassergemisches.

nen wir  $\bar{Q}_w$  und  $\bar{Q}_a$  mittels (62) und (67) aus den Werten von  $q$  der Bose'schen Tabelle 11<sup>1)</sup>, so decken sich diese mit den Werten von  $\bar{Q}_w$  und  $\bar{Q}_a$  der Bose'schen Tabellen 14 und 17<sup>1)</sup> bis auf geringe Abweichungen.

### Spezifische Wärmen.

6. Von BOSE wurden auch die spezifischen Wärmen  $c_p$  der Äthylalkohol-Wassergemische bei verschiedenen Temperaturen gemessen und ihre Abweichungen von den spezifischen Wärmen  $c_p$ , die sich nach der Mischungsregel ergeben würden, ermittelt.

<sup>1)</sup> E. BOSE, a. a. O. S. 601, 606, 609.

Ferner wurden von BOSE die Ableitungen  $\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{x_a}$  aus den gefundenen Werten für die Mischungswärmen  $q$  ermittelt. Diese Ermittlung erfolgte für Temperaturunterschiede von  $5^\circ$ , wobei durch ein zeichnerisches Interpolationsverfahren die Reihe der durch den Versuch gefundenen  $q$  Isothermen ergänzt wurde<sup>1)</sup>.

Bedeutet  $i$  den Wärmeinhalt des Gemisches und  $i$  den Wärmeinhalt der sich aus der Mischungsregel ergeben würde, so ist

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{x_a} = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{x_a} - \frac{di}{dT}. \quad (77)$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{x_a} = c_p - c_p. \quad (78)$$

Die Bose'schen Versuchsergebnisse entsprechen dieser Beziehung. Wo Abweichungen auftreten, können sie nur durch Fehlerquellen bei den Versuchen entstanden sein<sup>2)</sup>.

Aus (45) erhalten wir nun

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{q}}{\partial T}\right)_{z_a} &= \bar{c}_p - \bar{c}_p = -1,985 \\ \left[ \frac{dn_a}{dT} z_a \ln z_a - z_a z_w \left( \frac{dv_a}{dT} z_a + \frac{dv_w}{dT} z_w \right) \right] \end{aligned} \quad (79)$$

und es wird<sup>3)</sup>

$$c_p - c_p = \frac{\bar{c}_p - \bar{c}_p}{m_a z_a + m_w z_w}, \quad (80)$$

wobei  $m_a = 46$  und  $m_w = 18$  die Molekulargewichte von Äthylalkohol und Wasser sind.

Bezeichnen wir die Differentialquotienten der Temperaturfunktionen in (79) durch einen hochgestellten Punkt, so ergibt sich für diese aus (48) bis (50)

$$\dot{n}_a = -\frac{a_a}{T^2} - \frac{2b_a}{T^3} - \frac{3c_a}{T^4} \quad (81)$$

$$\dot{v}_a = -\frac{\alpha_a}{T^2} - \frac{2\beta_a}{T^3} - \frac{3\gamma_a}{T^4} \quad (82)$$

$$\dot{v}_w = -\frac{\alpha_w}{T^2} - \frac{2\beta_w}{T^3} - \frac{3\gamma_w}{T^4}. \quad (83)$$

<sup>1)</sup> E. BOSE, Calorimetrische Studien, III. Nachr. d. Ges. d. Wiss. z. Göttingen, math.-phys. Kl. 336, 1906.

<sup>2)</sup> E. BOSE, a. a. O. S. 616.

<sup>3)</sup> V. FISCHER, Zeitschrift f. Phys. 46, 428, Gl. 17.

Für die Unveränderlichen sind in (81) bis (83) wieder die durch (51) gegebenen Werte einzuführen.

Die Tabelle 4 enthält die aus (81) bis (83) berechneten Werte von  $\dot{n}_a$ ,  $\dot{v}_a$  und  $\dot{v}_w$  für drei Temperaturen, die zwischen den Temperaturen liegen, die die Intervalle bestimmen, innerhalb denen BOSE die spezifischen Wärmen gemessen hat. Für die Temperatur von 347° abs. liegen keine Versuchswerte vor.

Tabelle 4.

| $T$         | 276    | 296    | 314    | 347    |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| $\dot{n}_a$ | 19,37  | 16,77  | 14,6   | 11,24  |
| $\dot{v}_a$ | -13,59 | -10,14 | -7,9   | -5,15  |
| $\dot{v}_w$ | -33,8  | -25,23 | -19,64 | -12,72 |

In Fig. 4 sind in einem  $c_p - c_p, x_a$  Diagramm die Isothermen für die vier Temperaturen der Tabelle 4 mit den aus den Glei-

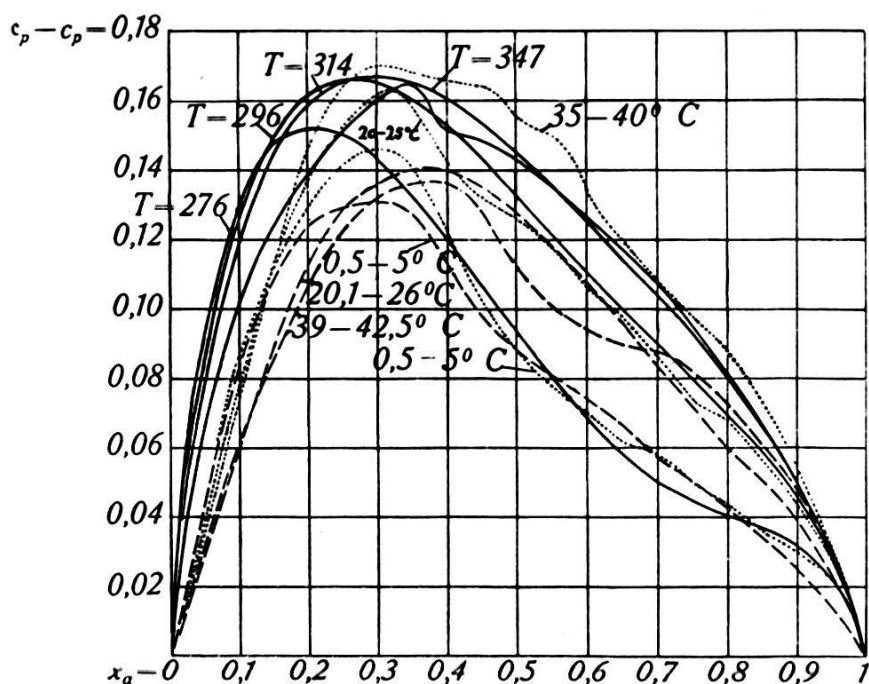


Fig. 4.

Isothermen der Unterschiede  $c_p - c_p$  des Äthylalkohol-Wassergemisches.

chungen (79) und (80) berechneten Werten von  $c_p - c_p$  eingetragen. Die gestrichelten Kurven stellen die  $c_p - c_p$  Isothermen dar, die sich aus den BOSE'schen Messungen der spezifischen Wärmen ergeben haben. Die punktierten Kurven sind die  $\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{x_a}$  Isothermen, die BOSE aus den Versuchswerten für die Mischungswärmen  $q$  ermittelte. Wir sehen hier wieder dieselben Abweichungen bei den Kurven links vom höchsten Punkt wie bei den  $\bar{q}$  Isothermen

der Fig. 1, während die Kurven rechts vom höchsten Punkt eine gute Übereinstimmung zeigen. Sie ist besser zwischen den nach (79) und (80) berechneten und den punktierten als den gestrichelten Isothermen, was vorauszusehen war. Es ist noch zu bemerken, dass zum Unterschied von den Mischungswärmen für  $c_p - c_p$  sämtliche Werte positiv werden.

### Flüssigkeits-Dampfgemische.

#### Gleichgewichtsbedingungen.

7. Versetzen wir die Zustandsgrößen des dampfförmigen Äthylalkohols mit dem Index  $\alpha$  und jene des Wasserdampfes mit dem Index  $v$ , so gilt für das Gleichgewicht zwischen dem Flüssigkeits- und Dampfgemisch

$$i_a - i_\alpha = (s_a - s_\alpha) T \quad (84)$$

$$i_w - i_v = (s_w - s_v) T. \quad (85)$$

Für die Wärmeinhalte  $i_a$  und  $i_w$  je Masseneinheit in der Mischung erhalten wir unter Beachtung von  $v'_a = v'_w = 0$  und  $n_w = 0$  aus (25) und (37), wobei  $i_a$  und  $i_w$  die Wärmeinhalte je Masseneinheit der reinen Stoffe bedeuten,

$$i_a = i_a + AR_a[n_a(z_a - 1 - \ln z_a) + (2v_a - v_w)z_w^2 - 2(v_a - v_w)z_w^3] \quad (86)$$

$$i_w = i_w + AR_w[n_a z_a + (2v_w - v_a)z_a^2 + 2(v_a - v_w)z_a^3]. \quad (87)$$

Da sich bei den folgenden Ableitungen die Ausdrücke in der eckigen Klammer nur bezüglich der Temperaturfunktionen ändern, setzen wir zur Vereinfachung der Schreibweise

$$[n_a(z_a - 1 - \ln z_a) + (2v_a - v_w)z_w^2 - 2(v_a - v_w)z_w^3] = F_a(z_a, n_a, v_a, v_w) \quad (88)$$

$$[n_a z_a + (2v_w - v_a)z_a^2 + 2(v_a - v_w)z_a^3] = F_w(z_a, n_a, v_a, v_w). \quad (89)$$

Damit folgt für die spezifischen Wärmen

$$c_{pa} = c_{pa} + AR_a F_a(z_a, \dot{n}_a, \dot{v}_a, \dot{v}_w) \quad (90)$$

$$c_{pw} = c_{pw} + AR_w F_w(z_a, \dot{n}_a, \dot{v}_a, \dot{v}_w), \quad (91)$$

wobei für die Ableitungen der Temperaturfunktionen die Gleichungen (81) bis (83) gelten.

Für die Entropien gilt bei Vernachlässigung der Volumenänderung der Flüssigkeit

$$d\mathfrak{s}_a = c_{pa} \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial \mathfrak{s}_a}{\partial z_a} \right)_T dz_a \quad (92)$$

$$d\mathfrak{s}_w = c_{pw} \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial \mathfrak{s}_w}{\partial z_w} \right)_T dz_w. \quad (93)$$

Daraus ergibt sich durch Integration bei gleichbleibendem  $z_a$ , wenn wir unter Beachtung von (90) und (91) sowie von (81) bis (83)

$$n'_a = \frac{a_a}{2 T^2} + \frac{2 b_a}{3 T^3} + \frac{3 c_a}{4 T^4} \quad (94)$$

$$v'_a = \frac{\alpha_a}{2 T^2} + \frac{2 \beta_a}{3 T^3} + \frac{3 \gamma_a}{4 T^4} \quad (95)$$

$$v'_w = \frac{\alpha_w}{2 T^2} + \frac{2 \beta_w}{3 T^3} + \frac{3 \gamma_w}{4 T^4} \quad (96)$$

setzen,

$$\mathfrak{s}_a = s_a + AR_a F_a(z_a, n'_a, v'_a, v'_w) + f_a(z_a) \quad (97)$$

$$\mathfrak{s}_w = s_w + AR_w F_w(z_a, n'_a, v'_a, v'_w) + f_w(z_a). \quad (98)$$

Die Funktionen  $f_a(z_a)$  und  $f_w(z_a)$  müssen ebenfalls die allgemeine Beziehung (19) erfüllen. Wir können daher die Gleichungen (25) und (37) benützen, doch sind in diesen die  $n$  und  $v$  jetzt Unveränderliche. Wir setzen

$$n_1 = k_a + 1, n_2 = 1, v_1 = z_a, v_2 = z_w \quad (99)$$

und erhalten aus (25) und (37)

$$f_a(z_a) = -AR_a \ln z_a + AR_a F_a(z_a, k_a, z_a, z_w) \quad (100)$$

$$f_w(z_a) = -AR_w \ln z_w + AR_w F_w(z_a, k_a, z_a, z_w). \quad (101)$$

Schreiben wir

$$n'_a + k_a = \bar{n}'_a, v'_a + z_a = \bar{v}'_a, v'_w + z_w = v''_w, \quad (102)$$

so folgt für die Entropien, wenn wir (100) und (101) in (97) und (98) einführen,

$$\mathfrak{s}_a = s_a - AR_a \ln z_a + AR_a F_a(z_a, \bar{n}'_a, \bar{v}'_a, v''_w) \quad (103)$$

$$\mathfrak{s}_w = s_w - AR_w \ln z_w + AR_w F_w(z_a, \bar{n}'_a, \bar{v}'_a, v''_w). \quad (104)$$

Wir setzen nun

$$n_a - \bar{n}'_a T = n''_a, v_a - \bar{v}'_a T = v''_a, v_w - \bar{v}'_w T = v''_w, \quad (105)$$

dann wird unter Beachtung von (102) sowie von (94) bis (96) und (48) bis (50)

$$n_a'' = \frac{a_a}{2T} + \frac{b_a}{3T^2} + \frac{c_a}{4T^3} - k_a T \quad (106)$$

$$v_a'' = \frac{\alpha_a}{2T} + \frac{\beta_a}{3T^2} + \frac{\gamma_a}{4T^3} - \kappa_a T \quad (107)$$

$$v_w'' = \frac{\alpha_w}{2T} + \frac{\beta_w}{3T^2} + \frac{\gamma_w}{4T^3} - \kappa_w T \quad (108)$$

und<sup>1)</sup>

$$\mathfrak{g}_a = AR_a T \ln z_a + AR_a F_a(z_a, n_a'', v_a'', v_w'') \quad (109)$$

$$\mathfrak{g}_w = AR_w T \ln z_w + AR_w F_w(z_a, n_a'', v_a'', v_w'') . \quad (110)$$

Schreiben wir ferner

$$\pi_a = \frac{1}{T} F_a(z_a, n_a'', v_a'', v_w'') \quad (111)$$

$$\pi_w = \frac{1}{T} F_w(z_a, n_a'', v_a'', v_w'') , \quad (112)$$

so ergibt sich für das Gleichgewicht eines Flüssigkeits- und Dampf-  
gemisches aus (84) und (85)<sup>2)</sup>, wenn für den Dampf die Gesetze  
vollkommener Gase gelten,

$$\ln p_{sa} + \pi_a + \ln z_a - \ln z_a = \ln p \quad (113)$$

$$\ln p_{sw} + \pi_w + \ln z_w - \ln z_v = \ln p . \quad (114)$$

Dabei bedeuten  $p_{sa}$  und  $p_{sw}$  die Sättigungsdrücke der reinen  
Stoffe bei der Temperatur  $T$  des Gemisches.

Wir führen die Grössen  $\mathfrak{p}_a$  und  $\mathfrak{p}_w$  ein, die definiert sind durch

$$\ln p_{sa} + \pi_a = \ln \mathfrak{p}_a \quad (115)$$

$$\ln p_{sw} + \pi_w = \ln \mathfrak{p}_w . \quad (116)$$

Damit gehen die Gleichungen (113) und (114) über in

$$\mathfrak{p}_a = p \frac{z_a}{z_a} \quad (117)$$

$$\mathfrak{p}_w = p \frac{z_v}{z_w} \quad (118)$$

Aus (117) und (118) können wir  $\mathfrak{p}_a$  und  $\mathfrak{p}_w$  ermitteln, wenn die

<sup>1)</sup> V. FISCHER, Zeitschr. f. Phys. **53**, 141, Gl. (36) u. (37), 1929.

<sup>2)</sup> Derselbe, ebenda, 145, Gl. (74) u. (75) sowie V. FISCHER, Techn. Me-  
chanik u. Thermodynamik **I**, 275 u. 276, 1930.

Gleichgewichts-Isobaren oder -Isothermen des Gemisches gegeben sind. Aus (115) und (116) berechnen sich dann  $\pi_a$  und  $\pi_w$ .

Bezeichnen wir die Teildrücke des Äthylalkohols und des Wassers im Dampfgemisch mit  $p_a$  und  $p_w$ , so ist

$$p_a + p_w = p \quad (119)$$

und

$$z_a = \frac{p_a}{p}, \quad z_w = \frac{p_w}{p}. \quad (120)$$

Es folgt dann aus (117) und (118)

$$z_a = \frac{p_a}{p_a}, \quad z_w = \frac{p_w}{p_w} \quad (121)$$

daher aus (119)

$$p_a z_a + p_w z_w = p. \quad (122)$$

Für  $z_a = z_w = 0,5$  wird somit

$$p_a + p_w = 2 p. \quad (123)$$

Für einen azeotropischen Punkt, in dem Dampf- und Flüssigkeitsgemisch bei derselben Konzentration im Gleichgewicht sind, wird  $z_a = z_a$  und  $z_w = z_w$ . Damit ergibt sich aus (117) und (118)

$$p_a = p_w = p. \quad (124)$$

8. Wir wollen nun die im vorhergehenden abgeleiteten Gleichungen an den allgemeinen Beziehungen von NERNST und DUHEM-MARGULES prüfen. Die erstere lautet für die Mischungswärme

$$\bar{q} = 1,985 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( z_a \ln \frac{p_{sa}}{p_a} + z_w \ln \frac{p_{sw}}{p_w} \right). \quad (125)$$

Nach (113) und (114) ist unter Beachtung von (120)

$$\ln \frac{p_{sa}}{p_a} = -\pi_a - \ln z_a \quad (126)$$

$$\ln \frac{p_{sw}}{p_w} = -\pi_w - \ln z_w. \quad (127)$$

Damit geht Gleichung (125) über in

$$\bar{q} = -1,985 T^2 \left( z_a \frac{\partial \pi_a}{\partial T} + z_w \frac{\partial \pi_w}{\partial T} \right). \quad (128)$$

Aus (106) folgt mit Bezug auf (94) und (102)

$$\frac{dn_a''}{dT} = -\bar{n}_a'. \quad (129)$$

Führen wir (129) in (105) ein, so erhalten wir

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{n_a''}{T} \right) = -\frac{n_a}{T^2}. \quad (130)$$

Analoge Ausdrücke ergeben sich für  $v_a$  und  $v_w$ . Es folgt daher aus (111) und (112) unter Berücksichtigung von (86) bis (89)

$$\frac{\partial \pi_a}{\partial T} = -\frac{q_a}{AR_a T^2} \quad (131)$$

$$\frac{\partial \pi_w}{\partial T} = -\frac{q_w}{AR_w T^2}. \quad (132)$$

(131) und (132) in (128) eingeführt, ergibt

$$\bar{q} = m_a z_a q_a + m_w z_w q_w. \quad (133)$$

womit die Nernst'sche Beziehung (125) erfüllt ist.

Die Beziehung von DUHEM-MARGULES lautet:

$$\left( \frac{\partial \ln p_a}{\partial \ln z_a} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln p_w}{\partial \ln z_w} \right)_T. \quad (134)$$

Aus (113) und (114) folgt unter Beachtung von (120)

$$\left( \frac{\partial \pi_a}{\partial \ln z_a} \right)_T + 1 = \left( \frac{\partial \ln p_a}{\partial \ln z_a} \right)_T \quad (135)$$

$$\left( \frac{\partial \pi_w}{\partial \ln z_w} \right)_T + 1 = \left( \frac{\partial \ln p_w}{\partial \ln z_w} \right)_T. \quad (136)$$

Mithin muss nach (134)

$$\left( \frac{\partial \pi_a}{\partial \ln z_a} \right)_T = \left( \frac{\partial \pi_w}{\partial \ln z_w} \right)_T \quad (137)$$

sein. Dies können wir auch schreiben

$$z_a \left( \frac{\partial \pi_a}{\partial z_a} \right)_T + z_w \left( \frac{\partial \pi_w}{\partial z_a} \right)_T = 0. \quad (138)$$

Da  $\pi_a$  und  $\pi_w$  die allgemeine Beziehung (19) erfüllen, so ist damit auch die Gleichung (134) von DUHEM-MARGULES erfüllt.

*Gleichgewichts-isobaren und Gleichgewichts-isothermen.*

9. Zur Berechnung der Gleichgewichts-isobaren wollen wir in den Gleichungen (113) und (114) von den natürlichen zu den Brigg'schen Logarithmen übergehen, indem wir setzen

$$\pi_a = 2,3 \pi_{a1} \text{ und } \pi_w = 2,3 \pi_{w1}. \quad (139)$$

Dann lauten die Gleichungen (113) und (114)

$$\lg p_{sa} + \pi_{a1} + \lg z_a - \lg z_a = \lg p \quad (140)$$

$$\lg p_{sw} + \pi_{w1} + \lg z_w - \lg z_w = \lg p. \quad (141)$$

Die Sättigungsdrücke  $p_{sa}$  und  $p_{sw}$  können wir den Dampfspannungstabellen entnehmen. Wir können  $p_{sa}$  und  $p_{sw}$  auch berechnen, wenn für den Gleichgewichtsdruck  $p$  die spezifischen Wärmen  $c_p$  und die Verdampfungswärmen  $r$  der reinen Stoffe gegeben sind.<sup>1)</sup> Für die Isobare von 1 Atm. gilt

$$\lg p_{sa} = -\frac{3211,21}{T} - 7,37 \lg T + 27,9025 \quad (142)$$

$$\lg p_{sw} = -\frac{2895,74}{T} - 4,74 \lg T + 19,964. \quad (143)$$

Zur Berechnung von  $\pi_a$  und  $\pi_w$  aus (111) und (112) können wir  $n''_a$ ,  $v''_a$  und  $v''_w$  aus (106) bis (108) unter Benutzung von (51) bestimmen. Für die Unveränderlichen  $k_a$ ,  $\kappa_a$  und  $\kappa_w$  ergibt sich aus den Versuchswerten für die Isobare von 1 Atm.

$$k_a = 0,936, \quad \kappa_a = -0,3885, \quad \kappa_w = -1,2785.$$

Tabelle 5 enthält die aus (106) bis (108) berechneten Werte von  $n''_a$ ,  $v''_a$  und  $v''_w$  für verschiedene Temperaturen, die denjenigen vorhandener Versuchswerte entsprechen. Die Temperaturen von 351,15° bis 364,3° abs. liegen im Bereich der Isobare von 1 Atm., jene von 381° bis 400° abs. im Bereich der Isobare von 3 Atm.

**Tabelle 5.**

| $T$     | 351,15 | 356    | 360,3  | 364,3  | 381    | 384    | 387    | 390    | 396    | 400    |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $n''_a$ | -18,06 | -17,20 | -16,86 | -17,07 | -22,42 | -24,07 | -25,90 | -28,0  | -32,51 | -36,0  |
| $v''_a$ | 303,88 | 303,60 | 303,57 | 303,76 | 306,43 | 307,22 | 308,04 | 308,98 | 311,04 | 312,50 |
| $v''_w$ | 625,39 | 630,34 | 635,39 | 640,55 | 666,75 | 672,17 | 677,70 | 683,51 | 695,56 | 703,89 |

Zur Bestimmung von Zwischenwerten können die Werte der Tabelle 5 zur Aufzeichnung von Kurven benützt werden.

<sup>1)</sup> V. FISCHER, Zeitschr. f. Phys. **53**, 142, 1929 und **43**, 133, 1927.

Haben wir  $\pi_a$  und  $\pi_w$  aus (111) und (112) berechnet, so folgt aus (115) und (116)  $p_a$  und  $p_w$ . Damit lassen sich aus (122), (121) und (120) die Isothermen im  $p, z_a$  Diagramm ermitteln. Auf diese Weise sind in Fig. 5 die Isothermen für  $351,15^\circ$  abs. und  $360,3^\circ$  abs. entstanden. Besteht ein azeotropischer Punkt, so hat die Isotherme in diesem einen Höchstwert, denn es ergibt

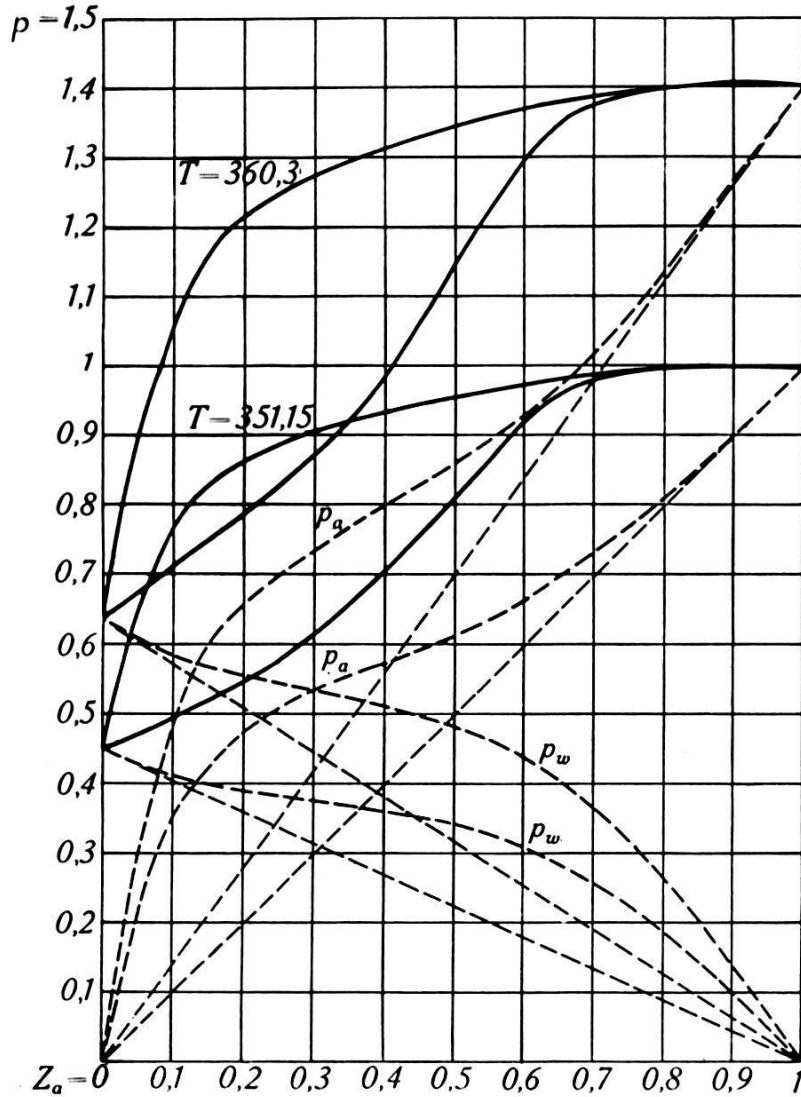


Fig. 5.

Gleichgewichtsisothermen des Äthylalkohol-Wassergemisches.

sich dann unter Beachtung von (115) und (116) sowie von (124) und (138) aus (122)

$$\left( \frac{\partial p}{\partial z_a} \right)_T = p \left[ z_a \left( \frac{\partial \pi_a}{\partial z_a} \right)_T + z_w \left( \frac{\partial \pi_w}{\partial z_a} \right)_T \right] = 0. \quad (144)$$

Für die Isotherme von  $351,15^\circ$  abs. folgt aus (122) ein azeotropischer Punkt bei  $p = 1$  Atm. und  $z_a = 0,895$ , sowie für die Isotherme von  $360,3^\circ$  abs. ein solcher bei  $p = 1,406$  Atm. und  $z_a = 0,898$ . Siehe Fig. 5.

In Fig. 5 sind ferner die zu den beiden Isothermen gehörenden Kurven der Teildrucke  $p_a$  und  $p_w$  gestrichelt eingezeichnet, die sich aus (121) ergeben. Die ebenfalls gestrichelt eingezeichneten Geraden zeigen die Abweichungen dieser Kurven vom linearen Verlauf, der bestehen würde, wenn die Mischungswärmen Null wären.

Ziehen wir uns nun im Abstand  $p$  eine Parallele zur Abszissenachse, so geben ihre Schnittpunkte mit den Isothermen

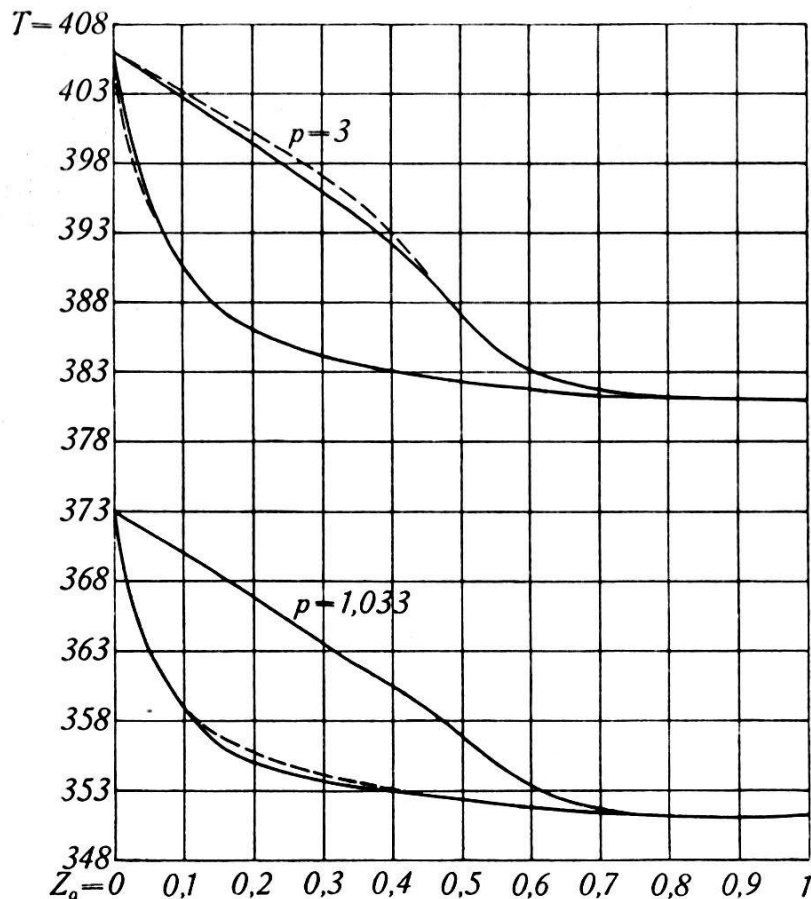


Fig. 6.

Gleichgewichts-isobaren des Äthylalkohol-Wassergemisches.

die entsprechenden Punkte der Isobaren für den Druck  $p$  im  $T, z_a$  Diagramm. Auf diese Weise sind die Isobaren für 1 Atm. = 1,033 kg/cm<sup>2</sup> und für 3 kg/cm<sup>2</sup> in Fig. 6 entstanden. Die gestrichelten Linien zeigen die Abweichungen von den Versuchswerten. Bei der Isobare von 1 Atm. sind hierfür die Versuchswerte von BERGSTRÖM<sup>1)</sup> und bei der Isobare von 3 kg/cm<sup>2</sup> jene von GRUMBT<sup>2)</sup> benutzt.

<sup>1)</sup> E. HAUSBRAND, a. a. O. 162, Tabelle 2. Es sind die in Klammern gesetzten Werte der Tabelle verwendet, die die Versuchswerte von BERGSTRÖM wiedergeben.

<sup>2)</sup> J. A. GRUMBT, Siede- und Tausisobaren von Äthylalkohol-Wassergemischen für Drucke bis 15 Atm. Techn. Mechanik und Thermodynamik I, 351, Zahlentafel 3, 1930.

**Zusammenfassung.**

In der vorliegenden Arbeit wird für das Problem der Thermodynamik eines Gemisches aus beliebig vielen Bestandteilen eine allgemeine Lösung gebracht. Diese wird auf Äthylalkohol-Wassergemische angewendet, wofür ausgedehnte Versuchsergebnisse von BOSE, BERGSTRÖM, GRUMBT u. a. vorliegen. Es zeigt sich, dass sich die scheinbar komplizierten Kurven, die aus den Versuchswerten folgen, durch einen einfachen Ausdruck rechnerisch wiedergeben lassen, der aus der gefundenen allgemeinen Lösung folgt. Es zeigt sich ferner, dass die scheinbar grossen Unterschiede zwischen den verschiedenen Kurven aus einfachen geometrischen Zusammenhängen folgen, die den Versuchsergebnissen entsprechen. Die Annahme komplizierter chemischer Vorgänge bei der Mischung von Äthylalkohol und Wasser, wie sie BOSE vermutet, dürfte daher unbegründet sein, sondern es liegt wohl in der Hauptsache ein rein physikalischer Vorgang vor.

---