

BIDRAG TIL HOMOGENE BINÆRE VÆDSKEBLANDINGERS THERMODYNAMIK

AF

EMIL BOSE OG MARGRETE BOSE

De i det følgende fremstillede Overvejelser gaar ud fra tidligere forgæves Forsøg¹ paa empirisk at finde en passende Interpolationsformel for Isothermerne for Blandingsvarmen, ved Hjælp af hvilken man kunde skrive Blandingsvarmen i sluttet Form som en Funktion af Blandingsens Sammensætning. Resultatet af de dengang anstillede Betragtninger var det, at Forfatteren kom til den Overbevisning, at en tilfredsstillende Fremstilling af Iagttagelserne først var mulig, naar det lykkedes at finde en theoretisk begrundet Form for Funktionen.

At søge en saadan var derfor den nærmest liggende Opgave, der i det følgende søges løst. Praktisk er det at opfatte Sagen noget almindeligere og ogsaa at medtage Afhængighedsforholdet mellem Temperaturen og Blandingsvarmen, man kan da formulere den Opgave, vi her stiller os, paa følgende Maade.

Blander man ved den absolute Temperatur T x Grammolekul af en Substans a med $1-x$ Grammolekul af en Substans b , saa vil man for den derved optrædende Varmetoning Q finde et analytisk Udtryk, der fremstiller Varmetoningen som en Funktion

$$Q(x, 1 - x, T)$$

¹ E. Bose: Resultate kalorimetrischer Studien. Zeitschr. f. physik. Chemie. Bd. 58. S. 611 (1907).

af Sammensætningen og Temperaturen¹. Vi gaar derfor ud fra Nernst's almindelige Ligning for Blandingsvarmen, hvilken Ligning vi i dette Tilfælde kan skrive:

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(x \ln \frac{p_a}{p'_a} + (1-x) \ln \frac{p_b}{p'_b} \right). \quad (1)$$

Her betyder R den universelle Gaskonstant, (naar Q udtrykkes i Gramkalorier, bliver $R = 1,985$); p_a og p_b er Damptrykkene af de rene Substanser a og b , p'_a og p'_b er Partialtrykkene af Substanserne a og b over Blandingen.

p_a og p_b er ifølge deres Natur kun Funktioner af T , p'_a og p'_b er begge Funktioner baade af x og af T .

Hvad Funktionerne $p_a = f_a(T)$ og $p_b = f_b(T)$ angaar, saa er der i dette Tilfælde kun Tale om Interpolationsformler, som indenfor det betragtede Temperaturinterval fremstiller Damptrykkene af de rene Substanser tilstrækkelig nøjagtigt. Som en saadan Interpolationsformel kan særlig anbefales Udtrykket:

$$\ln p = A + B \frac{1}{T} + C \frac{1}{T^2} + D \frac{1}{T^3} \quad (2)$$

om hvilket den ene af os nylig har paavist², at det udmærket gengiver Damptrykkurven for en hel Række forskellige Stoffer. Hvad Afhængigheden af Temperaturen angaar, altsaa naar x holdes konstant, saa lader ogsaa Værdierne for Partialtrykkene p'_a og p'_b sig tilstrækkelig nøjagtig fremstille ved en Formel som den ovenstaaende, kun maa paa Grund af Afhængigheden af x Konstanterne A , B , C , D her betragtes som Funktioner af x . Vi kan altsaa for et Partialtryk i Almindelighed skrive Ligningen:

$$\ln p' = A(x) + B(x) \frac{1}{T} + C(x) \frac{1}{T^2} + D(x) \frac{1}{T^3}. \quad (3)$$

¹ Den Molekularvægt, efter hvilken Grammolekulet af de Substanser, man blander, regnes, er Middelmolekularvægten af Stoffet i Dampform og maa derfor beregnes af Dampens Vægtfylde.

² Physik. Zeitschr. B. 8, S. 944 (1907).

For at formulere A , B , C , D 's Afhængighed af x tager vi den Duhem-Margules'ske Differentialligning til Hjælp, ifølge hvilken, naar Temperaturen holdes konstant, Forholdet

$$\frac{\partial \ln p'_a}{\partial \ln x} = \frac{\partial \ln p'_b}{\partial \ln(1-x)} \quad (4)$$

bestaar imellem p'_a og p'_b , Partialtrykkene for Blandingen's to Komponenter.

Funktionerne for p'_a og p'_b maa foruden denne Differentialligning endnu tilfredsstille følgende Grænsebetingelser:

1. for $x = 0$, altsaa for den rene Substans b ,

$$p'_a = 0 \text{ og } p'_b = p_b$$

2. for $x = 1$, altsaa for den rene Substans a ,

$$p'_a = p_a \text{ og } p'_b = 0.$$

Rent matematisk set er Problemet i denne Form endnu ubestemt, da den ene af de to Funktioner, der skal bestemmes, f. Ex. p'_b endnu kan vælges fuldkommen vilkaarligt og kun behøver at tilfredsstille Grænsebetingelserne: for $x = 0$ at give Værdien p_b og for $x = 1$ at give Værdien 0. I saa Fald vilde Integrationen af Differentialligningen, hvis den kunde udføres i sluttet Form, give den søgte Funktion p'_a , for hvilken man da kun behøvede at opfylde Grænsebetingelsen ved rigtig at bestemme Integrationskonstanterne.

I denne rent matematiske Almindelighed og Ubestemthed er der imidlertid i fysisk Henseende ingen Mening i Problemet. I Almindelighed vilde da nemlig $p'_a(x)$ og $p'_b(x)$ blive fuldkommen forskellige, medens vort Kendskab til de fysiske Forhold fremfor alt forlanger, at man, naar man ser bort fra den specielle Værdi for Konstanterne¹, kan skrive p'_b paa en saadan Maade som en Funktion af $1-x$, at den med Hensyn til Funktionens Form svarer til p'_a skrevet som en Funktion af x ; hvad der menes hermed, bliver straks fuldkommen tydeligt naar man som Exempel tager Formlerne (5a) og (5b), og især

¹ Som naturligvis for begge Funktioner er fuldstændig vilkaarlig.

naar man betragter Figurerne 7 til 27 i Zawidzki's fortjenstfulde Arbejde¹; i hver af disse Figurer træder Overensstemmelsen mellem Kurvegrenene for p'_a og p'_b tydelig frem. Men ogsaa foruden denne Overensstemmelse i Formen for de to Funktioner, der naturligvis allerede i højeste Grad indskrænker Problemets matematiske Almindelighed, saa er Funktionerne p'_a og p'_b endnu underkastede andre af de fysiske Forhold givne Betingelser; p'_a og p'_b er, da de repræsenterer Damptryk, ifølge deres Natur positive Størrelser, der kan altsaa kun komme Funktionsværdier ≥ 0 i Betragtning. Endvidere maa, saalænge vi har at gøre med homogene Blandinger, Ligningerne

$$\frac{\partial p'_a}{\partial x} > 0 \quad \frac{\partial p'_b}{\partial x} < 0$$

være tilfredsstillede.

Tage vi de inhomogene Blandinger med, for hvilke den ene af os andet Steds² har gennemregnet et Exempel, kan Lighedstegnet ogsaa³ bruges, altsaa

$$\frac{\partial p'_a}{\partial x} \geq 0 \quad \frac{\partial p'_b}{\partial x} \leq 0.$$

Med Henblik til de fysiske Forhold er Problemet altsaa allerede bleven stærkt specialiseret i Modsætning til den overordenlig store Almindelighed, hvorunder det ses fra et rent matematisk Standpunkt. Paa den anden Side ligger det i Sagens Natur, at der gives en uhyre Mængde Løsninger, der langtfra dækkes af de hidtil fundne.

Alle hidtil bekendte Løsninger lader sig indordne som mer eller mindre specielle Tilfælde under den af Margules givne, ifølge hvilken

$$p'_a = p_a x^{c_{a0}} e^{c_{a1}(1-x) + c_{a2}(1-x)^2 + c_{a3}(1-x)^3} \quad (5a)^4$$

$$p'_b = p_b (1-x)^{c_{b0}} e^{c_{b1}x + c_{b2}x^2 + c_{b3}x^3} \quad (5b)^4$$

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie. B. **35**, S. 129 (1900).

² Physik. Zeitschrift. B. **8**, S. 951 (1907).

³ d. v. s. kun indenfor et bestemt Interval.

⁴ Rækkeudviklingen i Exponentialligningen kan fortsættes, saa længe man vil, dog gaar man in Praxi nødig videre end til tre Konstanter i Exponenten.

Begge disse Ligninger indeholder fire vilkaarlige Konstanter, dog har man mellem disse Konstanter endnu fire Forholdsligninger. I det hele har man altsaa for begge Funktioner tilsammen kun 4 vilkaarlige Konstanter til Raadighed, som man kan tilpasse efter det foreliggende Iagttagelsesmateriale.

Da de forhen angivne Damptrykformler, der fremstille Afhængigheden af Temperaturen, er skrevet i logaritmisk Form, maa det anbefales for Sammenligningens Skyld ogsaa at tage Logarithmen af Partialtrykisothermen og istedetfor (5a) og (5b) at skrive:

$$\ln p'_a = \ln p_a + c_{a0} \ln x + c_{a1}(1-x) + c_{a2}(1-x)^2 + c_{a3}(1-x)^3 \quad (6a)$$

$$\ln p'_b = \ln p_b + c_{b0} \ln(1-x) + c_{b1}x + c_{b2}x^2 + c_{b3}x^3. \quad (6b)$$

I denne Form maa altsaa Ligningerne for Partialtrykkene kunne bringes, naar man holder T konstant; hver af de fire Størrelser c_a resp. c_b indeholder da Partialtrykkenes Afhængighed af Temperaturen.

Støttet paa disse Overvejelser skriver vi de fire ubekendte Funktioner p_a , p_b , p'_a , p'_b af Ligning (1) i følgende Form:

$$\begin{aligned} \ln p_a &= A_a + B_a \frac{1}{T} + C_a \frac{1}{T^2} + D_a \frac{1}{T^3} \\ \ln p_b &= A_b + B_b \frac{1}{T} + C_b \frac{1}{T^2} + D_b \frac{1}{T^3} \end{aligned} \quad (7a \text{ og } b)$$

$$\begin{aligned} \ln p'_a &= [A_a + \alpha_{a0} \ln x + \alpha_{a1}(1-x) + \alpha_{a2}(1-x)^2 + \alpha_{a3}(1-x)^3] \\ &+ [B_a + \beta_{a0} \ln x + \beta_{a1}(1-x) + \beta_{a2}(1-x)^2 + \beta_{a3}(1-x)^3] \frac{1}{T} \\ &+ [C_a + \gamma_{a0} \ln x + \gamma_{a1}(1-x) + \gamma_{a2}(1-x)^2 + \gamma_{a3}(1-x)^3] \frac{1}{T^2} \\ &+ [D_a + \delta_{a0} \ln x + \delta_{a1}(1-x) + \delta_{a2}(1-x)^2 + \delta_{a3}(1-x)^3] \frac{1}{T^3} \end{aligned} \quad (8a)$$

$$\begin{aligned} \ln p'_b &= [A_b + \alpha_{b0} \ln(1-x) + \alpha_{b1}x + \alpha_{b2}x^2 + \alpha_{b3}x^3] \\ &+ [B_b + \beta_{b0} \ln(1-x) + \beta_{b1}x + \beta_{b2}x^2 + \beta_{b3}x^3] \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (8b)$$

$$\begin{aligned}
 & + [C_b + \gamma_{b0} \ln(1-x) + \gamma_{b1}x + \gamma_{b2}x^2 + \gamma_{b3}x^3] \frac{1}{T^2} \\
 & + [D_b + \delta_{b0} \ln(1-x) + \delta_{b1}x + \delta_{b2}x^2 + \delta_{b3}x^3] \frac{1}{T^3}
 \end{aligned} \quad (8b)$$

Man ser let, at (8a) og (8b)'s Afhængighed af Temperaturen er udtrykt i Form som Ligning (3), medens paa den anden Side Grænsebetingelserne for p_a og p_b er opfyldte; for sættes $x = 1$, saa har man virkelig $p'_a = p_a$, da alle de Led, der indeholder x , bliver Nul, og $p'_b = 0$, da $\ln(1-x) = \ln 0 = -\infty$.

Disse fire Funktioner (7a), (7b), (8a), (8b) indeholder foruden de 8 Konstanter af Damptrykkurverne for de rene Substanser, — hvilke Konstanter maa afledes af de bekendte Damptryk for de rene Væsker og derfor kan anses for at være bekendte, — endnu 32 Konstanter, der kun forekommer i (8a) og (8b). Det viser sig imidlertid, at dette høje Tal i det følgende reduceres stærkt, da alene den Duhem-Margules'ske Ligning giver 16 Forholdsligninger imellem dem.

For at opnaa dette ordner vi (8a) og (8b) efter de Udtryk, der indeholder x , saa de kommer i samme Form som Ligningerne (6a) og (6b); man har da:

$$\begin{aligned}
 \ln p'_a = & \left[\frac{A_a}{T} + \frac{B_a}{T^2} + \frac{C_a}{T^2} + \frac{D_a}{T^3} \right] + \left[a_{a0} + \frac{\beta_{a0}}{T} + \frac{\gamma_{a0}}{T^2} + \frac{\delta_{a0}}{T^3} \right] \ln x \\
 & + \left[a_{a1} + \frac{\beta_{a1}}{T} + \frac{\gamma_{a1}}{T^2} + \frac{\delta_{a1}}{T^3} \right] (1-x) + \left[a_{a2} + \frac{\beta_{a2}}{T} + \frac{\gamma_{a2}}{T^2} + \frac{\delta_{a2}}{T^3} \right] (1-x)^2 \\
 & + \left[a_{a3} + \frac{\beta_{a3}}{T} + \frac{\gamma_{a3}}{T^2} + \frac{\delta_{a3}}{T^3} \right] (1-x)^3
 \end{aligned} \quad (9a)$$

$$\begin{aligned}
 \ln p'_b = & \left[A_b + \frac{B_b}{T} + \frac{C_b}{T^2} + \frac{D_b}{T^3} \right] + \left[a_{b0} + \frac{\beta_{b0}}{T} + \frac{\gamma_{b0}}{T^2} + \frac{\delta_{b0}}{T^3} \right] \ln(1-x) \\
 & + \left[a_{b1} + \frac{\beta_{b1}}{T} + \frac{\gamma_{b1}}{T^2} + \frac{\delta_{b1}}{T^3} \right] x + \left[a_{b2} + \frac{\beta_{b2}}{T} + \frac{\gamma_{b2}}{T^2} + \frac{\delta_{b2}}{T^3} \right] x^2 \\
 & + \left[a_{b3} + \frac{\beta_{b3}}{T} + \frac{\gamma_{b3}}{T^2} + \frac{\delta_{b3}}{T^3} \right] x^3.
 \end{aligned} \quad (9b)$$

Derefter danner vi:

$$-\frac{\partial \ln p'_a}{\partial x} = - \left[a_{a0} + \frac{\beta_{a0}}{T} + \frac{\gamma_{a0}}{T^2} + \frac{\delta_{a0}}{T^3} \right] \frac{1}{x} + \left[a_{a1} + \frac{\beta_{a1}}{T} + \frac{\gamma_{a1}}{T^2} + \frac{\delta_{a1}}{T^3} \right] \\ + 2 \left[a_{a2} + \frac{\beta_{a2}}{T} + \frac{\gamma_{a2}}{T^2} + \frac{\delta_{a2}}{T^3} \right] (1-x) + 3 \left[a_{a3} + \frac{\beta_{a3}}{T} + \frac{\gamma_{a3}}{T^2} + \frac{\delta_{a3}}{T^3} \right] (1-x)^2 \quad (10a)$$

og:

$$-\frac{\partial \ln p'_b}{\partial x} = - \left[a_{b0} + \frac{\beta_{b0}}{T} + \frac{\gamma_{b0}}{T^2} + \frac{\delta_{b0}}{T^3} \right] \frac{1}{1-x} + \left[a_{b1} + \frac{\beta_{b1}}{T} + \frac{\gamma_{b1}}{T^2} + \frac{\delta_{b1}}{T^3} \right] \\ + 2 \left[a_{b2} + \frac{\beta_{b2}}{T} + \frac{\gamma_{b2}}{T^2} + \frac{\delta_{b2}}{T^3} \right] x + 3 \left[a_{b3} + \frac{\beta_{b3}}{T} + \frac{\gamma_{b3}}{T^2} + \frac{\delta_{b3}}{T^3} \right] x^2. \quad (10b)$$

Vi multiplicerer nu (10a) med x , (10b) med $1-x$ og ordner efter Potenser af x , derved faar vi:

$$-x \frac{\partial \ln p'_a}{\partial x} = - \left[a_{a0} + \frac{\beta_{a0}}{T} + \frac{\gamma_{a0}}{T^2} + \frac{\delta_{a0}}{T^3} \right] \\ + \left\{ (a_{a1} + 2a_{a2} + 3a_{a3}) + \frac{\beta_{a1} + 2\beta_{a2} + 3\beta_{a3}}{T} + \frac{\gamma_{a1} + 2\gamma_{a2} + 3\gamma_{a3}}{T^2} + \frac{\delta_{a1} + 2\delta_{a2} + 3\delta_{a3}}{T^3} \right\} x \\ - \left\{ (2a_{a2} + 6a_{a3}) + \frac{2\beta_{a2} + 6\beta_{a3}}{T} + \frac{2\gamma_{a2} + 6\gamma_{a3}}{T^2} + \frac{2\delta_{a2} + 6\delta_{a3}}{T^3} \right\} x^2 \\ + \left[3a_{a3} + \frac{3\beta_{a3}}{T} + \frac{3\gamma_{a3}}{T^2} + \frac{3\delta_{a3}}{T^3} \right] x^3 \quad (11a)$$

og:

$$+ (1-x) \frac{\partial \ln p'_b}{\partial x} = - \left[(a_{b0} - a_{b1}) + \frac{\beta_{b0} - \beta_{b1}}{T} + \frac{\gamma_{b0} - \gamma_{b1}}{T^2} + \frac{\delta_{b0} - \delta_{b1}}{T^3} \right] \\ + \left\{ 2a_{b2} - a_{b1} + \frac{2\beta_{b2} - \beta_{b1}}{T} + \frac{2\gamma_{b2} - \gamma_{b1}}{T^2} + \frac{2\delta_{b2} - \delta_{b1}}{T^3} \right\} x \\ - \left\{ 2a_{b2} - 3a_{b3} + \frac{2\beta_{b2} - 3\beta_{b3}}{T} + \frac{2\gamma_{b2} - 3\gamma_{b3}}{T^2} + \frac{2\delta_{b2} - 3\delta_{b3}}{T^3} \right\} x^2 \\ - \left[3a_{b3} + \frac{3\beta_{b3}}{T} + \frac{3\gamma_{b3}}{T^2} + \frac{3\delta_{b3}}{T^3} \right] x^3. \quad (11b)$$

Nu lægger vi Mærke til, at Ligning (4) ogsaa kan skrives:

$$-x \frac{\partial \ln p'_a}{\partial x} = + (1-x) \frac{\partial \ln p'_b}{\partial x}. \quad (4')$$

Følgelig er altsaa venstre Side af (11a) og (11b) hinanden lig for alle Værdier af x og T . Derfor maa følgelig det samme gælde om højre Side af (11a) og (11b), hvad kun er muligt, naar de enkelte Koefficienter i de to Udtryk samtidig bliver hinanden lig. Vi har altsaa her straks 16 Betingelsesligninger for de 32 α , β , γ , δ Koefficienter.

Disse Betingelsesligninger bliver:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{a0} &= \alpha_{b0} - \alpha_{b1} \\ \beta_{a0} &= \beta_{b0} - \beta_{b1} \\ \gamma_{a0} &= \gamma_{b0} - \gamma_{b1} \\ \delta_{a0} &= \delta_{b0} - \delta_{b1} \\ \alpha_{a1} + 2\alpha_{a2} + 3\alpha_{a3} &= 2\alpha_{b2} - \alpha_{b1} \\ \beta_{a1} + 2\beta_{a2} + 3\beta_{a3} &= 2\beta_{b2} - \beta_{b1} \\ \gamma_{a1} + 2\gamma_{a2} + 3\gamma_{a3} &= 2\gamma_{b2} - \gamma_{b1} \\ \delta_{a1} + 2\delta_{a2} + 3\delta_{a3} &= 2\delta_{b2} - \delta_{b1} \\ 2\alpha_{a2} + 6\alpha_{a3} &= 2\alpha_{b2} - 3\alpha_{b3} \\ 2\beta_{a2} + 6\beta_{a3} &= 2\beta_{b2} - 3\beta_{b3} \\ 2\gamma_{a2} + 6\gamma_{a3} &= 2\gamma_{b2} - 3\gamma_{b3} \\ 2\delta_{a2} + 6\delta_{a3} &= 2\delta_{b2} - 3\delta_{b3} \\ \alpha_{a3} &= -\alpha_{b3} \\ \beta_{a3} &= -\beta_{b3} \\ \gamma_{a3} &= -\gamma_{b3} \\ \delta_{a3} &= -\delta_{b3} \end{aligned} \right\} (12 \text{ a til q})$$

De 8 midterste af disse Ligninger kan skrives betydelig simplere, og alle 16 kunne de derpaa bruges til, om man vil, at beregne samtlige 16 α , β , γ , δ Konstanter for Substansen b af de tilsvarende for Substansen a .

Opløst efter disse b -Konstanter har man da:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{b0} &= \alpha_{a0} - \alpha_{a1} \\ \beta_{b0} &= \beta_{a0} - \beta_{a1} \\ \gamma_{b0} &= \gamma_{a0} - \gamma_{a1} \\ \delta_{b0} &= \delta_{a0} - \delta_{a1} \end{aligned} \right\} (13 \text{ a til d}) \quad \left. \begin{aligned} \alpha_{b1} &= -\alpha_{a1} \\ \beta_{b1} &= -\beta_{a1} \\ \gamma_{b1} &= -\gamma_{a1} \\ \delta_{b1} &= -\delta_{a1} \end{aligned} \right\} (13 \text{ e til h})$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{b_2} &= \alpha_{a_2} + {}^{3/2} \alpha_{a_3} \\ \beta_{b_2} &= \beta_{a_2} + {}^{3/2} \beta_{a_3} \\ \gamma_{b_2} &= \gamma_{a_2} + {}^{3/2} \gamma_{a_3} \\ \delta_{b_2} &= \delta_{a_2} + {}^{3/2} \delta_{a_3} \end{aligned} \right\} (13 \text{ } i \text{ til } m) \quad \left. \begin{aligned} \alpha_{b_3} &= -\alpha_{a_3} \\ \beta_{b_3} &= -\beta_{a_3} \\ \gamma_{b_3} &= -\gamma_{a_3} \\ \delta_{b_3} &= -\delta_{a_3} \end{aligned} \right\} (13 \text{ } n \text{ til } q)$$

Følgelig mangler endnu kun at bestemme 16 Konstanter, hvilket Tal for Blandingsvarmens Beregning yderligere reduceres til 12, paa Grund af at de 4 α -Konstanter falder bort.

For at komme til Udtrykket for Blandingsvarmen tænker vi os nu Ligning (1) skrevet under Formen:

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 x \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_a}{p'_a} - RT^2 (1-x) \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_b}{p'_b} \quad (1')$$

og danner nu først

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_a}{p'_a} \quad \text{og} \quad \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_b}{p'_b}.$$

Her bliver

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_a}{p'_a} &= + [\beta_{a_0} \ln x + \beta_{a_1} (1-x) + \beta_{a_2} (1-x)^2 + \beta_{a_3} (1-x)^3] \frac{1}{T^2} \\ &+ [\gamma_{a_0} \ln x + \gamma_{a_1} (1-x) + \gamma_{a_2} (1-x)^2 + \gamma_{a_3} (1-x)^3] \frac{2}{T^3} \quad (14a) \\ &+ [\delta_{a_0} \ln x + \delta_{a_1} (1-x) + \delta_{a_2} (1-x)^2 + \delta_{a_3} (1-x)^3] \frac{3}{T^4} \end{aligned}$$

og

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{p_b}{p'_b} &= + [\beta_{b_0} \ln (1-x) + \beta_{b_1} x + \beta_{b_2} x^2 + \beta_{b_3} x^3] \frac{1}{T^2} \\ &+ [\gamma_{b_0} \ln (1-x) + \gamma_{b_1} x + \gamma_{b_2} x^2 + \gamma_{b_3} x^3] \frac{2}{T^3} \quad (14b) \\ &+ [\delta_{b_0} \ln (1-x) + \delta_{b_1} x + \delta_{b_2} x^2 + \delta_{b_3} x^3] \frac{3}{T^4} \end{aligned}$$

(14a) og (14b) giver indsat i (1):

$$Q(x, 1-x, T) = -R \left\{ \begin{aligned} &\beta_{a_0} x \ln x + \beta_{a_1} x (1-x) + \beta_{a_2} x (1-x)^2 \\ &+ \beta_{a_3} x (1-x)^3 + \beta_{b_0} (1-x) \ln (1-x) \\ &+ \beta_{b_1} x (1-x) + \beta_{b_2} x^2 (1-x) + \beta_{b_3} x^3 (1-x) \end{aligned} \right\} \\ - \frac{2R}{T} \left\{ \begin{aligned} &\gamma_{a_0} x \ln x + \gamma_{a_1} x (1-x) + \gamma_{a_2} x (1-x)^2 \\ &+ \gamma_{a_3} x (1-x)^3 + \gamma_{b_0} (1-x) \ln (1-x) \\ &+ \gamma_{b_1} x (1-x) + \gamma_{b_2} x^2 (1-x) + \gamma_{b_3} x^3 (1-x) \end{aligned} \right\} \quad (15) \quad *$$

*) Slutningen af Formlen staar paa næste Side.

$$-\frac{3R}{T^2} \left\{ \begin{array}{l} \delta_{a_0} x \ln x + \delta_{a_1} x(1-x) + \delta_{a_2} x(1-x)^2 \\ + \delta_{a_3} x(1-x)^3 + \delta_{b_0} (1-x) \ln(1-x) \\ + \delta_{b_1} x(1-x) + \delta_{b_2} x^2(1-x) + \delta_{b_3} x^3(1-x) \end{array} \right\} \quad (15)$$

I denne Form ser vor Funktion Q endnu meget ubekvem ud, dog bliver den adskillig simple, naar vi tager Hensyn til Ligningerne (13); for at kunne det maa vi først indenfor Parenteserne ordne efter Potenser af x .

Vi skriver derfor:

$$Q(x, 1-x, T) = -R \left\{ \begin{array}{l} \beta_{a_0} x \ln x + \beta_{b_0} (1-x) \ln(1-x) \\ + (\beta_{a_1} + \beta_{a_2} + \beta_{a_3} + \beta_{b_1}) x \\ - (\beta_{a_1} + 2\beta_{a_2} + 3\beta_{a_3} + \beta_{b_1} - \beta_{b_2}) x^2 \\ + (\beta_{a_2} + 3\beta_{a_3} + \beta_{b_3} - \beta_{b_2}) x^3 \\ - (\beta_{a_3} + \beta_{b_3}) x^4 \end{array} \right\} \\ - \frac{2R}{T} \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{a_0} x \ln x + \gamma_{b_0} (1-x) \ln(1-x) \\ + (\gamma_{a_1} + \gamma_{a_2} + \gamma_{a_3} + \gamma_{b_1}) x \\ - (\gamma_{a_1} + 2\gamma_{a_2} + 3\gamma_{a_3} + \gamma_{b_1} - \gamma_{b_2}) x^2 \\ + (\gamma_{a_2} + 3\gamma_{a_3} + \gamma_{b_3} - \gamma_{b_2}) x^3 \\ - (\gamma_{a_3} + \gamma_{b_3}) x^4 \end{array} \right\} \quad (16) \\ - \frac{3R}{T^2} \left\{ \begin{array}{l} \delta_{a_0} x \ln x + \delta_{b_0} (1-x) \ln(1-x) \\ + (\delta_{a_1} + \delta_{a_2} + \delta_{a_3} + \delta_{b_1}) x \\ - (\delta_{a_1} + 2\delta_{a_2} + 3\delta_{a_3} + \delta_{b_1} - \delta_{b_2}) x^2 \\ + (\delta_{a_2} + 3\delta_{a_3} + \delta_{b_3} - \delta_{b_2}) x^3 \\ - (\delta_{a_3} + \delta_{b_3}) x^4 \end{array} \right\}$$

De til de forskellige Potenser af x hørende Parenteser bliver nu betydelig simple, naar vi som ovenfor nævnt tager Hensyn til Ligningerne (13), og alene ved at omskrive kan man sammentrække Udtrykket for Q i Formen:

$$Q(x, 1-x, T) = -R \left\{ \begin{array}{l} \beta_{a_0} x \ln x + \beta_{b_0} (1-x) \ln(1-x) \\ + (\beta_{a_2} + \beta_{a_3}) x(1-x)^2 \\ + (\beta_{a_2} + \frac{1}{2}\beta_{a_3}) x^2(1-x) \end{array} \right\} \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
 & -\frac{2R}{T} \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{a0} x \ln x + \gamma_{b0} (1-x) \ln (1-x) \\ + (\gamma_{a2} + \gamma_{a3}) x (1-x)^2 \\ + (\gamma_{a2} + \frac{1}{2} \gamma_{a3}) x^2 (1-x) \end{array} \right\} \\
 & -\frac{3R}{T^2} \left\{ \begin{array}{l} \delta_{a0} x \ln x + \delta_{b0} (1-x) \ln (1-x) \\ + (\delta_{a2} + \delta_{a3}) x (1-x)^2 \\ + (\delta_{a2} + \frac{1}{2} \delta_{a3}) x^2 (1-x) \end{array} \right\}
 \end{aligned} \tag{17}$$

I denne Form indeholder Ligningen for Q 12 vilkaarlige Konstanter, der gør det muligt at fremstille Varmetoningen som en Funktion baade af Temperaturen og af Sammensætningen. Naar vi for at lette Regningen indfører Brigg'ske i Stedet for de naturlige Logarithmer, trækker Faktorerne R , $2R$ og $3R$ ind under Parentheserne og sammenfatter de konstante Faktorer i ethvert af Leddene uden Hensyn til Fortegnet under en ny Betegnelse, saa faar Fladen for Q følgende Ligning:

$$\begin{aligned}
 Q(x, 1-x, T) = & \left\{ \begin{array}{l} K_1 x \log_{10} x + K_2 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ + K_3 x (1-x)^2 + K_4 x^2 (1-x) \end{array} \right\} \\
 & + \left\{ \begin{array}{l} K'_1 x \log_{10} x + K'_2 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ + K'_3 x (1-x)^2 + K'_4 x^2 (1-x) \end{array} \right\} \frac{1}{T} \\
 & + \left\{ \begin{array}{l} K''_1 x \log_{10} x + K''_2 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ + K''_3 x (1-x)^2 + K''_4 x^2 (1-x) \end{array} \right\} \frac{1}{T^2}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Sætter vi $T = \text{konst.}$, saa faar vi for Isothermkurverne for Blandingsvarmen Ligninger af Formen:

$$Q(x, 1-x)_{T = \text{konst.}} = \left\{ \begin{array}{l} C_1 x \log_{10} x + C_2 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ + C_3 x (1-x)^2 + C_4 x^2 (1-x) \end{array} \right\} \tag{19}$$

Dermed har vi fundet en begrundet Form for Ligningen for Blandingsvarmeisothermerne, d. v. s. vi har løst den Opgave, vi havde sat os, saavidt det er muligt med de hidtil bekendte Løsninger (5a) og (5b) af den Duhem-Margules'ske Differentialligning (4). For $x = 0$ og for $x = 1$, d. v. s. for

de rene Vædsker a og b giver Ligningen naturligvis, som den nødvendigvis maa, $Q = 0$. Forøvrigt kan man kun ud fra Forsøgsmaterialet afgøre, om den saaledes fundne Form for Ligningen opfylder de til den stillede Fordringer, dog kan man i Almindelighed sige følgende: Da Damptrykkes Temperaturafhængighed sikkert fremstilles af Formlerne (2) resp. (3) med betydelig større Nøjagtighed, end den Nøjagtighed hvormed man kender Varmetoningerne, saa kan vi vente, at den Grad, i hvilken Isothermligningen (19) svarer til de virkelige Forhold, vil være parallel med den Grad, i hvilken Margules Opløsninger, (5 a) og (5 b), af den Duhem-Margules'ske Ligning svarer til iagttagne Partialtrykisoothermer.

Svigter Overensstemmelsen i det ene Tilfælde, maa vi ogsaa vente, at den mere eller mindre svigter i det andet.

Har man, naar to Stoffer blandes, paa den anden Side fundet Varmetoningerne som Funktion af Temperatur og S sammensætning paa en saadan Maade, at man af disse Iagttagelser er i Stand til at beregne de 12 Konstanter af Ligningen (18), saa kender man ogsaa de 12 β , γ , δ af (17) og ved Hjælp af Ligningerne (13) ogsaa de fleste øvrige Konstanter af (8 a) og (8 b), saa at man tilsidst kun behøver at finde 4 Konstanter ved Hjælp af Damptryksmaalinger for at bestemme Partialtrykkene af Substanserne a og b over hvilke som helst Blandinger af disse Stoffer og for et helt Temperaturumraade. Bestemmelsen af disse Konstanter kan endogsaa ske ved Hjælp af Maaling af det totale Damptryk, hvad der senere skal gives et Exempel paa.

Her vil vi nu først prøve Ligningen for Blandingsvarmeisothermerne, idet vi lægger den tidligere af os i Forening fundne molekulare Blandingsvarme til Grund efter Zeitschr. f. physik. Chemie, B. 58, S. 585, Tabelle 10—12.

De følgende Tabeller 1—3 indeholder for Systemerne Methylalkohol-Vand, Æthylalkohol-Vand og n -Propylalkohol-Vand og for hvert af dem for tre forskellige Temperaturer Vær-

dierne for Q iagtt. (interpoleret af de direkte Iagttagelser for 19 x -Værdier i Intervaller paa 0,05), desuden under Rubrikken ber. de Værdier, der er beregnet efter de over Tabellerne angivne Isothermligninger, og endelig Differensen: iagtt.—ber.

Tabel 1. Methylalkohol-Vand.

$$\text{Isotherm-} \left\{ \begin{array}{l} T - 273 = 0,00^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -2004,22 x \log_{10} x - 534,26 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 593,65 x (1-x)^2 - 761,37 x^2 (1-x) \end{array} \right. \\ T - 273 = 19,69^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -1416,84 x \log_{10} x - 562,36 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 175,57 x (1-x)^2 - 613,53 x^2 (1-x) \end{array} \right. \\ T - 273 = 42,37^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -1007,90 x \log_{10} x - 65,96 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad + 47,16 x (1-x)^2 - 174,80 x^2 (1-x) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Mol Methyl- Alkohol x	Mol Vand $1-x$	0,00°			19,69°			42,37°		
		iagtt.	ber.	Diffe- rens	iagtt.	ber.	Diffe- rens	iagtt.	ber.	Diffe- rens
0,00	1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,05	0,95	100,0	113,2	-13,2	81,6	94,7	-13,1	60,0	68,7	-8,7
0,10	0,90	168,0	167,2	+ 0,8	143,5	145,1	- 1,6	104,1	105,7	- 1,6
0,15	0,85	205,8	200,9	+ 4,9	182,3	178,1	+ 4,2	133,8	130,3	+ 3,5
0,20	0,80	229,1	221,3	+ 7,8	209,3	199,6	+ 9,7	152,5	146,5	+ 6,0
0,25	0,75	237,3	232,5	+ 4,8	218,7	212,5	+ 6,2	160,6	156,3	+ 4,3
0,30	0,70	237,3	237,1	+ 0,2	219,8	218,8	+ 1,0	162,9	161,2	+ 1,7
0,35	0,65	233,1	236,4	- 3,3	216,8	219,7	- 2,9	160,2	161,9	- 1,7
0,40	0,60	227,5	231,6	- 4,1	212,1	216,2	- 4,1	155,7	159,2	- 3,5
0,45	0,55	219,6	223,5	- 3,9	204,3	209,2	- 4,9	149,6	153,7	- 4,1
0,50	0,50	209,3	212,7	- 3,4	194,5	199,2	- 4,7	141,7	145,7	- 4,0
0,55	0,45	198,1	199,8	- 1,7	184,5	187,0	- 2,5	133,5	135,7	- 2,2
0,60	0,40	185,3	185,2	+ 0,1	171,8	172,9	- 1,1	124,0	124,0	0,0
0,65	0,35	170,6	169,1	+ 1,5	158,4	157,3	+ 1,1	113,4	111,0	+ 2,4
0,70	0,30	154,7	151,8	+ 2,9	143,9	140,6	+ 3,3	100,2	96,8	+ 3,4
0,75	0,25	136,9	133,3	+ 3,6	128,1	122,9	+ 5,2	85,3	82,0	+ 3,3
0,80	0,20	116,3	113,6	+ 2,7	109,0	104,3	+ 4,7	68,7	66,5	+ 2,2
0,85	0,15	93,4	92,4	+ 1,0	86,5	84,7	+ 1,8	50,0	50,6	- 0,6
0,90	0,10	66,8	68,9	- 2,1	60,0	63,3	- 3,3	32,2	34,4	- 2,2
0,95	0,05	36,0	41,5	- 5,5	31,0	38,5	- 7,5	14,4	17,9	- 3,5
1,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabel 2. Æthylalkohol-Vand.

$$\text{Isotherm-ligninger} \left\{ \begin{array}{l} T - 273 = 0,00^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -4675,20 x \log_{10} x - 549,92 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 2967,55 x (1-x)^2 - 2124,53 x^2 (1-x) \end{array} \right. \\ T - 273 = 17,33^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -3532,31 x \log_{10} x - 361,31 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 2123,98 x (1-x)^2 - 1625,82 x^2 (1-x) \end{array} \right. \\ T - 273 = 42,05^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -2339,05 x \log_{10} x - 103,71 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 1490,96 x (1-x)^2 - 1122,13 x^2 (1-x) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Mol Æthyl- Alkohol x	Mol Vand $1-x$	0,00°			17,33°			42,05°		
		iagtt.	ber.	Diffe- rens	iagtt.	ber.	Diffe- rens	iagtt.	ber.	Diffe- rens
0,00	1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,05	0,95	148,6	177,0	-28,4	116,7	137,9	-21,2	74,0	84,5	-10,5
0,10	0,90	237,5	230,7	+ 6,8	186,8	181,5	+ 5,3	109,8	107,3	+ 2,5
0,15	0,85	265,9	248,6	+17,3	208,3	197,0	+11,3	117,6	112,3	+ 5,3
0,20	0,80	258,0	248,4	+ 9,6	204,2	197,9	+ 6,3	112,7	108,3	+ 4,4
0,25	0,75	238,0	238,2	- 0,2	192,0	190,6	+ 1,4	101,4	99,5	+ 1,9
0,30	0,70	219,5	223,0	- 3,5	178,2	178,7	- 0,5	86,5	88,4	- 1,9
0,35	0,65	200,4	205,0	- 4,6	161,1	164,1	- 3,0	73,0	76,0	- 3,0
0,40	0,60	181,0	186,2	- 5,2	144,1	148,5	- 4,4	60,8	63,7	- 2,9
0,45	0,55	163,0	167,7	- 4,7	128,6	132,7	- 4,1	50,2	52,0	- 1,8
0,50	0,50	147,1	149,8	- 2,7	113,7	117,2	- 3,5	40,4	41,0	- 0,6
0,55	0,45	132,1	133,7	- 1,6	101,3	102,9	- 1,6	31,8	31,4	+ 0,4
0,60	0,40	119,2	119,0	+ 0,2	89,9	89,7	+ 0,2	23,7	23,1	+ 0,6
0,65	0,35	109,1	105,8	+ 3,3	79,7	77,7	+ 2,0	17,4	16,3	+ 1,1
0,70	0,30	98,3	93,8	+ 4,5	70,4	66,8	+ 3,6	12,4	11,0	+ 1,4
0,75	0,25	87,1	83,0	+ 4,1	61,0	57,2	+ 3,8	8,2	7,1	+ 1,1
0,80	0,20	75,2	72,3	+ 2,9	51,0	48,2	+ 2,8	5,3	4,5	+ 0,8
0,85	0,15	61,1	61,5	- 0,4	40,2	39,8	+ 0,4	2,9	3,0	- 0,1
0,90	0,10	45,4	48,8	- 3,4	28,1	30,8	- 2,7	1,3	2,4	- 1,1
0,95	0,05	26,8	32,0	- 5,2	14,7	20,0	- 5,3	0,4	2,1	- 1,7
1,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabel 3. Propylalkohol-Vand.

$$\text{Isothermligninger} \left\{ \begin{array}{l} T - 273 = 0,00^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -5042,72 x \log_{10} x + 671,25 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 3640,94 x (1-x)^2 - 1406,79 x^2 (1-x) \end{array} \right. \\ T - 273 = 21,03^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -3117,34 x \log_{10} x + 300,51 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 2377,08 x (1-x)^2 - 1196,30 x^2 (1-x) \end{array} \right. \\ T - 273 = 43,44^\circ \left\{ \begin{array}{l} Q = -1480,08 x \log_{10} x - 15,68 (1-x) \log_{10} (1-x) \\ \quad - 1407,63 x (1-x)^2 - 1167,00 x^2 (1-x) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Mol Propyl- Alkohol x	Mol Vand $1-x$	0,00°			21,03°			43,44°		
		iagtt.	ber.	Diffe- rens	iagtt.	ber.	Diffe- rens	iagtt.	ber.	Diffe- rens
0,00	1,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,05	0,95	+151,0	+146,4	+4,8	+95,4	+86,5	+8,9	+36,6	+30,4	+6,2
0,10	0,90	+180,1	+169,0	+11,1	+97,4	+96,1	+1,3	+23,3	+24,1	-0,8
0,15	0,85	+156,4	+161,5	-5,1	+81,7	+86,7	-5,0	+6,1	+9,0	-2,9
0,20	0,80	+133,0	+141,8	-8,8	+64,2	+69,9	-5,7	-13,0	-9,4	-3,6
0,25	0,75	+110,7	+118,0	-7,3	+47,4	+50,6	-3,2	-30,3	-28,5	-1,8
0,30	0,70	+91,6	+94,5	-2,9	+31,2	+31,7	-0,5	-46,3	-46,5	+0,2
0,35	0,65	+74,6	+72,8	+1,8	+17,0	+14,2	+2,8	-60,6	-62,9	+2,3
0,40	0,60	+59,2	+54,1	+5,1	+2,8	-0,8	+3,6	-73,5	-77,0	+3,5
0,45	0,55	+44,7	+39,0	+5,7	-10,0	-13,1	+3,1	-85,4	-88,3	+2,9
0,50	0,50	+32,0	+27,0	+5,0	-20,3	-22,7	+2,4	-96,1	-96,7	+0,6
0,55	0,45	+21,0	+18,3	+2,7	-27,6	-29,3	+1,7	-103,3	-101,8	-1,5
0,60	0,40	+12,5	+12,2	+0,3	-34,2	-33,4	-0,8	-106,0	-103,7	-2,3
0,65	0,35	+6,4	+8,1	-1,7	-37,6	-35,1	-2,5	-103,9	-102,2	-1,7
0,70	0,30	+1,9	+5,1	-3,2	-37,5	-34,9	-2,6	-98,3	-97,3	-1,0
0,75	0,25	-2,0	+2,9	-4,9	-34,7	-32,8	-1,9	-88,7	-89,0	+0,3
0,80	0,20	-3,1	+0,8	-3,9	-31,0	-29,6	-1,4	-77,0	-77,5	+0,5
0,85	0,15	-3,8	-2,5	-1,3	-24,7	-25,2	+0,5	-61,8	-62,6	+0,8
0,90	0,10	-3,4	-6,0	+2,6	-18,4	-19,9	+1,5	-44,1	-44,6	+0,5
0,95	0,05	-2,3	-8,9	+6,6	-10,4	-13,1	+2,7	-23,8	-23,6	-0,2
1,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Det viser sig nu, og det træder ogsaa især i Figurerne 1 til 3¹ tydelig frem, at Differenserne mellem Iagttagelse og Beregning har en for alle Temperaturer analog periodisk Gang. Den Regelmæssighed, hvormed denne Gang stadig paany træder frem, viser tydelig, at den ikke paa nogen Maade er afhængig af de uundgaaelige Forsøgsfejl, men derimod, at den ved Isothermligningen fremstillede Funktion ikke tilstrækkelig nøjagtig er i Stand til at gengive det Billede af Varmetoningens Forløb, som Naturen frembyder². Middelstørrelsen af disse Afvigelser er angivet i den følgende lille Tabel 4 i Procent af Gennemsnitsværdien af Varmetoningens.

Tabel 4. Middelværdi af de periodiske Afvigelser mellem Iagttagelse og Beregning, angivet i Procent af Gennemsnitsværdien af Varmetoningens.

	0,00°	Middel- temperatur ca. 20°	Højeste Temperatur ca. 40°
Methylalkohol- Vand	2,1 %	2,8 %	2,8 %
Æthylalkohol Vand	4,3 %	4,1 %	5,2 %
<i>n</i> -Propylalkohol Vand	8,6 %	9,7 %	3,0 %

Afvigelserne er sikkert meget for store til, at de kan hidrøre fra Iagttagelsesfejl; det vilde i saa Tilfælde ogsaa være aldeles uforstaaeligt, hvorfor Afvigelserne ved forskellige Temperaturer steds forløber paa samme Maade.

Nu foreligger vel sikkert for Blandingerne Alkohol-Vand

¹ Forneden af hver af disse tre Figurer er Differensernes Forløb tegnet for enhver af Temperaturerne i samme Maalestok som Isothermkurverne.

² Dette fremgaar især af, at i umiddelbar Nærhed af $x = 0$ og $x = 1$ Differenserne mellem Regning og Iagttagelse bliver procentualiter uhyre store, og at Formel (19) svigter fuldstændig for Beregningen af Fortyndingsvarmens Grænseværdier. Consequensen, at den integrale Fortyndingsvarme for uendelig Fortynding efter (19) antager Værdien ∞ , er maaske det bedste Bevis for, at Margules Løsningsfunktioner af Ligning (4), som det senere specielt vil blive paavist, ikke tilstrækkelig nøjagtigt fremstiller Partialtrykkenes Forløb.

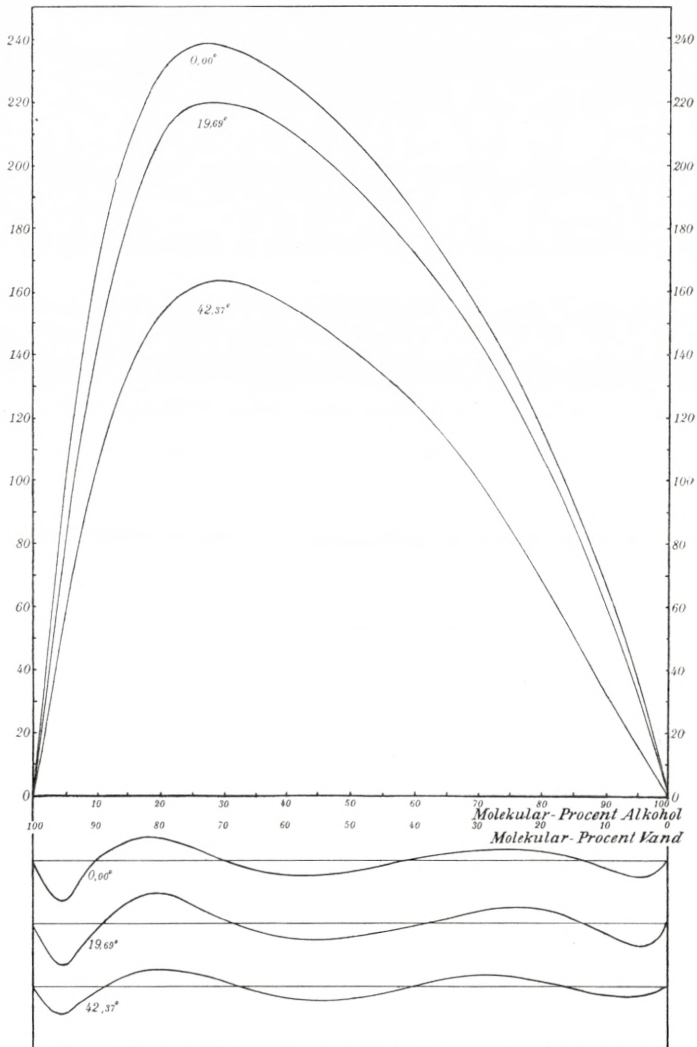


Fig. 1. Methylalcohol-Vand.

Varmetoning ved Blanding af $x = \frac{p}{100}$ Mol Methylalcohol med
 $(1 - x) = \frac{100 - p}{100}$ Mol Vand.

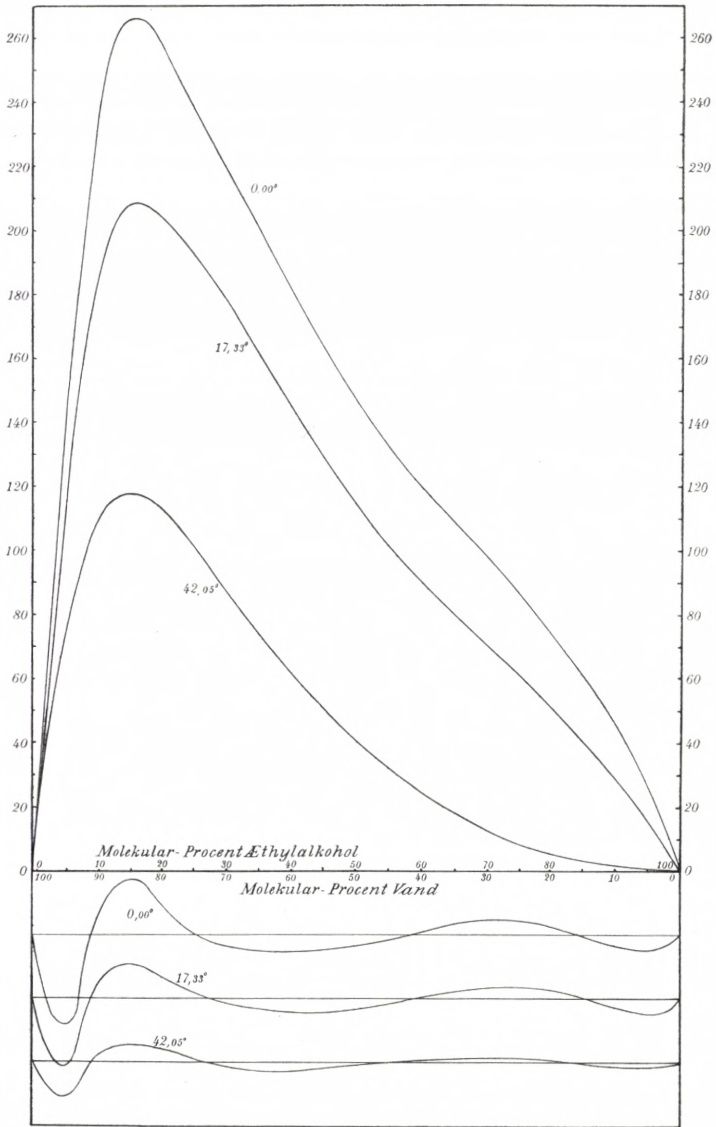


Fig. 2. Æthylalkohol-Vand.

Varmetoning ved Blanding af $x = \frac{p}{100}$ Mol Æthylalkohol med
 $(1 - x) = \frac{100 - p}{100}$ Mol Vand.

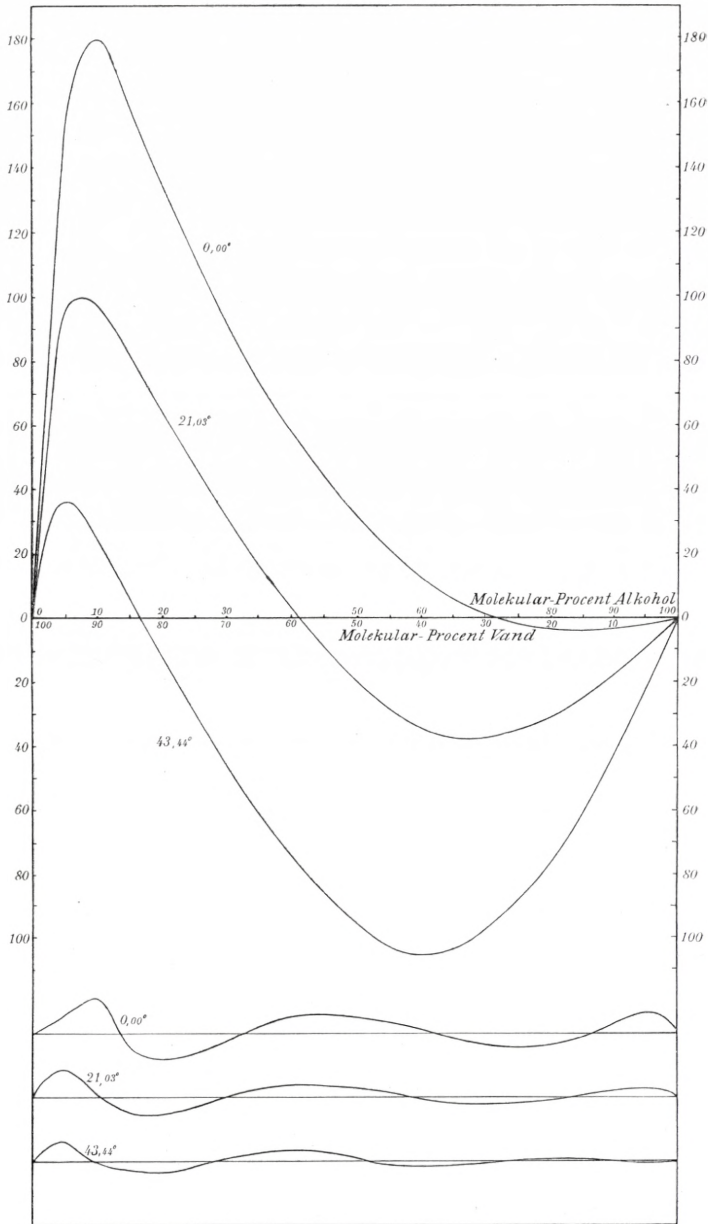


Fig. 3. Propylalkohol-Vand.

Varmetoning ved Blanding af $x = \frac{p}{100}$ Mol Propylalkohol med
 $(1-x) = \frac{100-p}{100}$ Mol Vand.

et særlig kompliceret Tilfælde, da baade Vand og Alkohol er stærkt associerede Substanser, der i ren flydende Tilstand for største Delen bestaar af Dobbelmolekuler. Den Mulighed er derfor uidentvivel ikke udelukket, at Funktionen i simple Tilfælde, specielt naar ikke-associerede Vædsker blandes, vil svare meget bedre til Iagttagelsesmateriale.

Vi har nu ovenfor gjort opmærksom paa, at Afledningen af vor Ligning for Blandingsvarmeisothermen er saa nøje knyttet til de af Margules angivne Løsningsfunktioner til den Duhem-Margules'ske Differentialligning, at svigter den ene delvis, maa den anden som Følge deraf svigte paa samme Maade. Man vil altsaa i det foreliggende Tilfælde heller ikke kunne vente, at de Margules'ske Løsningsformler for den Duhem-Margules'ske Ligning nøje skulle slutte sig til Iagttagelserne af Blandingerne Damptryk. Det samme fremgaar ogsaa af det — ellers i Almindelighed ikke utilfredsstillende — Resultat af Beregningen af Partialtrykkene ud fra Varmetoningerne, idet Konowalows Maalinger lægges til Grund. Her optræder ogsaa en systematisk Gang i Differenserne mellem Beregning og Iagttagelse. Paa dette Punkt har vi gennemført Regningen for Æthylalkohol fuldstændig.

For at kunne gøre dette, anvendtes først de tre Isothermligninger fra Tabel 2 til at beregne Q -fladen, der giver Q som Funktion af Blandingsforhold og Temperatur; man faar saaledes for Systemet Æthylalkohol-Vand:

$$Q(x, 1-x, T) = - \left\{ \begin{array}{l} [6484,75 x \log x - 4945,73 (1-x) \log (1-x) \\ + 27959,47 x (1-x)^2 + 4537,46 x^2 (1-x)] \\ + \left\{ \begin{array}{l} [65785, x \log x - 21785, (1-x) \log (1-x) 100 \\ + 181819, x (1-x)^2 + 37850,4 x^2 (1-x)] \frac{100}{T} \\ - \left\{ \begin{array}{l} [11611, x \log x - 1851,3 (1-x) \log (1-x) 100000 \\ + 31010, x (1-x)^2 + 8534,8 x^2 (1-x)] \frac{100000}{T^2} \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Æthyl-} \\ \text{alkohol-} \\ \text{Vand} \end{array}$$

Denne Ligning, der svarer til Formlen (18), giver altsaa for Systemet Æthylalkohol-Vand de 12 K -Værdier for denne For-

mel. Ved at sammenholde disse med Ligning (17), og idet man tager Hensyn til, at $R = 1,985$, er man i Stand til at udregne de tolv β , γ og δ -Værdier af (17) og ved Hjælp af Ligning (13) de endnu manglende andre tolv β , γ og δ -Værdier. Man kender saaledes alle Konstanterne i Ligningerne (14a) og (14b). I det her behandlede Tilfælde antager de følgende Værdier:

$\beta_{a0} = + 1418,7773$	$\beta_{b0} = - 1082,0601$
$\beta_{a1} = + 2500,8374$	$\beta_{b1} = - 2500,8374$
$\beta_{a2} = - 9513,6272$	$\beta_{b2} = + 25884,876$
$\beta_{a3} = + 23599,002$	$\beta_{b3} = - 23599,002$
$\gamma_{a0} = - 719642,21$	$\gamma_{b0} = + 238308,37$
$\gamma_{a1} = - 957950,58$	$\gamma_{b1} = + 957950,58$
$\gamma_{a2} = + 2673005,7$	$\gamma_{b2} = - 8206246,8$
$\gamma_{a3} = - 7252835,0$	$\gamma_{b3} = + 7252835,0$
$\delta_{a0} = + 121139530,$	$\delta_{b0} = - 13501532,$
$\delta_{a1} = + 134641060,$	$\delta_{b1} = - 134641060,$
$\delta_{a2} = - 234101410,$	$\delta_{b2} = + 898169790,$
$\delta_{a3} = + 754847460,$	$\delta_{b3} = - 754847460,$

Ved Hjælp af disse 24 Konstanter, der alle ere bestemte af Varmetoningens, og ved Hjælp af Værdierne A , B , C og D af Damptrykformlerne (7a) resp. (7b)¹ for Substanterne a og b i ren Tilstand, er man i Stand til at sammenstille Partialtrykformlerne (8a) resp. (8b), i hvilke endnu kun de 8 α -Konstanter er ubekendte. Da der imidlertid mellem disse endnu bestaar 4 Forhold efter Ligningerne (13), saa reduceres Tallet af de ubekendte til 4. Der bliver herefter kun fire Konstanter at bestemme af Iagttagelser over Damptrykkene. Desuden kan man lægge Mærke til, at Partialtrykkenes Afhængighed af Temperaturen allerede er fuldstændig bekendt af Varmeværdierne, da α -Værdierne kun optræder i de af T uafhængige Led.

¹ For rent Vand og den rene Æthylalkohol lægger vi de Formler til Grund, som den ene af os efter indgaaende Prøve af Damptrykformler af Formen (7) [Physik. Zeitschr. B. 7, S. 944 (1907)] har opstillet, herfra er altsaa Konstanterne taget.

Nu er for Blandinger af Æthylalkohol og Vand Partialtrykkene p'_a resp. p'_b hidtil ikke bleven maalt hver for sig, derimod foreligger der Maalinger af Totaltensionen altsaa af Størrelsen $p'_a + p'_b$. Konowalow har saaledes bestemt¹ disse. Med de af Konowalow fundne Værdier har vi nu prøvet Formlerne for p'_a og p'_b og i det Øjemed bestemt Værdierne af de fire manglende Konstanter. Da Gangen i Regningen kun har ren regnerisk Interesse, ser vi bort fra en Gengivelse af den og sammenstiller kun de fuldstændige Partialtrykformler².

Disse antager, efter at vi har indført Brigg'ske Logarithmer, til sidst følgende Former.

For Partialtrykket af Æthylalkohol faar vi:

$$\log p'_a = + \left\{ \begin{array}{l} 8,5657205 + 0,014895312 \log x - 0,72558359 (1-x) \\ \quad + 3,8172584 (1-x)^2 - 9,9853790 (1-x)^3 \\ + \frac{1}{T} \left\{ \begin{array}{l} -1618,8071 + 1418,7773 \log x + 1086,0929 (1-x) \\ \quad - 4131,6890 (1-x)^2 + 10248,850 (1-x)^3 \end{array} \right. \\ + \frac{1}{T^2} \left\{ \begin{array}{l} -202563,16 - 719642,214 \log x - 416029,957 (1-x) \\ \quad + 1160864,11 (1-x)^2 - 3149845,83 (1-x)^3 \end{array} \right. \\ + \frac{1}{T^3} \left\{ \begin{array}{l} [+ 24367283,9 + 121139529, \log x \\ \quad + 58473491,4 (1-x) - 101668292,2 (1-x)^2 \\ \quad + 327823966,3 (1-x)^3 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

og analogt for Partialtrykket af Vand:

$$\log p'_b = + \left\{ \begin{array}{l} 6,8188960 + 1,6856241 \log (1-x) + 0,72558359 x \\ \quad - 11,1608101 x^2 + 9,9853790 x^3 \\ + \frac{1}{T} \left\{ \begin{array}{l} -505,45453 - 1082,0601 \log (1-x) - 1086,09285 x \\ \quad + 11241,5860 x^2 - 10248,850 x^3 \end{array} \right. \\ + \frac{1}{T^2} \left\{ \begin{array}{l} -464064,23 + 238308,365 \log (1-x) \\ \quad + 416029,957 x - 3563904,63 x^2 + 3149845,83 x^3 \end{array} \right. \\ + \frac{1}{T^3} \left\{ \begin{array}{l} [+ 39052113,3 - 13501532,5 \log (1-x) \\ \quad - 58473491,4 x + 390067657,4 x^2 \\ \quad - 327823966,3 x^3 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

¹ Wied. Ann., 14. 34 (1881).

² α -Konstanternes Værdier kunde desværre ikke direkte bestemmes efter de mindste Kvadraters Methode og kunne vist noget forbedres endnu, men da man kun har en meget ubekvem Fremgangsmaade til at udføre det, syntes vi, det var det bedste at vente, til der foreligger direkte

For isotherme Forhold reduceres disse Formler til Ligninger af Formen (6) resp. i numereret Tilstand af Formen (5), altsaa fuldkommen overensstemmende med de Margules'ske Løsningsfunktioner. For konstant sammensatte Blandinger faar man naturligvis Ligninger af Formen (2).

Vi ville nu undersøge, i hvilken Grad disse Formler er i Stand til at gengive de Konowalow'ske Damptryksmaalinger. Konowalow har for fire forskellige Blandinger maalt Summen af Partialtrykkene eller Totaltensionen som Funktion af Temperaturen. Da Temperaturerne strækker sig til ca. 80° Celsius, medens Formlerne kun er støttet paa Blandingsvarme fra 0°—40°, saa finder en betydelig Extrapolation Sted ved Brugen af vor Formel, hvad der, naar Iagttagelse og Beregning sammenlignes, ikke bør lades ude af Betragtning.

I det følgende er nu de beregnede og de iagttagne Værdier sammenstillede i Tabelform. (Se Tabel 5 næste Side).

Sammenligner vi Iagttagelse og Beregning, saa ser vi, at der sikkert er systematiske Afvigelser imellem dem. For $x = 0,7009$ er Middeltallet af de beregnede Værdier 3,8 % for lavt, for $x = 0,4554$ er der omtrent Ligevægt mellem positive og negative Afvigelser, dog viser der sig en udpræget Gang paa en saadan Maade, at de beregnede Værdier bliver for lave ved lavere, for høje ved højere Temperaturer. For $x = 0,2845$ er Afvigelserne i Gennemsnit 1,8 % for høje, for $x = 0,1624$ i Gennemsnit 2,7 % for høje. Gør man sig imidlertid klart, at Damptryk indtil 80° er extrapolerede af Varmetoningering maalt mellem 0° og 40°, og at endvidere Damptrykkformlen for vandfri Æthylalkohol i det Temperaturinterval, der er Tale om, endnu kan give Fejl indtil 1,5 %, og husker man, at det drejer sig om et første Forsøg paa at beregne Partialtryk for homogene Blandinger af Varmetoningering, saa kan man egentlig være ganske tilfreds.

Maalinger af Partialtryk. Saadanne Maalinger udføres for Tiden af en tidligere Medarbejder af den ene af os.

Tabel 5.

$T - 273$ Celsius- Tem- peratur	Alkohol-Vand- Partialtryk		$p'_a + p'_b$ ber.	$p'_a + p'_b$ iagtt.	ΔP Differens iagtt.— ber.	ΔP P
	p'_a ber.	p'_b ber.				
$x = 0,7009$						
17,4	30,6	7,4	38,0	35,9	- 2,1	-0,058
40,7	109,2	29,1	138,3	133,3	- 5,0	-0,038
60,45	280,1	77,5	357,6	346,4	-11,2	-0,032
70,2	428,8	119,3	548,1	532,5	-15,6	-0,029
79,65	633,6	176,4	810,0	782,9	-27,1	-0,035
79,95	641,3	178,1	819,4	789,5	-29,9	-0,038
$x = 0,4554$						
18,1	24,5	11,0	35,5	34,2	- 1,3	-0,038
40,45	82,2	41,2	123,4	123,0	- 0,4	-0,003
60,65	214,3	113,2	327,5	327,8	+ 0,3	+0,001
70,35	326,0	174,8	500,8	509,7	+ 8,9	+0,017
80,5	493,0	266,7	759,7	768,7	+ 9,0	+0,012
$x = 0,2845$						
15,3	17,1	10,3	27,4	27,4	0,0	0,000
15,5	17,3	10,4	27,7	27,7	0,0	0,000
40,6	68,4	46,4	114,8	117,5	+ 2,7	+0,023
60,05	171,7	123,5	295,2	301,4	+ 6,2	+0,021
59,65	168,7	121,2	289,9	295,7	+ 5,8	+0,020
70,3	266,8	196,1	462,9	473,4	+10,5	+0,022
70,15	265,2	192,9	458,1	470,7	+12,6	+0,027
80,5	402,3	300,8	703,1	720,0	+16,9	+0,023
80,55	403,1	301,4	704,5	720,9	+16,4	+0,023
$x = 0,1624$						
21,15	18,5	16,1	34,5	35,1	+ 0,6	+0,017
40,9	54,6	50,4	105,0	107,1	+ 2,1	+0,020
60,45	138,6	134,2	272,7	281,6	+ 8,9	+0,032
70,4	212,5	210,0	422,5	436,7	+14,2	+0,033
80,25	315,3	317,7	633,0	654,0	+21,0	+0,032

En theoretisk Betænkelighed, som imidlertid ikke kan give Anledning til Fejl af den paagældende Størrelse, ligger endnu i den Antagelse, at Molekularvægten af Vanddamp og Alkoholdamp maa anses for at være uafhængig af Partialtryk og Temperatur. Den ene af os har nylig kunnet paavise¹ ud fra Damptæthedsbestemmelser udførte af Kornatz², at Vanddamp for en Del bestaar af Dobbeltmolekuler og følger Lovene for Dissociation. For Alkoholdamps Vedkommende er intet nøjere bekendt om Afvigelser i Damptrykket fra den theoretiske Værdi; en mindre Anomalie i samme Retning som ved Vand synes os overordenlig sandsynlig.

Hovedaarsagerne til Afvigelserne ligger efter vor Mening i de for saa stærkt associerede Substanser utilstrækkelige Løsninger af den Duhem-Margules'ske Ligning, hvad der senere i Tilslutning til Zadwidzki's Arbejde yderligere vil blive begrundet.

Hvad de inhomogene Blandinger angaar, saa former Beregningen af Partialtrykkene sig her betydelig simplere og derfor mere sikkert, i Særdeleshed fordi de to Komponenters Partialdamptryk indenfor Omraadet for Inhomogeniteten er konstante³, d. v. s. uafhængige af x , og fordi Isothermen for Blandingsvarmerne i dette Omraade forløber nøjagtig retlinet, og altsaa Funktionen $Q(x)$ let og nøjagtig kan bestemmes.

Med Hensyn til Gangen af Regningen maa vi henvise til det Arbejde⁴, hvor den ene af os har beregnet Partialtrykkene for de to Komponenter gaaende ud fra de Varmetoningeringer, som Miss B. May Clark, foranlediget af ham, har maalt i det inhomogene System Isobutylalkohol-Vand.

For at kunne sammenligne de Resultater, der er opnaaede i dette simplere Tilfælde, med dem, som vi har opnaaet i det mere sammensatte, anfører vi her de det paagældende Sted beregnede Værdier for Partialtrykkene.

¹ Zeitschrift f. Elektrochemie, B. 14, S. 269 (1908).

² Inaugural-Dissertation, Königsberg 1908.

³ Se Grænsebetingelserne for den Duhem-Margules'ske Ligning.

⁴ Physik. Zeitschr., B. 8, S. 951 (1907).

Tabel 6. Partialtryk i det inhomogene System Isobutylalkohol-Vand.

$T =$ $t + 273$	Alkohol-Vand- Partialtryk		Totale Damptryk		Δ Differens iagtt. — ber.	$\frac{\Delta}{p'_a + p'_b}$
	p'_a ber.	p'_b ber.	$p'_a + p'_b$ ber.	$p'_a + p'_b$ iagtt. (Kono- walow)		
285,1	3,62	10,44	14,06	14,3	+0,24	+0,017
314,65	24,37	59,00	83,37	82,2	-1,17	-0,014
319,8	32,56	76,82	109,38	107,9	-1,48	-0,014
332,9	64,76	144,47	209,23	207,6	-1,63	-0,008
344,4	112,26	241,39	353,65	355,6	+1,95	+0,005
344,5	112,77	242,43	355,20	356,2	+1,00	+0,003
353,85	170,46	359,14	529,60	530,8	+1,20	+0,002
354,6	175,98	370,33	546,31	550,0	+3,69	+0,007
354,2	173,02	364,32	537,34	537,4	+0,06	+0,000
361,75	236,43	493,29	729,72	728,3	-1,42	-0,002
361,55	234,54	489,41	723,95	722,4	-1,55	-0,002
362,1	239,78	500,14	739,92	738,6	-1,32	-0,002

Her overskrider Differenserne mellem Iagttagelse og Beregning kun ved de laveste Tryk 1 % af Totalspændingen og er ellers kun et Par Tusindedele. En saadan Nøjagtighed, der ikke er kendelig mindre end ved de bedste Damptrykformler for rene Substanser, var naturligvis ikke at vente ved det langt mere komplicerede Problem, som vi her indgaaende behandler.

I det foregaaende er nu flere Gange henvist til, at der ogsaa ved de Margules'ske Løsninger af Ligningen (4) bliver systematiske Afvigelser tilbage mellem Regning og Iagttagelse, naar det drejer sig om Blandinger af anomale f. Ex. i flydende Tilstand stærkt associerede Stoffer. Som Bevis for dette kunde følgende Overvejelser tjene.

Partialspændingerne for en Vædskeblending kan i Almindelighed kun maales dynamisk; statisk Maaling lykkes kun i de sjældneste Tilfælde, hvor man raader over en passende halvgennemtrængelig Skillevæg, bagved hvilken den ene af Partial-

spændingerne indstiller sig¹. Derimod kan Summen af Partialtrykkene i alle Tilfælde maales statisk, (ev. idet man anvender det Johnson'ske Kunstgreb²). Det er derfor indlysende, at for et binært System er $p'_a + p'_b$ relativ let bestemt ved given Temperatur som en Funktion af x . At maale Partialtrykkurverne kan derimod i mange Tilfælde være næsten umuligt ogsaa dynamisk paa Grund af kemiske eller fysiske Vanskeligheder, der især kan blive meget fremtrædende ved Stoffer, hvis kemiske Konstruktion er hinanden meget lig.

En Fremgangsmaade, der i saadanne Tilfælde tjener til at finde Partialtrykkene af Totalspændingen, vil derfor være til nogen Nytte.

Den ene af os har for nogen Tid siden andetsteds³ angivet en grafisk-regnerisk Tilnærmelsesmethode, ifølge hvilken man ved Hjælp af den Duhem-Margules'ske Differentialligning kan dele givne iagttagne Værdier for Totaldamptrykket $p'_a + p'_b = f(x)$ i de enkelte Tryk p'_a og p'_b ⁴. Metoden blev prøvet paa de af Zawidzki's Iagttagelsesrækker, der var saa kompliceret formede som muligt, med det tilfredsstillende Resultat, at den grafiske Methode føjede sig nøjere efter Iagt-

¹ Se f. Ex. den elegante Maade paa hvilken H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie B. **56**, S. 513 (1906), har maalt Brint-Dissociationsspændingen af Vanddamp indtil næsten 2000°, idet Iridium blev brugt som semipermeabel Substans.

² Zeitschr. f. physik. Chemie, B. **61**, S. 457 (1908).

³ Physik. Zeitschr. B. **8**, S. 353 (1907).

⁴ Metoden beror paa, at man af den Duhem-Margules'ske Differentialligning skrevet under Formen

$$\frac{p'_a}{p'_b} = - \frac{x \frac{\partial p'_a}{\partial x}}{1 - x \frac{\partial p'_b}{\partial x}}$$

beregner de to Sider af en første grafisk Tilnærmelse og nu faar forbedrede Værdier for $\frac{p'_a}{p'_b}$ ved at tage Middeltallet af de to beregnede i Regelen ikke ligestore Værdier. Derpaa tegnes nye Kurver for p'_a og p'_b , p og $\frac{dp}{dx}$ tages igen, begge Sider af Ligningen dannes, man tager igen Middeltallet og faar saaledes den næste Tilnærmelse. Se forøvrigt l. c.

tagelserne end de sluttede Interpolationsformler, som Zawidzki havde opstillet til sine egne Iagttagelser med de Margules'ske Løsningsformler som Grundlag.

Det samme har nu Herr Arthur Marshall konstateret, der omtrent samtidig havde angivet¹ en meget lignende grafisk Methode til at dele Totaltensionen i Partialtensionerne. Han prøvede sin Methode paa et af de Exempler, som E. Bose ogsaa har beregnet, og kom ligeledes til den Slutning, at den grafiske Methode var bedre end de Zawidzki'ske Formler. I dette Til-

Tabel 7. Eddikesyre—Pyridin.

Eddikesyrepartialtryk.

Δ Zawidzki	Beregnet Zawidzki	Iagttaget Zawidzki	Beregnet Bose	Δ Bose
+ 3,3	7,6	4,3	5,1	+ 0,8
+ 5,3	13,9	8,6	8,5	— 0,1
+ 4,2	20,3	16,1	14,2	— 1,9
+ 2,3	25,0	22,7	20,2	— 2,5
+ 0,9	33,9	33,0	30,4	— 2,6
+ 1,1	48,1	47,0	47,3	+ 0,3
+ 0,8	58,2	57,4	48,3	+ 0,9
+ 0,4	60,4	60,0	60,3	+ 0,3
— 1,1	89,5	90,6	89,0	— 1,6
— 0,9	122,1	123,0	121,5	— 1,5
— 1,7	148,7	150,4	150,2	— 0,2
— 3,2	164,6	167,8	167,4	— 0,4
— 2,9	182,4	185,3	188,1	+ 0,8
— 2,7	193,2	195,9	196,8	+ 0,9
Middelfejlen $E_Z = 2,6$ mm. = 3,1 % af Middeldamptrykket			Middelfejlen $E_B = 1,3$ mm. = 1,6 % af Middeldamptrykket	

¹ Trans. of the Chem. Soc. B. 89, S. 1350 (1906). Prioriteten tilkommer, da Methoderne næsten ere identiske, udentvilt Herr Marshall, dog maa der henvises til, at dette kun gælder for Delingen af $p'_a + p'_b$; den yderligere Udvikling af Methoden til af den ene Partialtension at finde den anden findes ikke hos Marshall.

fælde er altsaa af to af hinanden uafhængige Beregnere de samme Slutninger bleven dragne, saa at det her turde være iøjnefaldende demonstreret, at de Margules'ske Løsningsformler ikke tilstrækkelig slaar til.

I det følgende er i nogle Tabeller Sammenligningen mellem nogle af Zawidzki undersøgte Blandinger af anomale Substanser sammenstillet.

Tabel 8. Eddikesyre—Pyridin.
Pyridinpartialtryk.

Δ Zawidzki	Beregnet Zawidzki	Iagttaget Zawidzki	Beregnet Bose	Δ Bose
-13,0	136,3	149,3	144,8	- 4,5
- 9,7	105,2	114,9	143,5	- 1,5
- 3,0	85,0	88,0	88,9	+ 0,9
+ 2,1	73,9	71,8	73,6	+ 1,8
+ 4,7	58,1	53,4	55,0	+ 1,7
+ 3,6	41,2	37,6	38,0	+ 0,4
+ 3,2	32,8	29,6	30,8	+ 1,2
+ 2,3	31,2	28,9	29,2	+ 0,3
+ 3,2	16,6	13,4	15,7	+ 2,3
+ 2,7	7,9	5,2	7,9	+ 2,7
+ 1,1	3,9	2,8	4,1	+ 1,3
+ 0,5	2,3	1,8	2,3	+ 0,5
+ 0,16	1,06	0,9	1,2	+ 0,3
- 0,3	0,5	0,8	0,9	+ 0,1
Middelfejlen $E_Z = 5,0$ mm. = 11,7 % af Middeldamptrykket			Middelfejlen $E_B = 1,8$ mm. = 4,2 % af Middeldamptrykket	

Først ville vi undersøge Systemet Eddikesyre—Pyridin. Midterkolonnen i Tabel 7 giver de af Zawidzki iagttagne Partialtryk for Eddikesyre, ved Siden deraf staar tilvenstre de af Zawidzki efter Formel beregnede, tilhøjre de ved grafisk Deling vundne Værdier. Ved den grafiske Deling er Mittel-

fejlen for Eddikesyre's Partialtryk (Tabel 7) kun halvt saa stor som ved Regning og er i første Tilfælde vel næppe meget større end Forsøgsfejlene, medens der i det sidste Tilfælde

Tabel 9. Svovlkulstof—Acetone.

Svovlkulstofpartialtryk.

Δ Zawidzki	Beregnet Zawidzki	Iagttaget Zawidzki	Beregnet Bose	Δ Bose	Beregnet Marshall	Δ Marshall
+ 2,2	112,9	110,7	113,1	+ 2,4	115	+ 4,3
+ 2,0	123,4	121,4	123,6	+ 2,2	125	+ 3,6
+ 5,6	204,7	199,1	199,7	+ 0,6	201	+ 1,9
+10,1	268,5	258,4	257,3	- 1,1	259	+ 0,6
+ 7,1	285,0	277,9	271,3	- 6,6	273	- 4,9
+14,1	340,7	326,0	327,3	+ 1,3	326	0,0
+14,3	374,1	359,8	366,4	+ 6,6	360	+ 0,2
+12,0	392,8	380,8	388,4	+ 7,6	381	+ 0,2
+10,0	402,3	392,3	392,4	+ 0,1	395	+ 2,7
+ 6,7	410,3	403,6	408,4	+ 4,8	406	+ 2,4
+ 0,3	420,1	419,8	421,9	+ 2,1	421	+ 1,2
- 3,0	424,6	427,6	428,4	+ 0,8	429	+ 1,4
- 7,5	430,1	437,6	436,9	- 0,7	439	+ 1,4
-11,5	435,7	447,2	443,4	- 3,8	444	- 3,2
-11,7	453,2	464,9	466,5	+ 1,6	460	- 4,9
-11,3	479,0	490,3	490,0	- 0,3	481	- 9,3
- 7,1	484,9	492,0	494,5	+ 2,5	484	- 8,0
- 5,3	493,2	498,5	500,0	+ 1,5	493	- 5,5
- 4,3	497,7	502,0	503,0	+ 1,0	499	- 3,0
Middelfejlen $E_Z = 9,0$ mm. = 1,3 % af Middeldamptrykket			Middelfejlen $E_B = 3,4$ mm. = 0,5 % af Middeldamptrykket		Middelfejlen $E_M = 4,1$ mm. = 0,6 % af Middeldamptrykket	

er en udpræget Gang i Differenserne. Den grafiske Methode lader vel for en Del den samme Gang erkende, men Middelfejlen gaar tilbage til 4,2 % , d. v. s. omtrent til en Tredjedel.

Paa lignende Maade stiller Sagen sig ved Systemet Svovlkulstof—Acetone, det Exempel for hvilket Herr Marshall ogsaa

har udført den grafiske Deling. I begge Tilfælde stemmer den grafiske Deling af $p'_a + p'_b$ bedre med de enkelte Værdier end med de Zawidzki'ske Formler, som Tabel 9 og 10 viser. Herr

Tabel 10. Svovlkulstof—Acetone.
Acetone—Partialtryk.

Δ Zawidzki	Beregnet Zawidzki	Iagttaget Zawidzki	Beregnet Bose	Δ Bose	Beregnet Marshall	Δ Marshall
— 7,6	323,4	331,0	328,8	— 2,2	326	— 5,0
— 6,7	321,5	328,2	325,8	— 2,4	324	— 4,2
— 6,1	304,8	310,9	310,3	— 0,6	309	— 1,9
— 5,4	290,0	295,4	294,8	— 0,6	295	— 0,4
— 0,9	286,1	287,0	290,8	+ 3,8	292	+ 5,0
— 4,2	270,5	274,7	272,8	— 1,9	274	— 0,7
— 4,0	259,0	263,0	258,8	— 4,2	262	— 1,0
— 2,2	251,5	253,7	248,2	— 5,5	253	— 0,7
— 2,0	246,9	248,9	243,2	— 5,7	246	— 2,9
+ 0,1	242,5	242,4	238,7	— 3,7	240	— 2,4
+ 3,7	236,1	232,4	231,7	— 0,7	230	— 2,4
+ 6,6	232,7	226,1	225,7	— 0,4	224	— 2,1
+ 9,9	227,2	217,3	219,7	+ 2,4	216	— 1,3
+13,1	220,5	207,4	210,7	+ 3,3	211	+ 3,6
+11,0	191,2	180,2	177,2	— 3,0	185	+ 4,8
+ 3,6	125,4	121,8	122,1	+ 0,3	131	+ 9,2
+ 0,1	106,5	106,4	106,6	+ 0,2	115	+ 8,6
— 1,5	78,1	79,6	78,6	— 1,0	85	+ 5,4
— 1,3	60,7	62,0	62,6	+ 0,6	65	+ 3,0
Middelfejlen $E_Z = 6,1$ mm. = 2,7 % af Middeldamptrykket			Middelfejlen $E_B = 2,8$ mm. = 1,2 % af Middeldamptrykket		Middelfejlen $E_M = 4,3$ mm. = 1,8 % af Middeldamptrykket	

Marshall's Deling har i de midterste Dele af Kurverne givet bedre Værdier for Partialtrykkene end Bose's Deling. Ved Enderne derimod har Boses grafiske Regning givet de bedre Værdier. Middelfejlen er ved Bose's Deling noget mindre end ved Marshall's. Men i begge Tilfælde afsvækkes ved den gra-

fiske Deling i høj Grad den typiske Gang, der kommer for Dagen imellem de iagttagne Partialtryk og Zawidzki's Formler. Dette taler tydelig for, at den Duhem-Margules'ske Differential-ligning gælder med større Nøjagtighed end de af Margules angivne Løsningsfunktioner. Det er nøjagtig det samme Resultat, som man drager af de systematiske Afvigelser ved Isothermerne for Blandingsvarmen.

Det var følgerlig ønskeligt, om man fandt yderligere Løsningsfunktioner af Differentialligningen

$$\frac{\partial \ln p'_a}{\partial \ln x} = \frac{\partial \ln p'_b}{\partial \ln (1-x)}.$$

Den nærmestliggende Udvej, at tilføje yderligere Potenser af $1-x$ resp. x i Exponenten for e i Funktionerne (5a) og (5b), har det samme utilfredsstillende ved sig som alle Interpolationsformler, der indeholder afbrudte Potensrækker, det nemlig, at de vel passer bedre og bedre, naar man føjer nye Led til, men dog langt fra i det Forhold, som man ønsker¹. Her maatte en systematisk Søgen efter yderligere Løsningsfunktioner af den sidst anførte Ligning sikkert være betydelig heldigere, især naar man indeholder de ovenfor omtalte Betingelser.

Ved Siden af dette mere matematiske Ønske vilde det ogsaa være heldigt, om man ved Afledningen af Formlen (1) kunde tage almindeligt Hensyn til Substanser, hvis Damp ikke nøjagtig følger Boyle-Mariotte's Lov, fordi der f. Ex. optræder Association (Dobbel-Molekuler) eller Dissociation. Desværre bliver de nøjagtige Formler derved ret uhandelige for Regningen, og derfor skal der foreløbig ikke gaaes ind paa dette Punkt.

Til Slut maa det endnu være os tilladt at henvise til, at en tilstrækkelig nøjagtig sluttet Ligning for Blandingsvarmen som

¹ Desuden vilde det principielle Punkt, hvori Ligning (19) viser sig at være tilstrækkelig, blive bestaaende, fordi Leddene med $x \log x$ og $(1-x) \log (1-x)$ alligevel vilde optræde i Ligningen for Blandingsvarmen.

Funktion af Blandingsforholdet og Temperaturen f. Ex. svarende til (18) uidentvill sætter en i Stand til at skrive ogsaa den til et Grammolekul henførte Varmetoning (integrale Fortyndingsvarme af en Vædske) af den ene eller den anden Komponent og ved Differentiation af denne i Forhold til Molekultallene, altsaa i Forholdet $\frac{1-x}{x}$ eller $\frac{x}{1-x}$, ogsaa den Kirchhoff'ske eller differentiale Fortyndingsvarme som Funktion af Temperatur og Blandingsforhold. Dog er vor Formel af de anførte Grunde ikke brugelig i umiddelbar Nærhed af $x = 0$ og $x = 1$. Ligeledes tillader Differentiationen af (12) efter T at angive, hvormeget Blandingens Varmefylde afviger fra, hvad Blandingsegelen angiver. Da det ydre Arbejde ved Blandingen praktisk set stedse er forsvindende lille i Forhold til Varmetoningen, har man efter Thermodynamikens første Hovedsætning:

$$c_{ab} - [x c_a + (1-x) c_b] = \frac{\partial Q(x, 1-x, T)}{\partial T}.$$

Da vore Maalinger allerede andetsteds¹ indgaaende er prøvede med Hensyn til, om denne thermodynamiske Konsekvens er opfyldt, ville vi her ikke gaa ind paa en Anvendelse af Talexemplet (20) i denne Retning.

¹ Göttinger Nachrichten Math.-phys. Kl. 1906, S. 335.