

Verhältnis zwischen der Teilchenzahl in Meereshöhe und der Zahl der Primärteilchen angibt, beides für senkrechten Einfall, da die erhöhte Absorption für schrägen Einfall schon durch  $\cos^2 \alpha$  berücksichtigt ist.

Strahlt dagegen die Sonne im zeitlichen und räumlichen Durchschnitt pro  $\text{cm}^2$  und  $\text{sec}$   $N_{0,\text{sol}}$  Teilchen in die Raumwinkeleinheit ab, so würde eine im Abstand der Erde gegen die Sonne gerichtete gleiche Apparatur bei Abschirmung durch die Atmosphäre

$$N_{\text{sol}} = PF\pi \left(\frac{R}{E}\right)^2 N_{0,\text{sol}} = N_{0,\text{sol}} PF/15000 \quad (2)$$

Teilchen registrieren. Dabei ist  $R$  der Sonnenradius  $\approx 7 \cdot 10^{10} \text{ cm}$  und  $E$  die mittlere Entfernung von der Sonne  $\approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}$ . Weiter ist impliziert, daß die Sonne die Ultrastrahlung nach allen Richtungen im zeitlichen Mittel in gleicher Stärke aussendet.

Mit dem oben abgeschätzten Mittelwert  $N_{\text{sol}} = 0,03 \cdot N_{\text{allg.}}$  folgt aus (1) und (2)

$$N_{0,\text{sol}} = 450 N_{0,\text{allg.}}$$

D.h. bei unseren Voraussetzungen, daß die Sonne mindestens 450-mal soviel Ultrastrahlungsteilchen mit magnetischen Steifigkeiten  $\geq 1,2 \cdot 10^7 \text{ Gauß} \cdot \text{cm}$  ausgestrahlt hat, als sie maximal absorbieren konnte. Diese Zahl basiert nur auf den verhältnismäßig seltenen größeren Effekten. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß eine größere Anzahl

kleiner und deshalb nicht erfaßter Effekte einen noch größeren Beitrag zu  $N_{0,\text{sol}}$  liefern würde.

Beim sichtbaren Licht ist das Verhältnis  $J_{0,\text{sol}}/J_{0,\text{Fixsterne}}$  um mehrere Größenordnungen größer. Nimmt man also an, daß die Ultrastrahlungsemision bei anderen Sternen ähnlicher Spektraltypen in ähnlichem Verhältnis wie bei der Sonne erfolgt, so reicht diese Ultrastrahlung bei geradliniger Ausbreitung keineswegs aus, um die Intensität der allgemeinen Ultrastrahlung zu erklären. Da aber die Ultrastrahlung ablenkbar ist, kann sie in sehr ausgedehnten und zeitlich konstanten Magnetfeldern, wie z.B. in einem heute öfters diskutierten galaktischen Magnetfeld, selbst bei geringster Feldstärke festgehalten und sogar im Lauf der Zeit angesammelt werden, weil die Absorption infolge der geringen Raumerfüllung mit Materie nur sehr langsam erfolgt. Ob damit die allgemeine Ultrastrahlung zum größeren Teil auf ähnliche Vorgänge wie die solare Ultrastrahlung zurückgeführt werden kann, läßt sich bei den heutigen unsicheren Unterlagen keineswegs entscheiden. Immerhin ist mit dieser Möglichkeit zu rechnen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft ausgeführt. Dem Leiter der Forschungsstelle, Hrn. Prof. Dr. E. Regener, danke ich für die stetige großzügige Unterstützung dieser auf längere Sicht angelegten Arbeiten herzlichst.

## Einige allgemeine Beziehungen für Zustandsfunktionen bei Vielkomponentensystemen

Von ROLF HAASE

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 3a, 285—290 [1948]; eingegangen am 23. Februar 1948)

Aus allgemeingültigen thermodynamischen Beziehungen wird ein Zusammenhang zwischen partiellen molaren und mittleren molaren Zustandsgrößen hergeleitet. Aus diesem Zusammenhang folgen u. a. die Grundlagen der bekannten geometrischen Verfahren zur Ermittlung partieller molärer Größen bei Zwei- und Dreistoffgemischen. Ferner ergeben sich Rechenvereinfachungen für die analytische Bestimmung der partiellen molaren Zustandsfunktionen bei Systemen mit beliebig vielen Komponenten. Die Koexistenzbedingungen für zwei Phasen werden in eine solche Form gebracht, daß die Grundgleichungen der vielbenutzten geometrischen Darstellungen ebenfalls als Spezialfälle der allgemeinen Gleichungen für beliebig viele Komponenten erkannt werden. Einige Anwendungen der abgeleiteten Beziehungen auf Verdampfungsgleichgewichte werden gebracht.

In der Literatur wird für die Darstellung von partiellen molaren Größen bei binären und ternären Gemischen häufig von geometrischen Ver-

anschaulichungen Gebrauch gemacht. Da diese Methode bei Systemen mit mehr als drei Komponenten versagt, erscheint es wünschenswert, den



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

allgemeinen analytischen Ausdruck zu finden, der für beliebige Systeme gilt.

Auch der geometrischen Darstellung der Existenzbedingungen für Zwei- und Dreistoffsysteme muß eine allgemeine analytische Beziehung zugrunde liegen. Diese soll auf ebenso einfache wie allgemeine Weise abgeleitet werden.

$z$  sei ein beliebiger Extensitätsparameter, d. h. eine thermodynamische Zustandsfunktion, die in bezug auf die Molzahlen aller Komponenten homogen und ersten Grades ist (z. B. Volumen, Energie, Entropie). Wir wählen als unabhängige Variable die Molzahlen  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , den Druck  $P$  und die Temperatur  $T$ . Dann gilt:

$$dz = \frac{\partial z}{\partial P} dP + \frac{\partial z}{\partial T} dT + \sum_{k=1}^n \frac{\partial z}{\partial m_k} dm_k. \quad (1)$$

Ferner ist wegen des Eulerschen Satzes:

$$z = \sum_{k=1}^n m_k \frac{\partial z}{\partial m_k}. \quad (2)$$

Daraus ergibt sich:

$$dz = \sum_{k=1}^n m_k d \frac{\partial z}{\partial m_k} + \sum_{k=1}^n \frac{\partial z}{\partial m_k} dm_k. \quad (3)$$

Aus (1) und (3) folgt die verallgemeinerte Gibbs-Duhem'sche Beziehung<sup>1</sup>:

$$\sum_{k=1}^n m_k d \frac{\partial z}{\partial m_k} - \frac{\partial z}{\partial P} dP - \frac{\partial z}{\partial T} dT = 0. \quad (4)$$

Wir setzen für eine beliebige Komponente  $i$ :

$$\frac{\partial z}{\partial m_i} = z_i, \quad (5)$$

$$\frac{z}{\sum_{k=1}^n m_k} = Z, \quad (6)$$

$$\frac{m_i}{\sum_{k=1}^n m_k} = x_i. \quad (7)$$

<sup>1</sup> E. A. G u g g e n h e i m, Modern Thermodynamics, London 1933, S. 30.

Wir erhalten aus (2), (5), (6) und (7):

$$Z = \sum_{k=1}^n x_k z_k. \quad (2a)$$

Aus (4), (5) (6) und (7) ergibt sich:

$$\sum_{k=1}^n x_k dz_k - \frac{\partial Z}{\partial P} dP - \frac{\partial Z}{\partial T} dT = 0. \quad (4a)$$

$Z$  ist die (mittlere) molare Zustandsgröße der Mischung,  $z_i$  die partielle molare Größe der Komponente  $i$  und  $x_i$  der Molenbruch der Komponente  $i$ . Die Molenbrüche sind jedoch nicht alle unabhängig; denn zwischen ihnen besteht die Identität:

$$\sum_{k=1}^n x_k = 1. \quad (8)$$

Wir wählen als unabhängige Molenbrüche die der  $(n-1)$  ersten Komponenten; dann gilt für den Molenbruch der  $n$ -ten Komponente:

$$x_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} x_k.$$

Daraus erhalten wir:

$$\frac{\partial x_n}{\partial x_i} = -1. \quad (9)$$

Aus (2a) und (9) folgt:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^n x_k \frac{\partial z_k}{\partial x_i} + z_i - z_n.$$

Da diese Differentiation bei konstantem  $P$  und  $T$  ausgeführt ist, folgt aus (4a):

$$\sum_{k=1}^n x_k \frac{\partial z_k}{\partial x_i} = 0.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich die wichtige Beziehung:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_i} = z_i - z_n. \quad (10)$$

Substituieren wir in (2a)  $z_k$  mit (10), so erhalten wir:

$$z_n = Z - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \frac{\partial Z}{\partial x_k} \quad (11)$$

Für  $n = 2$  folgt:

$$z_2 = Z - x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1}, \quad (12a)$$

$$z_1 = Z - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}. \quad (12b)$$

Dies führt zu einer bekannten Darstellung der partiellen molaren Größen im  $Z$ - $x$ -Diagramm<sup>1,2</sup>:  $z_2$  ist der durch die Tangente an den betreffenden Punkt der  $Z$ - $x$ -Kurve auf der Achse  $x_2 = 1$  erzeugte Ordinatenabschnitt,  $z_1$  der entsprechende Abschnitt auf der Achse  $x_1 = 1$ .

Für  $n = 3$  ergibt sich aus (11):

$$z_1 = Z - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial Z}{\partial x_3}, \quad (13a)$$

$$z_2 = Z - x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - x_3 \frac{\partial Z}{\partial x_3}, \quad (13b)$$

$$z_3 = Z - x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}. \quad (13c)$$

Hieraus folgt ebenfalls eine einfache Beziehung bei der Darstellung der Funktion  $Z$  in einem räumlichen Koordinatensystem, in dem zwei Molenbrüche als Variable in einer Ebene und die  $Z$ -Werte durch auf dieser Ebene senkrecht errichtete Ordinaten abgebildet sind. Nehmen wir in der Ebene Möbius'sche Dreieckskoordinaten (das Gibbs'sche Darstellungsdreieck), so entsprechen die drei Eckpunkte  $A_1, A_2, A_3$  des gleichseitigen Dreiecks den Werten  $x_1 = 1, x_2 = 1, x_3 = 1$ . Die Abschnitte auf den in  $A_1, A_2, A_3$  errichteten Loten, erzeugt durch die an einen Punkt  $P$  der  $Z$ -Fläche gelegte Tangentialebene, geben dann die Werte der partiellen molaren Größen  $z_1, z_2, z_3$  für den Punkt  $P$  an<sup>1</sup>.

Für  $n > 3$  ist eine graphische Darstellung nicht möglich. Man muß jetzt analytisch vorgehen und die partiellen molaren Größen nach (11) durch Differentiation ableiten. Da im allgemeinen die mittlere Zustandsfunktion  $Z$  in Abhängigkeit von den  $x_k$  eine für die Durchführung der Differentiation einfachere Gestalt hat als die totale Zustands-

größe  $z$  in Abhängigkeit von den  $m_k$ , ist die Bezeichnung der partiellen Größen nach (11) der üblichen Methode vorzuziehen. Dies sieht man schon im Falle binärer Gemische. Will man z. B. die partiellen molaren Mischungsentropien eines idealen Zweistoffgemisches aus der bekannten Beziehung

$$\Delta S = -R(x \ln x + (1-x) \ln (1-x))$$

( $R$  = Gaskonstante) gewinnen, so ist die Rechnung nach (12a) und (12b) einfacher als nach der gewöhnlich benutzten Methode, bei der man setzt:

$$x = \frac{m_1}{m_1 + m_2},$$

$$\Delta s = (m_1 + m_2) \Delta S,$$

$$\Delta s_i = \frac{\partial}{\partial m_i} \Delta s.$$

Von allen partiellen molaren Zustandsfunktionen hat eine Größe besondere Bedeutung: das von Gibbs eingeführte *chemische Potential*  $\mu_i$ , definiert durch:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial g}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j} \quad (j \neq i; j = 1, 2, \dots, n). \quad (14)$$

$g$  ist die totale freie Enthalpie (Gibbssche freie Energie). Das chemische Potential hat in zwei Phasen (gekennzeichnet durch einen bzw. zwei Striche), die miteinander im Gleichgewicht sind, für jede Komponente den gleichen Wert:

$$\mu'_i = \mu''_i. \quad (15)$$

Wegen dieser fundamentalen Eigenschaft hat Guggenheim<sup>3</sup> für  $\mu_i$  an Stelle des Namens „partielle molare freie Enthalpie“ die Gibbs'sche Bezeichnung „chemisches Potential“ wieder eingeführt und neben die Definitionsgleichung (14) noch drei andere gleichwertige Gleichungen gesetzt. Im vorliegenden Falle, in dem  $P$  und  $T$  als unabhängige Variable gewählt sind, interessiert uns aber nur Gl. (14).

Setzen wir für  $Z$  die molare freie Enthalpie der Mischung  $G$ , für  $z_i$  die Größe  $\mu_i$ , so erhalten wir aus (10) und (15):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)' = \left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)'' \quad (16)$$

<sup>1</sup> E. A. Guggenheim, S. 23, 30.

<sup>2</sup> G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, Übersetzung von O. Redlich, Wien 1927, S. 31.

Aus (11) und (15) ergibt sich:

$$\left( G - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \frac{\partial G}{\partial x_k} \right)' = \left( G - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \frac{\partial G}{\partial x_k} \right)'' \quad (17)$$

Die Gln. (16) und (17) ersetzen in gewissem Sinne die einfachere Koexistenzbeziehung (15), bieten aber bestimmte Vorteile, besonders für graphische Darstellungen von Gleichgewichten bei ternären Systemen.

Schreinemakers<sup>4</sup> benutzt die Beziehungen (16) und (17), um über Mehrphasengleichgewichte von Vielkomponentensystemen gewisse Sätze zu gewinnen, gibt aber keine allgemeine Herleitung. Die für  $n = 3$  gegebene Ableitung<sup>5</sup> ist umständlich.

Für  $n = 2$  folgt aus (16) und (17), wenn wir den einzigen unabhängigen Molenbruch  $x$  nennen:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)' = \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)'' \quad (18a)$$

$$\left( G - x \frac{\partial G}{\partial x} \right)' = \left( G - x \frac{\partial G}{\partial x} \right)'' \quad (18b)$$

Aus diesen zuerst von van der Waals<sup>6</sup> angegebenen Beziehungen liest man ab: Wenn die  $(G, x)$ -Kurve eine solche Form hat, daß man eine Doppeltangente in zwei Punkten an diese Kurve legen kann, so stellen die beiden Punkte koexistente Phasen dar. Gl. (18a) verlangt nämlich gleiche Neigung der Tangenten, und Gl. (18b) gleiche Schnittpunkte auf den Ordinatenachsen.

Für  $n = 3$  ergibt sich:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)' = \left( \frac{\partial G}{\partial x_1} \right)'' \quad (19a)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)' = \left( \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' \quad (19b)$$

$$\begin{aligned} \left( G - x_1 \frac{\partial G}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)' \\ = \left( G - x_1 \frac{\partial G}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' \end{aligned} \quad (19c)$$

Diese von Schreinemakers<sup>7</sup> abgeleiteten und viel angewendeten Gleichungen besagen: Hat die  $G$ -Fläche eine solche Form, daß man an zwei Punkten eine Doppelberührungsfläche legen kann,

<sup>4</sup> H. W. Bakhuys Rooszeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig, 3. Heft, 1. Teil (Abhandlung von F. A. H. Schreinemakers, 1911), S. 282.

so gibt es zwei koexistente Phasen, deren Zusammensetzungen durch diese Punkte angegeben werden. — Schließlich werde noch die Anwendung einiger der abgeleiteten Gleichungen auf ein Spezialproblem gezeigt.

Kehren wir zu Gl. (4a) zurück und setzen wir:

$$z_k = \mu_k, \frac{\partial Z}{\partial P} = \frac{\partial G}{\partial P} = V, \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial G}{\partial T} = -S.$$

( $V$  = Volumen,  $S$  = Entropie). Damit erhalten wir:

$$\sum_{k=1}^n x_k d\mu_k = VdP - SdT. \quad (20)$$

Diese Gleichung (die Gibbs-Duhemsche Beziehung in der bekannten Form) muß für jede Phase gelten.

Für Gleichgewicht zwischen zwei Phasen gilt:

$$dT' = dT'' = dT$$

$$dP' = dP'' = dP$$

$$d\mu'_k = d\mu''_k = d\mu_k$$

Die Koexistenzbedingung für zwei Phasen lautet also:

$$\sum_{k=1}^n x'_k d\mu_k = V'dP - S'dT, \quad (21)$$

$$\sum_{k=1}^n x''_k d\mu_k = V''dP - S''dT.$$

Es ergibt sich ferner aus (10):

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = \mu_i - \mu_n,$$

$$d\mu_i = d \frac{\partial G}{\partial x_i} + d\mu_n,$$

$$\sum_{k=1}^{n-1} x_k d\mu_k = \sum_{k=1}^{n-1} x_k d \frac{\partial G}{\partial x_k} + \sum_{k=1}^{n-1} x_k d\mu_n.$$

Daraus folgt:

$$\sum_{k=1}^n x_k d\mu_k = \sum_{k=1}^{n-1} x_k d \frac{\partial G}{\partial x_k} + d\mu_n.$$

<sup>5</sup> H. W. B. Rooszeboom, S. 250.

<sup>6</sup> J. D. van der Waals, Z. physik. Chem. 5, 133 [1890].

<sup>7</sup> F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 36, 271 [1901].

Wir erhalten also mit  $d\left(\frac{\partial G}{\partial x_k}\right)' = d\left(\frac{\partial G}{\partial x_k}\right)'' = d\frac{\partial G}{\partial x_k}$  aus (21):

$$\sum_{k=1}^{n-1} (x'_k - x''_k) d\frac{\partial G}{\partial x_k} = (V' - V'') dP - (S' - S'') dT.$$

Nun gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial G}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial x_k}, \\ \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\partial G}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial x_k}, \\ d\frac{\partial G}{\partial x_k} &= \frac{\partial V}{\partial x_k} dP - \frac{\partial S}{\partial x_k} dT + \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\partial^2 G}{\partial x_k \partial x_m} dx_m. \end{aligned}$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} & \left\{ V' - V'' - \sum_{k=1}^{n-1} (x'_k - x''_k) \frac{\partial V}{\partial x_k} \right\} dP \\ & - \left\{ S' - S'' - \sum_{k=1}^{n-1} (x'_k - x''_k) \frac{\partial S}{\partial x_k} \right\} dT \quad (22) \\ & = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{m=1}^{n-1} (x'_k - x''_k) \frac{\partial^2 G}{\partial x_k \partial x_m} dx_m. \end{aligned}$$

$\frac{\partial V}{\partial x_k}$ ,  $\frac{\partial S}{\partial x_k}$ ,  $\frac{\partial^2 G}{\partial x_k \partial x_m}$  und  $dx_m$  beziehen sich wahlweise auf eine der beiden Phasen. Diese von Storonkin<sup>8</sup> angegebene Koexistenzgleichung für Systeme mit beliebig vielen Komponenten hat für Zweiphasengleichgewichte große Bedeutung. Sie wurde in einer früheren Mitteilung<sup>9</sup> bei der Untersuchung von Verdampfungsgleichgewichten bereits diskutiert. An dieser Stelle soll uns nur eines interessieren: Sind die in geschweiften Klammern stehenden Ausdrücke für alle Werte von  $x_k$  endlich? Storonkin<sup>8</sup> hat diese Frage ebenfalls beantwortet. Wir wollen aber einen anderen Weg gehen, der zu besonders übersichtlichen Resultaten führt und außerdem in gewissen Fällen Vorzeichenaussagen gestattet. Es wird an die vorangehenden Ausführungen über par-

tielle molare Zustandsgrößen angeknüpft. Dabei genügt die Durchrechnung für einen der Summenausdrücke, da der zweite völlig analog zu behandeln ist. Wir untersuchen die Summe

$$V''_0 = V' - V'' - \sum_{k=1}^{n-1} (x'_k - x''_k) \left( \frac{\partial V}{\partial x_k} \right)'' . \quad (23)$$

Wenn wir in den Gln. (2a), (10), (11) als Zustandsfunktion das Volumen einführen ( $V$  = Molvolumen der Mischung,  $v_i$  = partielle Molvolumen), so erhalten wir:

$$\begin{aligned} V &= \sum_{k=1}^n x_k v_k, \\ \frac{\partial V}{\partial x_k} &= v_k - v_n, \\ v_n &= V - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \frac{\partial V}{\partial x_k}. \end{aligned}$$

Wir substituieren in (23):

$$\begin{aligned} V' &= \sum_{k=1}^n x'_k v'_k = \sum_{k=1}^{n-1} x'_k v'_k + x'_n v'_n, \\ V'' &= v''_n + \sum_{k=1}^{n-1} x''_k \left( \frac{\partial V}{\partial x_k} \right)'' , \\ \sum_{k=1}^{n-1} x'_k \left( \frac{\partial V}{\partial x_k} \right)'' &= \sum_{k=1}^{n-1} x'_k (v'_k - v''_n). \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} V''_0 &= \sum_{k=1}^{n-1} x'_k v'_k + x'_n v'_n - \sum_{k=1}^{n-1} x'_k (v'_k - v''_n) - v''_n \\ &= \sum_{k=1}^{n-1} x'_k (v'_k - v''_k) + x'_n v'_n - v''_n \left( 1 - \sum_{k=1}^{n-1} x'_k \right). \end{aligned}$$

Mit  $x'_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} x'_k$  folgt:

$$V''_0 = \sum_{k=1}^n x'_k (v'_k - v''_k) . \quad (24)$$

<sup>8</sup> A. Storonkin, Acta physicochim. URSS 13, 505 [1940].

<sup>9</sup> R. Haase, Z. Naturforschg. 2a, 492 [1947].

Der Unterschied der Partialvolumina einer Komponente in zwei Phasen ist eine endliche Größe. Speziell für das Gleichgewicht Flüssigkeit (") — Dampf (') ergibt sich für nicht allzu große Nähe eines kritischen Punktes:  $v'_k > v''_k$ . Man erhält also:  $V''_0 > 0$ . Eine analoge Beziehung gilt für den Koeffizienten von  $dT$  in Gl. (22).

Diese Ergebnisse wurden bei einer früheren Rechnung<sup>9</sup> bereits benutzt.

Die mitgeteilten Gleichungen wurden bei der Aufstellung allgemeingültiger Beziehungen für die Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen gewonnen. Hrn. Prof. Jost danke ich herzlich für das Interesse an der Arbeit.

## Dampfdruck und Entmischung an hochmolekularen Lösungen

Von ERNST JENCKEL

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 3a, 290—298 [1948]; eingegangen am 19. Januar 1948)

1. An den Systemen Polystyrol- $\alpha$ -Picolin, Polystyrol-Toluol und Polymethacrylester- $\alpha$ -Picolin wurde zwischen  $x'_2 = 0$  bis 90 Grundmolprozenten der Dampfdruck bestimmt. Er weicht stark vom idealen Verhalten ab und läßt sich zwischen 0 und 70 Grundmolprozenten durch die Gleichung  $\ln a_1 = -Kx'_2^2$  mit  $K = +1,111$  bzw.  $+0,804$  bzw.  $+1,176$  wiedergeben. 2. An der sich entmischenden Lösung Polystyrol-Octadecylalkohol wurde insbesondere der kritische Punkt bei verschiedenen Kettenlängen festgestellt. Die kritische Zusammensetzung entspricht einer sehr verdünnten Lösung, wie auch an einigen anderen hochmolekularen Lösungen bestätigt werden konnte, die kritische Temperatur steigt nur sehr wenig mit dem Polymerisationsgrad an. 3. Die Dampfdruckkurven lassen sich mit der Vorstellung der „regulären“ Lösung wiedergeben, die beobachteten kritischen Daten widersprechen ihr völlig. Letztere lassen sich aber vorzüglich aus den „irregulären“ Lösungen herleiten, nachdem für verdünnte Lösungen kürzlich von A. Münster die Lösungsentropie berechnet werden konnte. 4. Unabhängig von jeder Theorie folgt aus den beobachteten Dampfdruckkurven die Ostwaldsche Extrapolationsformel auf unendliche Verdünnung.

Im folgenden soll über Dampfdruck-Messungen an einigen hochmolekularen Lösungen berichtet werden, bei denen Wert auf einen möglichst ausgedehnten Konzentrationsbereich gelegt wurde. Ferner wurde an anderen Lösungen die Entmischung in zwei flüssige Phasen und insbesondere der kritische Punkt bestimmt. Beide Versuchsreihen lassen gewisse Besonderheiten erkennen, die offenbar für hochmolekulare Stoffe kennzeichnend sind. Wie die Thermodynamik lehrt, können diese Gleichgewichte aus den Energie- und Entropieänderungen bei der Herstellung der Lösung aus den reinen Komponenten hergeleitet werden. Es wird daher weiterhin untersucht, ob die Charakteristika der hochmolekularen Lösungen vornehmlich auf besondere Energie- oder aber auf Entropieänderungen zurückgeführt wer-

den müssen, mit dem Ergebnis, daß die letzteren ausschlaggebend sind.

### A. Experimentelles

1. Dampfdruck (nach Versuchen von Leo Goerdelen). Es wurden die Gemische Polystyrol- $\alpha$ -Picolin, Polystyrol-Toluol und Polymethacrylester (Plexiglas)- $\alpha$ -Picolin gemessen. Die Polymerisate und die niedrigmolekularen Lösungsmittel waren so ausgesucht, daß jeweils ein Polymerisat und ein Lösungsmittel mit ausgeprägtem und mit schwachem Dipolmoment verwandt wurden. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet<sup>1</sup> und fraktioniert.

Der Dampfdruck wurde in der in Abb. 1 skizzierten Anordnung gemessen. Zunächst wurden in mehrere Töpfe U genaue Mengen Polymerisat eingewogen und dann eine ungefähre Menge Lösungsmittel hinzugepumpt. In einem evakuierten, Calciumchlorid enthaltenden Exsiccator wurden die Gemische einige Tage sich selbst überlassen, damit die Lösungen homogen wurden. Unmittelbar vor Ansatz eines Meßversuches wurde dann die genaue jeweilige Lösungsmittelmenge zurückgewogen. Der Oberteil O wurde

<sup>1</sup> Im System Polystyrol-*p*-Xylol wurde, wohl durch einen geringen Wassergehalt des Lösungsmittels veranlaßt, ein Maximum des Dampfdrucks bei etwa 20 Grundmolprozenten Polymerisat gefunden.