

Über  
die innere Energie gelöster Stoffe

von

**A. Schükarew**

---

Mit 1 Figur im Text

---



Sonderabdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie“ LXII. 5.  
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1908.

# Über die innere Energie gelöster Stoffe.

Von

**A. Schükarew.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Erste Mitteilung.)

Es ist bekannt, dass manche flüssigen Phasenpaare eine bestimmte Temperatur haben, bei welcher der Unterschied zwischen ihnen verschwindet, und die beiden Phasen sich miteinander unbegrenzt vermischen können. Diese Temperatur heisst die kritische Lösungstemperatur für die Komponenten der Phasen, und sie zeigt die Ähnlichkeit mit der gewöhnlichen kritischen Temperatur des gasförmig-flüssigen Systems.

Es schien mir von Interesse, im Anschluss an meine frühern Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Änderung der Energie dieser Systeme in der Nähe ihrer kritischen Temperatur, die Untersuchung auch auf flüssige Phasenpaare auszudehnen. Einige der dazu notwendigen kalorimetrischen Messungen wurden freundlichst von Fräulein Anna Masowa ausgeführt. Anfangs wurde das Phasenpaar Phenol—Wasser genommen, dessen kritische Lösungstemperatur bei  $68.4^{\circ}$  liegt<sup>2)</sup>. Käufliches Phenol wurde mehrfach destilliert und der konstant siedende Teil für die Arbeit verwendet. Die abgewogenen Mengen von Wasser und Phenol wurden in Glaskapseln eingeschmolzen und diese im Apparate von Prof. Luginin<sup>3)</sup> bei konstanter Temperatur stundenlang erhitzt und dann in ein Kalorimeter von 150 ccm Wasserinhalt eingeworfen. Die direkt gemessene Wärme wurde auf die Gewichtseinheit des flüssigen Gemisches berechnet, und diese Grössen sind in den Tabellen mit *C* bezeichnet. Die gewonnenen Zahlen wurden im Laufe der Untersuchung mehrfach durch die Bestimmungen mit verschiedenen Phenolpräparaten kontrolliert.

Die weitere rechnerische Verwendung der *C*-Grössen war die fol-

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 548 (1903), **55**, 99 (1906).

<sup>2)</sup> Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 452 (1898).

<sup>3)</sup> Journ. de Phys. [3] **10**, 5 (1901). Der Apparat von Prof. Luginin war für diese Untersuchung etwas modifiziert, so dass die Erhitzungszeit abgekürzt werden kann.

gende. Ich berechnete den Inhalt der Kapseln auf 18 g Wasser und fand:

$$Q = C(18 + m)(T - 20),$$

wo  $m$  die Phenolmenge bezeichnet, welche mit 18 g  $H_2O$  vermischt ist;  $T$  ist die Erhitzungstemperatur, und  $20^\circ$  ist die Temperatur des Kalorimeters.

Die  $Q$ -Grösse stellt die Trennungswärme der beiden Phasen samt ihrer Abkühlungswärmen von  $T$  bis  $20^\circ$  dar. Da aber bei  $20^\circ$  keine vollkommene Trennung in reines Wasser und Phenol eintritt, so muss man zu  $Q$  noch die Zusatzwärme  $q$  hinzufügen, welche die Trennungswärme dieser beiden Phasen bei  $20^\circ$  in reines Phenol und Wasser darstellt. Diese letzte Grösse mit dem umgekehrten Vorzeichen stellt die Mischungswärme der betreffenden Menge reinen Phenols mit Wasser dar. Ich habe sie apart bestimmt, indem ich einerseits das (bei  $46^\circ$ ) flüssige Phenol in die betreffende Menge Wasser einfliessen liess, anderseits die Abkühlungs- und Erstarrungswärme des Phenols von  $46$  bis  $20^\circ$  bestimmte. Ich ging von flüssigem Phenol aus, da der Lösungsprozess des kristallisierten Phenols zuviel Zeit braucht und dadurch kalorimetrisch schwer messbar ist. Diese Messungen waren mit dem Kalorimeter von 700 ccm Wasserinhalt ausgeführt, in dessen Mitte ein Platingefäss von 60 ccm sich befand. Dieses Gefäss enthielt die abgewogene Menge des Wassers, in welches aus einem Tropftrichter die abgewogene Menge des reinen, frisch und direkt in diesen Trichter destillierten Phenols eingegossen wurde. Der Trichter war mit einem Thermometer versehen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind die folgenden:

1. Die Kristallisations- und Abkühlungswärme des reinen Phenols von  $46$  bis  $20^\circ$  für 1 g Phenol ist gleich:

39.58

39.67

39.21

---

Mittel 39.50

2. Die Mischungswärme des flüssigen Phenols (bei  $46^\circ$ ) mit verschiedenen Mengen Wassers auf 1 g Phenol bezogen:

Phenol : Wasser	Wärme
2.3	8.59
2.4	8.64
1.5	8.72
1.0	8.50
0.5	8.28
0.3	8.47