

eine harmonische Düngung nicht ungünstig beeinflusst. Die gleichen Feststellungen machten wir in den letzten 2 Jahren bei ausgedehnten Konservierungsversuchen mit verschieden gedüngten Tomaten.

Wir haben uns schließlich noch mit der für den Menschen besonders wichtigen Frage zu beschäftigen: „Ist die Zunahme mancher Krankheiten wirklich auf die heute geübte Düngung unserer Kulturpflanzen zurückzuführen?“

Die erste Antwort auf diese Frage soll nicht der Agrikulturchemiker geben, sondern der bekannte Dresdener Ernährungsreformer *Ragnar Berg*<sup>4)</sup>. Nach ihm liegt bisher in keiner Weise ein Beweis dafür vor, daß „durch die Anwendung von Kunstdünger die Beschaffenheit der landwirtschaftlichen Erzeugnisse verschlechtert, und daß dadurch die Volksgesundheit geschädigt werde.“ Ähnlich lautende Urteile aus dem Munde bekannter Ärzte könnten noch in großer Zahl angeführt werden.

Was nun die Zunahme der Krebserkrankungen angeht, so sei auf das sachverständige Urteil des Generalsekretärs des Reichsausschusses für Krebsbekämpfung, *F. Grüneisen*<sup>5)</sup>, verwiesen, der in einem der letzten Jahrbücher des Ausschusses für Krebsbekämpfung zu folgender Feststellung kam: „In der Tagespresse spielt die Zunahme der Krebssterblichkeit eine große Rolle. Das tatsächliche Anwachsen der absoluten Zahlen der Todesfälle an Krebs hat eine gewisse Beunruhigung hervorgerufen, die wahrscheinlich noch wachsen wird, wenn in den kommenden Jahren die vorauszusiehende weitere Zunahme eintritt. Der ursächliche Zusammenhang dieses Anwachsens der ab-

soluten Zahlen mit der fortschreitenden Veränderung im Altersaufbau der Bevölkerung, dem Anwachsen der Altersgruppen in den höheren Lebensjahrzehnten und der Abnahme der Gruppen im ersten und zweiten Lebensjahrzehnt steht außer Zweifel und wird um so deutlicher, je sorgfältiger die statistischen Erhebungen durchgeprüft sind.“

Verfolgen wir die Statistik etwas näher, so werden wir finden, daß das Leben der zivilisierten Menschheit — trotz Anwendung der sog. künstlichen Düngemittel — in den letzten 50 Jahren nicht kürzer, sondern wesentlich länger geworden ist. Die mittlere Lebenserwartung eines neugeborenen Kindes betrug in der Zeit von 1871—1880 nur 36 Jahre, in der Zeit von 1924—1926 aber 56 Jahre. Aber auch bei den älteren Menschen ist in dieser Zeit eine beträchtliche Zunahme der Lebenserwartung eingetreten, beim Dreißigjährigen von 7, beim Fünfzigjährigen von 4 und beim Siebzigjährigen von 1,5 Jahren.

Unsere bisherigen Ausführungen haben somit gezeigt, daß die Güte landwirtschaftlicher und gärtnerischer Erzeugnisse bei sachgemäßer Anwendung der heutigen Düngemittel nicht ungünstig beeinflusst wird. Auch läßt das Verhalten der Kleinversuchstiere in den erwähnten Ernährungsversuchen darauf schließen, daß keine störenden Einflüsse auf die Gesundheit von Mensch und Tier zu erwarten sind<sup>6)</sup>. Da jedoch diese Frage für die Volksgesundheit von der größten Wichtigkeit ist, wurden nunmehr vom Forschungsdienst des Reichsnährstandes in Zusammenarbeit mit den Gesundheitsbehörden ausgedehnte Versuche eingeleitet, bei denen der Mensch selbst die abschließende Antwort auf diese Fragen geben soll. [A. 64.]

<sup>4)</sup> *R. Berg*, „Ernährungskrankheiten und biologisch dynamische Düngung“, Mitt. d. D. L. G. **46**, 1058 [1931].

<sup>5)</sup> *F. Grüneisen*: Krebsbekämpfung. Leipzig 1931.

<sup>6)</sup> *A. Scheunert*, „Über die Wirkung fortgesetzter Verfütterung von Nahrungsmitteln, die mit und ohne künstlichen Dünger gezogen sind“, Biochem. Z. **274**, 516 [1934]; diese Ztschr. **48**, 42 [1935].

## Das verschiedenartige Verhalten zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, dargestellt durch zwei Drahtmodelle.

Von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. ERNST JÄNECKE, Heidelberg.

(Eingeg. 31. März 1936.)

Bei zwei Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, ist es keineswegs ohne weiteres klar, wie ihr Verhalten bei Änderung von Druck und Temperatur ist. Meistens wird wohl angenommen, daß die beiden Flüssigkeiten, wenn sie erwärmt werden, schließlich einmal zu einer Flüssigkeit zusammenfließen, und doch verhält sich gerade eines der bekanntesten Gemische, Äther-Wasser, anders. Das Verhalten sich beschränkt mischender Stoffe ist weitgehend bekannt, und etwas grundsätzlich wirklich Neues kann kaum noch hinzugefügt werden. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung hat z. B. *Büchner* 1918 in dem von *Roozeboom* begonnenen Werk über Phasenlehre gegeben. Im folgenden sollen die beiden wichtigsten Fälle an Hand zweier räumlicher Modelle kurz erörtert werden. Es lassen sich dann auch andere Systeme, die in dieser oder jener Beziehung von den erörterten abweichen, leicht verstehen.

Das Verständnis der Gleichgewichte bei Veränderung mit Druck und Temperatur läßt sich am leichtesten mit Hilfe räumlicher Modelle gewinnen. Bei der Bedeutung, welche die Erscheinung der Entmischung für die verschiedensten Zweige der Chemie hat, besonders für den Metallurgen und Organiker, sollten jedem Chemiker ihre Eigentümlichkeiten geläufig sein. Das Verhalten ist in den beiden in den Abbildungen wiedergegebenen Modellen, die auch die Erstarrungserscheinungen berücksichtigen, dargestellt. Werden zwei reine flüssige Stoffe, die sich beschränkt mischen, zusammengeschüttelt oder auf andere

Weise in ein Gleichgewicht miteinander gebracht, so bilden sich zwei Flüssigkeiten, deren jede beide reinen Stoffe in bestimmtem Verhältnis enthält. Im Gleichgewicht mit ihnen entsteht außerdem ein Dampf, der ebenfalls ein Gemisch ist. Die Modelle geben nun zwei Fälle wieder, die sich aus der Verschiedenheit der Zusammensetzung des Dampfes in Beziehung zu den Flüssigkeiten ergeben. In einem Falle hat der Dampf eine Zusammensetzung, die zwischen, im anderen eine, die außerhalb der der beiden Flüssigkeiten liegt. Auch bei Metallmischungen, die Entmischung zeigen, entsteht bei entsprechend hoher Temperatur ein Dampf, wenn er auch für gewöhnlich ohne praktische Bedeutung ist.

In den meisten Fällen wird der Dampf, der über der Flüssigkeit liegt und mit beiden im Gleichgewicht ist, mehr von der leichter verdampfenden Komponente enthalten als die Flüssigkeiten. Es ergibt sich für die verschiedenen Temperaturen und Drucke alsdann ein Verhalten, wie es das erste Modell und die beiden zugehörigen Abbildungen (Abb. 1—3) wiedergeben. In ihnen ist der Druck nach oben dargestellt und die Temperatur nach rechts. Das Mischungsverhältnis eines Gemisches aus den Stoffen A und B wird durch den Abstand des entsprechenden Punktes von der vorderen und hinteren Fläche angegeben. Die hintere Fläche bezieht sich auf den reinen Stoff A, die vordere auf B. In Abb. 2 sind die wesentlichsten durch das Modell gegebenen Gleichgewichte hervorgehoben, Abb. 3

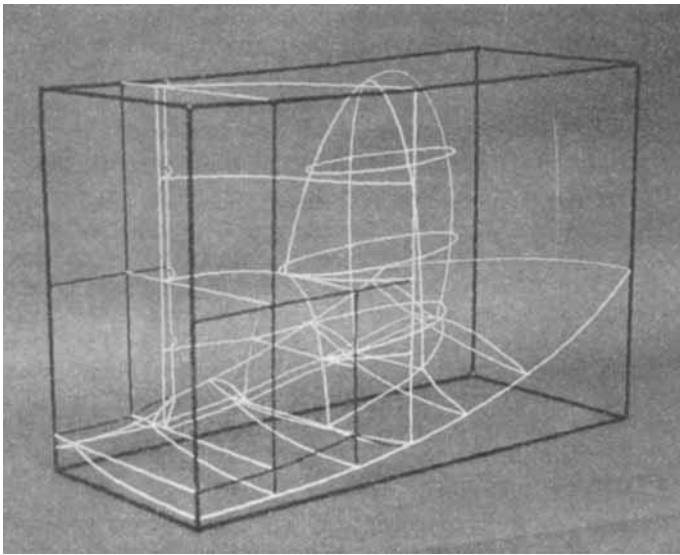


Abb. 1. Modell I.

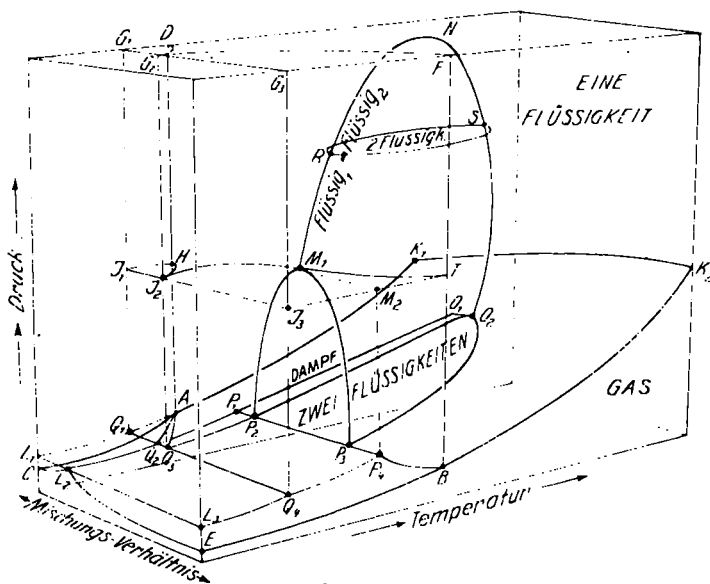


Abb. 2. P-T-X-Darstellung.

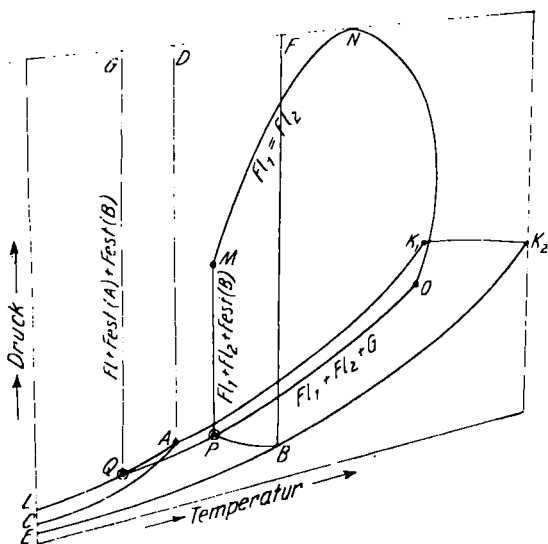


Abb. 3. P-T-Darstellung.

gibt die Projektion auf eine Seitenfläche, umfaßt also die wichtigen Gleichgewichte Druck—Temperatur, ohne unmittelbar etwas über die Mischungsverhältnisse der Gemische, die an den Gleichgewichten beteiligt sind, auszusagen. Es ist zweckmäßig, dieses P-T-Diagramm zuerst zu erörtern.

In Abb. 3 ist die an sich rechtwinklige Darstellung in der durch die perspektivische Darstellung des Modells gegebenen schiefwinkligen Art wiedergegeben. In dem P-T-Diagramm beziehen sich die Kurven AC, AD, AK<sub>1</sub> auf den reinen Stoff A mit dem Tripelpunkt A und kritischen Punkt K<sub>1</sub> (Flüssig = Gasförmig). In gleicher Weise gelten die Kurven BE, BF, BK<sub>2</sub> für den Stoff B. Es gibt in dem System mit beiden Stoffen A und B folgende fünf Phasen: A<sub>fest</sub>, B<sub>fest</sub>, Flüssig<sub>1</sub>, Flüssig<sub>2</sub> und Gasförmig. Dieses führt zu zwei stabilen invarianten Gleichgewichten mit vier Phasen. Das erste ist das bekannte Gleichgewicht A<sub>fest</sub> + B<sub>fest</sub> + Flüssig + Gasförmig und ist durch Q dargestellt. Das zweite durch P dargestellte invariante Gleichgewicht Fest (B) + Flüssig<sub>1</sub> + Flüssig<sub>2</sub> + Gasförmig ist das wichtigere. Die von P und Q ausgehenden Kurven geben die vorkommenden monovarianten Gleichgewichte an und die Art, wie sie miteinander und den durch A und B angegebenen Dreiphasengleichgewichten verknüpft sind. An das durch P dargestellte Gleichgewicht der vier Phasen Flüssig<sub>1</sub> + Flüssig<sub>2</sub> + Fest (B) + Gasförmig schließen sich vier Dreiphasengleichgewichte mit je drei dieser Phasen. Die Kurven PQ und PB beziehen sich auf die Gleichgewichte Fest (B) + Gasförmig + Flüssig<sub>1</sub> und Fest (B) + Gasförmig + Flüssig<sub>2</sub>. Von besonderem Interesse sind die beiden anderen Gleichgewichte dreier Phasen, bei denen zwei Flüssigkeiten beteiligt sind. Sie werden durch die Kurven PM und PO dargestellt. Bei den Körpern A und B, die dieses Verhalten der Entmischung zeigen, haben beide Kurven PM und PO eine obere Grenze, bei der beide Flüssigkeiten identisch werden. Die Grenze M bezieht sich demnach auf das Gleichgewicht Fest (B) + Flüssig<sub>1</sub> = Flüssig<sub>2</sub> und die Grenze O auf Gasförmig + Flüssig<sub>1</sub> = Flüssig<sub>2</sub>. Diese beiden Punkte M und O sind durch eine Kurve M—N—O verknüpft, so daß das gesamte Gebiet, in welchem zwei Flüssigkeiten möglich sind, durch das Gebiet P—M—N—O eingefafßt wird. Die Kurve M—N—O ist die Grenze für die zugehörigen Drucke und Temperaturen, wo die beiden Flüssigkeiten identisch werden.

Erst die Darstellung der Beziehungen, bei denen auch das Mischungsverhältnis in den flüssigen und gasförmigen Phasen berücksichtigt wird, gibt ein vollständiges Bild. Dieses kommt in dem Modell und der Abb. 2 zum Ausdruck. Man erkennt, in welcher Art die verschiedenen Phasengebiete gegeneinander abgegrenzt sind. Gegenüber dem berühmten P-T-X-Modell von Roozeboom, das die Entmischung in zwei Flüssigkeiten nicht berücksichtigt, unterscheidet sich diese Darstellung durch den Körper für die Mischungen, in denen eine Trennung in zwei Flüssigkeiten eintritt, und die damit zusammenhängenden Gleichgewichte. Besonders zu beachten ist, daß die kritischen Erscheinungen Flüssig = Gasförmig in diesem Fall der Entmischung nicht von der Bildung zweier Flüssigkeiten berührt werden. Oberhalb bestimmter Temperatur ist das Verhalten ganz das normaler, einfacher Stoffgemische. Ebenso ist oberhalb bestimmter Drucke das Verhalten ganz das zweier Stoffe mit einfachem Eutektikum. Das Verhalten ist im übrigen aus dem Modell und der Abb. 2 zu ersehen. Man erkennt die vier Phasen Q<sub>1</sub> Q<sub>2</sub> Q<sub>3</sub> Q<sub>4</sub> für das invariante Gleichgewicht: Fest (A) + Gasförmig + Flüssig + Fest (B) und P<sub>1</sub> P<sub>2</sub> P<sub>3</sub> P<sub>4</sub> für das andere invariante Gleichgewicht: Gasförmig + Flüssig<sub>1</sub> + Flüssig<sub>2</sub> + Fest (B). Die Zusammensetzung der drei im Gleichgewicht befindlichen Phasen für die monovarianten Gleichgewichte,

die von den beiden invarianten ausgehen, ist ebenfalls deutlich zu erkennen. Die beiden mit zwei Flüssigkeiten, die von dem zweiten invarianten Gleichgewicht  $P_1 P_2 P_3 P_4$  ausgehen, sind durch die zusammengehörenden Kurven  $P_1 O_1 - P_2 O_2 - P_3 O_2$  [mit Dampf] und  $P_2 M_1 - P_3 M_1 - P_4 M_2$  [mit Fest (B)] wiedergegeben. Das Gebiet zweier Flüssigkeiten ist deutlich erkennbar und zeigt, daß bei hohem Druck, oberhalb von M, geschlossene Entmischungsgebiete auftreten, wie dieses der elliptische Kurvenzug R—S wiedergibt. Das Verhalten für konstante Temperaturen, wobei der Druck variabel, und für konstanten Druck mit variabler Temperatur ist durch Schnitte, die durch das Modell gelegt sind, deutlich gemacht. Das Verhalten ist oft erörtert, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht.

In in mancher Hinsicht anderes Verhalten ist durch das zweite Modell (Abb. 4) und die entsprechenden Abb. 5 und 6 wiedergegeben. Die Druck—Temperatur-Darstellungen, dargestellt durch die Abb. 6 und 3, sind für beide Fälle in vielen einander ähnlich. Es finden sich auch in dem zweiten Falle die Gleichgewichte wieder, die durch die Punkte A, B, P und Q dargestellt sind, ebenso die von ihnen ausgehenden Kurven der monovarianten Gleichgewichte. Auch ihre Verknüpfung ist dieselbe, nur liegt Punkt A unterhalb der Kurve Q—P. Wesentlich anders ist aber die Verknüpfung der kritischen Punkte  $K_1$  und  $K_2$  mit den Punkten M und O. Dieses ergibt sich ganz einfach daraus, daß im kritischen Endpunkt O nicht wie im vorigen Falle  $F_1 = F_2$  wird, sondern  $F_1 = G$ . Nicht die erste Flüssigkeit wird mit der zweiten Flüssigkeit identisch, sondern mit dem am Gleichgewicht  $F_1 = F_2 + G$  beteiligten Dampf. Aus diesem Grunde kann auch nicht Punkt O mit M, der ein Identischwerden von  $F_1$  mit  $F_2$  anzeigt, unmittelbar verbunden werden, sondern muß mit  $K_1$  verbunden werden, der auch dem kritischen Gleichgewicht  $F_1 = G$  (für A) entspricht. Der Endpunkt M ist durch die Kurven M—N— $K_2$  mit  $K_2$ , dem kritischen Punkt  $F_2 = G$  (für B) verbunden. Es ist dieses eine eigentümliche Kurve, da sie von M ausgehend zunächst dem Grenzgleichgewicht  $F_1 = F_2$  entspricht, bei Annäherung an  $K_2$  aber als dem Grenzgleichgewicht  $F_2 = G$  entsprechend aufzufassen ist. Die Phase  $F_1$ , die anfangs nahe M durchaus als flüssig aufzufassen ist, verliert mit steigender Temperatur immer mehr diesen Charakter, wird fluid, um in  $K_2$  direkt gasförmig zu werden.

Auch in diesem Falle wird das Verhalten erst vollständig klar, wenn die Zusammensetzung der an den Gleichgewichten beteiligten flüssigen, fluiden und gasförmigen Phasen berücksichtigt wird. Dieses kommt in dem Modell (Abb. 4) und der Abb. 5 deutlich zum Ausdruck. Die bei den invarianten Gleichgewichten beteiligten flüssigen und gasförmigen Phasen vertauschen gegenüber dem früheren Fall ihre Plätze. Die Reihenfolge in der Zusammensetzung ist jetzt  $Q_1 - Q_2 - Q_3 - Q_4$  und  $P_2 - P_1 - P_3 - P_4$ , wobei die einzelnen gleichartig bezeichneten Phasen die gleiche Bedeutung haben wie im vorigen Fall. Der Körper, der die Gebiete zweier Flüssigkeiten umfaßt, ist von eigentümlicher Form. Er legt sich in eigentümlicher Weise an die Kante  $O_1 O_2$  an. Die in dem Modell vermerkten Schnitte für konstante Temperaturen und für konstante Drucke geben das Verhalten für diese Fälle wieder<sup>1)</sup>. Es braucht hier auch nicht weiter erörtert zu werden.

Vorstehende Erörterungen zeigen, wie wertvoll räumliche Modelle das Verständnis phasentheoretischer Gleichgewichte fördern können. Von besonderem Wert sind sie für die Benutzung bei der Vorlesung. [A. 73.]

<sup>1)</sup> In dieser Hinsicht findet sich sogar im Lehrbuch von Tammann über „Heterogene Gleichgewichte“ ein Irrtum, wie bei Vergleich der Abb. 83, S. 110, mit vorstehendem hervorgeht.

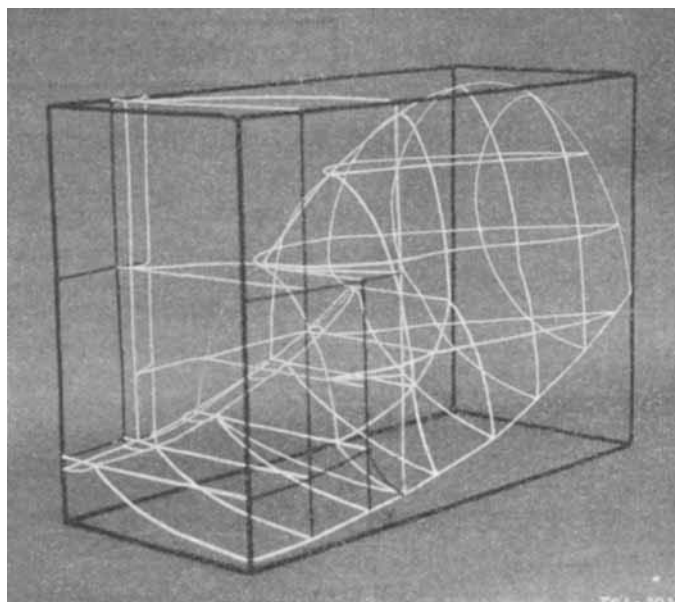


Abb. 4. Modell II.

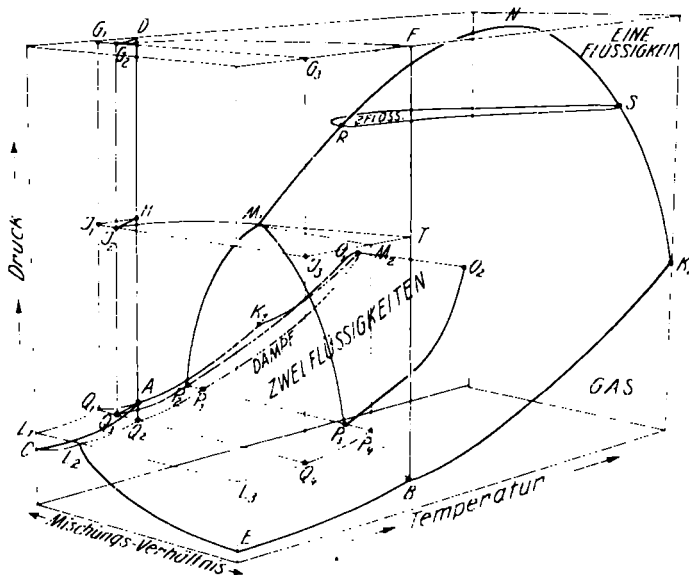


Abb. 5. P-T-X-Darstellung.

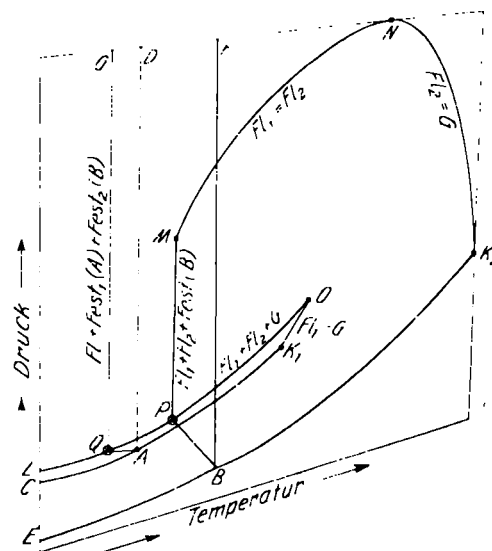


Abb. 6. P-T-Darstellung.