

Zur Kenntnis des Henryschen Gesetzes*.

Von

L. Ebert und F. Kohler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. Dez. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jan. 1953.)

Das Grenzverhalten der Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten von binären Mischungen wird mit besonderer Berücksichtigung der Gültigkeit des *Raoult'schen* Gesetzes für das Lösungsmittel 1 und des *Henry'schen* Gesetzes für den gelösten Stoff 2 diskutiert. Die Grenzneigung $d \ln f_2/dx_2$ ist bei gleichem Molgewicht von 2 im Dampf und in der Lösung *nicht* auf den Wert 0 beschränkt. Die Bedeutung der Aussage, beide Grenzgesetze seien mit vergleichbarer Näherung im gleichen Konzentrationsbereich gültig, wird diskutiert. Es wird eine Begrenzung der Anwendung des Ausdruckes: „*Henry'sches Gesetz*“ auf bestimmte Mischungstypen vorgeschlagen.

Wir untersuchen in vorliegender Arbeit das *Grenzverhalten* der Partialdrucke p_i bzw. der Aktivitätskoeffizienten f_i einer binären Mischung. Hierbei ist $f_i = p_i/(P_i x_i)$ (P_i = Sättigungsdruck, x_i = Molbruch der Komponente i)¹; die Betrachtung der Aktivitätskoeffizienten wird mit Vorteil in den Vordergrund der Diskussion gestellt.

* Wesentliche Gedankengänge dieser Arbeit — allerdings ohne genaue Diskussion der Größe A (Abschnitt I) — wurden bereits in der Dissert. *F. Kohler*, Univ. Wien 1950, niedergelegt. Da unsere Ansichten von bewährten Darstellungen der Literatur (z. B. *Guggenheim*²) nur in Fragen der Konvention abweichen, sahen wir bis jetzt von einer Veröffentlichung ab. Inkorrekte Darlegungen in neuesten Publikationen (z. B. *Münster*³), aber auch die an vielen Stellen unbefriedigende Darstellung des Inhaltes von Abschnitt VI

¹ Wir können vorderhand von einer etwaigen Korrektur für die Nichtidealität der Gasphase absehen.

² *E. A. Guggenheim*, *Thermodynamics*, Amsterdam 1949, S. 240.

³ *A. Münster*, *Z. Elektrochem.* **56**, 525 (1952).

Unsere Grenzbetrachtungen wurden über unsere Bitte von Herrn Prof. *A. Huber* hinsichtlich ihrer mathematischen Korrektheit überprüft. Wir sind ihm für seine eingehende Beratung und Kritik außerordentlich viel Dank schuldig. Herr Prof. *A. Huber* wird die von ihm aus diesem Anlaß durchgeführten mathematischen Entwicklungen in Fortführung seiner schon veröffentlichten Arbeiten über die *Duhem-Margules*sche Differentialgleichung⁷ gesondert publizieren. Wir verweisen darauf als Beleg für unsere Feststellungen, so daß wir die sonst nötig gewesenenen mathematischen Ausführungen hier weitgehend unterdrücken können.

I. Die *Duhem-Margules*sche Differentialgleichung.

Die einzige Aussage, die die Thermodynamik über das Grenzverhalten der interessierenden Größen macht, besteht in der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung, die wir folgendermaßen schreiben:

$$x_1 \cdot d \ln f_1/dx_1 = - x_2 \cdot d \ln f_2/dx_1.^8 \quad (1)$$

Damit sind die f_i in dem offenen Intervall $0 < x_i < 1$ als differenzierbar vorausgesetzt. Als weitere selbstverständliche Voraussetzung ist das Erfülltsein der Randbedingungen

$$p_i = 0 \text{ für } x_i = 0 \quad \text{und} \quad p_i = P_i \text{ für } x_i = 1 \quad (2)$$

anzusehen.

Nun betrachten wir speziell die Grenze $x_1 \rightarrow 1$, $x_2 \rightarrow 0$ und unterscheiden zunächst die folgenden drei Möglichkeiten (3), (4) und (5) für den Grenzwert $\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2/dx_1$:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2/dx_1 = 0. \quad (3)$$

dieser Arbeit (vgl. z. B. *Glasstone*⁴, sowie *Kortüm* und *Buchholz-Meisenheimer*⁵) in Verbindung mit einer gewissen Verwirrung in der älteren Literatur (z. B. *Ulich*⁶) lassen jetzt eine Klarstellung als nötig erscheinen.

⁴ *S. Glasstone*, Thermodynamics for Chemists, 4th pr., New York 1949, S. 337ff.

⁵ *G. Kortüm* und *H. Buchholz-Meisenheimer*, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Berlin 1952, S. 76.

⁶ *H. Ulich*, Chemische Thermodynamik, Leipzig 1930, S. 277.

⁷ *A. Huber*, Anz. Math.-Nat. Kl. Österr. Akad. Wiss. 1951, 1; Mh. Chem. 82, 500 (1951); Sitz.-Ber. IIa d. Math.-Nat. Kl. Österr. Akad. Wiss. 160, 181 (1951).

⁸ Da wir von den Voraussetzungen von Gl. (1): *konst. T* und (annähernd) *konst. P* in der Arbeit nirgends abgehen, schreiben wir die Differentialquotienten nicht partiell.

Mit (1) folgt hieraus: $\lim_{x_1 \rightarrow 1} d \ln f_1/dx_1 = 0$, und zwar wird in der Grenze $d \ln f_1/dx_1$ in einer um eins höheren Ordnung Null als $d \ln f_2/dx_1$, sofern die Ordnung des Nullwerdens angebar ist.

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2/dx_1 = \text{endlich}^9; \quad (4)$$

hieraus folgt ebenfalls: $\lim_{x_1 \rightarrow 1} d \ln f_1/dx_1 = 0$.

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} |d \ln f_2/dx_1| = \infty; \quad (5)$$

dies führt zu $\lim_{x_1 \rightarrow 1} d \ln f_1/dx_1 = \text{unbestimmt} = A$.

$$A = \lim_{x_1 \rightarrow 1} d \ln f_1/dx_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (-x_2 \cdot d \ln f_2/dx_1) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (x_2 \cdot d \ln f_2/dx_2) \quad (6)$$

kann hier zunächst alle Werte in dem Intervall $-1 < A < +\infty$ annehmen; alle anderen Werte werden durch die Randbedingung (2) ausgeschlossen. Nur die Fälle $A = -1$ und $A = +\infty$ können unter besonderen Bedingungen zulässig sein. —

Es ist nun von großem Interesse zu untersuchen, welchen Grenzwert in den besprochenen Fällen $\ln f_2$ selbst annimmt. Zunächst folgt für (3) und (4) sofort

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} |\ln f_2| \neq \infty. \quad (7)$$

Dagegen ist im Falle der Gültigkeit von (5) eine eigene Untersuchung nötig. Hier ist zunächst für $A = 0$ sowohl (7) als auch

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} |\ln f_2| = \infty \quad (8)$$

möglich, wie in Tabelle 1 durch Beispiele belegt wird. Falls aber A endlich ist, muß gelten:

$$d \ln f_2/dx_1 = -A/x_2 + \text{weitere Glieder}, \quad (9)$$

welch letztere — mit x_2 multipliziert — in der Grenze $x_2 \rightarrow 0$ verschwinden. Integration von (9) liefert die Bedingung (8). A fortiori gilt (8) für den Sonderfall $A = +\infty$, wie hier nicht näher gezeigt werden soll.

Damit sind also durch Gl. (1) einige Typen von Grenzverhalten ausgewählt, die in Tabelle 1 möglichst übersichtlich zusammengestellt sind. Zu jedem Typ ist ein spezielles Beispiel für $d \ln f_2/dx_1$ in der Grenze kleinster x_2 -Werte beigegeben.

Diese Klassifizierung der Möglichkeiten ist der einzige Beitrag der Thermodynamik zu dem behandelten Problem. Eine theoretische Aussage, welcher Typ einer bestimmten Klasse von Mischungen zuzuordnen ist, erfordert Modellvorstellungen.

⁹ Unter endlich werde im folgenden immer $\neq 0$ und $\neq \infty$ verstanden.

Tabelle 1. Die verschiedenen Typen des Grenzverhaltens der Aktivitätskoeffizienten.

Typ	$\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2 / dx_2 $	$\lim_{x_1 \rightarrow 1} d \ln f_1 / dx_1 = \Delta$	$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln f_2 $	Beispiel: $d \ln f_2 / dx_2 =$
I	0	0	$\neq \infty$	$c \cdot x_2^n + \dots$ (mit $n > 0$)
II	endlich	0	$\neq \infty$	$c + \dots$ ($n = 0$)
III	∞	0	$\neq \infty$	$c \cdot x_2^n + \dots$ (mit $-1 < n < 0$)
IV	∞	0	∞	$c / (x_2 \ln x_2) + \dots$
V	∞	endliche Werte $\begin{matrix} > \\ (=) \\ < \end{matrix} -1$	∞	$-A/x_2 + \dots$ ($n = -1$)
VI	∞	$+\infty$	∞	$c \cdot x_2^n + \dots$ (mit $-2 < n < -1$; $c < 0$)

II. Modellvorstellungen zur Ermittlung des Typs.

Typ I werden wir am Schlusse der Arbeit gesondert besprechen; er wurde zuerst hervorgehoben und diskutiert aus Anlaß eigener Messungen²¹ an Nichtelektrolytlösungen.

Typ II entspricht dem bisher allgemein (zu A. Münsters gegenteiliger Ansicht vgl. Abschnitt V!) als normal angesehenen Verhalten der Nichtelektrolytmischungen. Während ihm entsprechendes experimentelles Material schon seit langer Zeit bekannt ist^{10, 11}, wurde die hiezugehörige Modellvorstellung erst viel später^{12, 3} gebildet. Die wesentliche Voraussetzung ist die *Abwesenheit* weitreichender zwischenmolekularer Wechselwirkungskräfte zwischen den verdünnt gelösten Teilchen von Stoff 2.

Typ III entspricht dem Verhalten von *Ionen*lösungen. Die zugrunde liegende Vorstellung ist die der *Debye-Hückelschen* Theorie, also die *Anwesenheit* weitreichender Kräfte zwischen den verdünnt gelösten Teilchen.

Die Typen IV und VI wurden bisher unseres Wissens in der Literatur nicht erwähnt; beide Typen scheinen keine physikalische Bedeutung zu haben.

Typ V entspricht dem in der Literatur mehrfach (z. B. Anm. 3) behandelten Falle, daß das Molekulargewicht der hochverdünnt vor-

¹⁰ F. M. Raoult, Z. physik. Chem. **2**, 353 (1888).

¹¹ J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

¹² E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **135**, 181 (1932). — R. Fowler und E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, repr. Cambridge 1949, S. 370. Doch sind hier nur die Voraussetzungen angegeben, die Typ II und (implizite!) auch Typ I von den anderen Typen abgrenzen.

liegenden Komponente 2 in der liquiden Phase von dem Molekulargewicht des gleichen Stoffes 2 in der Gasphase verschieden ist, daß also bei der Lösung des Dampfes eine Assoziation oder Dissoziation erfolgt. Praktisch ist aber dieser Fall nur durch die Normierung der Aktivitätskoeffizienten bedingt und ohne grundsätzliche Bedeutung¹³: In genügend verdünnter Lösung ist *jedes* Assoziations- oder Dissoziationsgleichgewicht — eine endliche Gleichgewichtskonstante vorausgesetzt — praktisch vollkommen auf die Seite der Dissoziation verschoben¹⁴. Normiert man nun die Aktivitätskoeffizienten auf die *dissoziierten* Partikel als „resistente Gruppen“ im Sinne von *W. Schottky*¹⁵, so hat man immer für die hochverdünnt vorliegende Komponente in der liquiden Phase dasselbe Molekulargewicht wie in der — eventuell fiktiven — Gasphase.

III. Übertragung auf die Partialdruckkurve.

Aus $p_i = P_i \cdot x_i \cdot f_i$ folgt

$$dp_i/dx_i = P_i (f_i + x_i \cdot df_i/dx_i) = P_i f_i (1 + x_i \cdot d \ln f_i/dx_i). \quad (10)$$

Daraus folgt für den Grenzfall $x_1 \rightarrow 1$ allgemein [mit der durch Gl. (6) definierten Abkürzung A]:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} dp_1/dx_1 = P_1 (1 + A); \quad (11)$$

speziell für die Typen I, II, III und IV ($A = 0$) ergibt sich

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} dp_1/dx_1 = P_1, \quad (12)$$

also das *Raoult'sche Gesetz*.

Ebenso führt (10) für den verdünnt gelösten Stoff 2 auf

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} dp_2/dx_2 = P_2 \cdot \lim_{x_2 \rightarrow 0} f_2 \cdot (1 + A); \quad (13)$$

speziell für die Typen I, II und III ($A = 0$, $\lim_{x_2 \rightarrow 0} f_2 = \text{endlich}$) — *jedoch nicht für IV* — auf

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} dp_2/dx_2 = \text{endlich}. \quad (14)$$

Für IV — a fortiori für V und VI — wird $\lim_{x_2 \rightarrow 0} dp_2/dx_2 = \infty$ oder $= 0$;

¹³ Vgl. auch *G. N. Lewis* und *M. Randall*, Thermodynamik, übers. von *O. Redlich*, Wien 1927, S. 197, Anm.

¹⁴ Daß sich bei Annahme von Assoziation einer Komponente einer Nichtelektrolytmischung Typ II ergibt, solange die Assoziationskonstante endlich ist, folgt z. B. aus *G. S. Rushbrooke*, Introduction to Statistical Mechanics, Oxford 1949, S. 230ff. für den Fall der Dimerisation in einer sonst idealen Lösung, und aus *O. Redlich* und *A. T. Kister*, J. Chem. Physics **15**, 849 (1947) für den Fall kontinuierlicher Assoziation.

¹⁵ Thermodynamik, Berlin 1929, S. 140, 179. Hier wird auch auf die Frage der eventuellen Solvation gelöster Teilchen hingewiesen.

$\lim_{x_2 \rightarrow 0} dp_2/dx_2 = \infty$ gilt auch, was hier nicht gezeigt werden soll, für den Spezialfall, daß $A = -1$ und daß gleichzeitig die Randbedingung (2) nicht verletzt ist.

IV. Das *Henry'sche* Gesetz.

Historisch stammt der Ausdruck *Henry'sches* Gesetz aus Beobachtungen der Gaslöslichkeit¹⁶. Hierfür wird es geschrieben:

$$p_i = k \cdot x_i, \quad (15)$$

das heißt die molare Konzentration des Gases in der Lösung ist proportional dem Partialdruck in der Gasphase. In einfacher Weise kann die Gültigkeit von (15), bzw. die Konstanz von k über einen endlichen Konzentrationsbereich theoretisch nur interpretiert werden, wenn unter k die gemessene oder extrapolierte Fugazität¹⁷ der reinen Komponente i verstanden wird; damit wird (15) der Ausdruck für das über den ganzen Konzentrationsbereich gültige *Raoult'sche* Gesetz (Fall der idealen Mischbarkeit), angewandt auf den speziellen Fall einer stark flüchtigen Komponente. $1/k$ ist dann ein Maß für die konstante Löslichkeit des Dampfes in der betreffenden Mischung.

Da für Typ I, II und III die Gl. (14) gilt und in der Nähe eines Berührungspunktes eine (differenzierbare) Kurve immer mit der entsprechenden Näherung durch die Tangente ersetzt werden kann, kann man auch hier in der Grenze $x_i \rightarrow 0$ in Analogie zu (15) schreiben:

$$p_i \simeq P_i x_i \lim_{x_i \rightarrow 0} f_i = K_0 x_i; \quad (16)$$

K_0 ist hier endlich und konstant.

Wann die Übertragung des *Henry'schen* Gesetzes auf nichtideale Mischungen erstmalig geschah, konnten wir bisher nicht ermitteln. Die Schreibart (16) ist insbesondere dann nicht inkorrekt, wenn man dazu sagt — wie *Guggenheim*³ es tut —, daß über den Grad der Approximation der Kurve durch die Tangente von vornherein keine Aussage möglich ist. Doch kann ohne solche Vorsicht obige Schreibung leicht Anlaß zu Mißverständnissen geben, vor allem, wenn nachlässigerweise das Zeichen „genähert gleich“ durch das Gleichheitszeichen ersetzt wird. Denn in der allgemeinen Form

$$p_i = P_i f_i \cdot x_i = K \cdot x_i \quad (17)$$

ist natürlich K selbst eine Funktion von x_i . Die Abhängigkeit der Funktion K von x_i in der Grenze kleiner x_i ist nur bei Typ I *verschwindend*; bei Typ II ist sie von endlicher, oft recht beachtlicher Größe, bei Typ III muß sie schließlich *unendlich* groß sein.

¹⁶ *W. Henry*, Phil. Trans. 29 (1803); Ann. Physik (1) 20, 147 (1805).

¹⁷ *J. H. Hildebrand*, J. Amer. Chem. Soc. 38, 1452 (1916).

V. Kritik der Darstellung *Münsters*³.

Die Gefährlichkeit der Schreibweise (16) des *Henryschen* Gesetzes wird bestens illustriert durch eine neue Publikation *A. Münsters*³, in der aus (16) ohne weitere Zusatzannahmen auf das Bestehen der Bedingung $\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2/dx_1 = 0$, also auf Typ I geschlossen wird. Typ II dürfte nach *Münster* gar nicht existieren. Obwohl die Unrichtigkeit dieser Folgerung schon aus unseren bisherigen Ausführungen hervorgeht, soll der Wichtigkeit der Sache wegen näher auf die Darstellung *Münsters* eingegangen werden.

Münster geht von einem auf Nichtelektrolyte zugeschnittenen Potenzreihenansatz aus, der, auf Aktivitätskoeffizienten übertragen, Typ II ergäbe. Für die Betrachtung der Grenzgesetze rechnet er aber nur mit den ersten Gliedern der Potenzreihen, was so lange korrekt bleibt, als er nicht die *Grenzsteigung* des Aktivitätskoeffizienten diskutiert. Für diese Diskussion hätte er jedoch, da sie eine Differentiation beinhaltet, ein Glied der Potenzreihe mehr berücksichtigen müssen.

Explizit: Hätte *Münster* — korrekterweise — geschrieben statt (66a):

$$\varphi_2^* = A + B \cdot \ln y_2 + C \cdot y_2 + \text{höhere Potenzen von } y_2,$$

und statt (82):

$$\lim_{y_2 \rightarrow 0} \Delta \mu_2^* = A^* + B^* T \cdot \ln y_2 + C y_2,$$

so hätte er — alle anderen Formeln ungeändert — an Stelle von (103) erhalten:

$$\ln f_2 = \ln k^* + (B' - 1) \ln x_2 + B' \ln (M_2/M_1^G) + \frac{M_2^G \cdot M_2 \cdot C}{M_1^G \cdot R \cdot T} \cdot x_2.$$

Setzt man in dieser Formel den Koeffizienten von x_2 gleich C' , so folgt daraus an Stelle von (105):

$$d \ln f_2/dx_2 = (B' - 1) \cdot 1/x_2 + C'.$$

Speziell für $B' = 1$ ($M_2 = M_2^G$) gilt daher:

$$d \ln f_2/dx_2 = C',$$

und nicht Null, wie *Münster* behauptet.

VI. Zusammenhang zwischen *Henry*schem und *Raoult*schem Gesetz.

In der Literatur wird mehrfach (z. B. Anm. 4 und 5) die Meinung vertreten, allgemein gelte auf Grund der *Duhem-Margules*chen Gleichung das *Henry*sche Gesetz in der Schreibung $p_2 = K_0 \cdot x_2$ für den verdünnt gelösten Stoff 2 über den *gleichen* Konzentrationsbereich mit *derselben* Näherung wie das *Raoult*sche Gesetz $p_1 = P_1 \cdot x_1$ für die andere

Komponente der Mischung, das Lösungsmittel. Daß dies nicht allgemein richtig sein kann, zeigt schon allein der Hinweis auf Typ IV, für den wohl das *Raoult'sche* Gesetz (12), nicht aber das *Henry'sche* Gesetz (14) bzw. (16) gilt, wie aus Abschnitt III dieser Arbeit ersichtlich. Der wahre Kern an der in obiger Formulierung unrichtigen Darstellung ist, daß bei den Typen I, II und III die *Henry'sche* wie die *Raoult'sche* Grenz-tangente die zugehörigen p_i -Kurven in gleicher Ordnung berühren^{18, 19}. Es sind daher die Absolutabweichungen $p_i - \bar{p}_i$ (der Querstrich soll die nach dem jeweilig anzuwendenden Grenzgesetz berechneten Werte bezeichnen) wie die Relativabweichungen der Steigungen $\Delta_2 = (p_i' - \bar{p}_i')/\bar{p}_i'$ in beiden Grenzbereichen von derselben Größenordnung. Die *Relativabweichungen* der *Partialdrucke* — auf diese kommt es bei der Diskussion des Gültigkeitsbereiches doch wohl an —, gegeben durch $\Delta_1 = (p_i - \bar{p}_i)/\bar{p}_i$, unterscheiden sich jedoch in beiden Grenzbereichen um eine Größenordnung.

Zur Illustration der tatsächlichen Verhältnisse diene folgende einfache Rechnung: Wir nehmen an

$$p_1 = P_1 x_1 \cdot e^{x_2^2}; \quad p_2 = P_2 x_2 \cdot e^{x_1^2}. \quad (18)$$

(18) entspricht der ersten Näherung in der Theorie der streng regulären Mischungen und ist natürlich in Übereinstimmung mit der *Duhem-Margules'schen* Differentialgleichung. Der Maximalwert des Aktivitätskoeffizienten beträgt $e = 2,718$, was eine deutlich, aber nicht zu stark

Tabelle 2. Gültigkeitsbereich von *Raoult'schem* und *Henry'schem* Gesetz.

	$x_1 = 0,95; x_2 = 0,05$		$x_1 = 0,90; x_2 = 0,10$	
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 1$	$i = 2$
$\frac{p_i}{\bar{p}_i}$ nach (18)	$1,0025 \cdot \frac{P_1 x_1}{P_1 x_1}$	$2,466 \cdot \frac{P_2 x_2}{P_2 x_2}$	$1,010 \cdot \frac{P_1 x_1}{P_1 x_1}$	$2,248 \cdot \frac{P_2 x_2}{P_2 x_2}$
$ \Delta_1 $ in %	0,25	9,4	1,0	17,5
$\frac{dp_i/dx_i}{d\bar{p}_i/dx_i}$ nach (18)	$1,003 \cdot 0,90 \cdot \frac{P_1}{P_1}$	$2,47 \cdot 0,90 \cdot \frac{P_2}{P_2}$	$1,01 \cdot 0,82 \cdot \frac{P_1}{P_1}$	$2,25 \cdot 0,82 \cdot \frac{P_2}{P_2}$
$ \Delta_2 $ in %	9,3	18,9	17,0	35,3
$\frac{d \ln p_i/d \ln x_i}{d \ln \bar{p}_i/d \ln x_i}$ nach (18)	0,905	0,905	0,82	0,82
$ \Delta_3 $ in %	9,5	9,5	18,0	18,0

¹⁸ Zum Begriff „Ordnung einer Berührung“ vgl. *A. Duschek*, Vorlesungen über höhere Mathematik, Bd. I, Wien 1949, S. 247.

¹⁹ Und zwar erfolgt die Berührung bei Typ II und III in erster, bei I in höherer Ordnung.

nichtideale Mischung bedeutet. Wir errechnen nun nach (18) die prozentuale Abweichung von den durch die Grenzgesetze gegebenen Werten; hierbei entspricht in Tabelle 2 den Kolonnen $i = 1$ der *Raoult'sche*, $i = 2$ der *Henry'sche* Grenzbereich.

Die Darstellung eines „gleichen“ Gültigkeitsbereiches der beiden Grenzgesetze beruht offenbar auf der fehlerhaften Interpretation der *Duhem-Margules'schen* Differentialgleichung in der Schreibweise:

$$d \ln p_1 / d \ln x_1 = d \ln p_2 / d \ln x_2. \tag{19}$$

Im Falle der Gültigkeit der beiden Grenzgesetze nehmen beide Differentialquotienten in der Grenze den Wert 1 an. Jedoch ist man nicht berechtigt, aus $\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln p_2 / d \ln x_2 = 1$ die Gültigkeit des *Henry'schen*

Gesetzes (14) bzw. (16) zu folgern. Denn für $x_2 = 0$, $p_2 = 0$ existiert der Differentialquotient $d \ln p_2 / d \ln x_2$ nicht; man kann eben nur von dem Grenzwert $\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln p_2 / d$

$$\ln x_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (dp_2 / dx_2) / (p_2 / x_2)$$

sprechen. Dieser Grenzwert wird aber für $dp_2 / dx_2 = 0$ oder $dp_2 / dx_2 = \infty$ *unbestimmt*, und kann daher, wie eben im Falle des Typs IV, auch den Wert 1 annehmen. Hält man sich weiter vor Augen, daß

$d \ln p_i / d \ln x_i = (dp_i / dx_i) / (p_i / x_i)$ das *Verhältnis des Anstieges der Tangente zu dem der Sehne*, wie sie in Abb. 1 eingezeichnet sind, bedeutet, so sieht man ein, daß die Abweichung des Ausdruckes $d \ln p_i / d \ln x_i$ vom Wert 1 — also Δ_3 der Tabelle 2 — *nicht gleichbedeutend* ist mit der Abweichung vom *Raoult'schen* oder vom *Henry'schen* Gesetz. Vielmehr gilt

$$d \ln p_i / d \ln x_i = 1 + \Delta_3 = \frac{dp_i / dx_i}{p_i / x_i} = \frac{1 + \Delta_2}{1 + \Delta_1} = 1 + \Delta_2 - \Delta_1 - \Delta_1 \Delta_2.$$

Überlegt man sich an Hand der Abb. 1 das Verhältnis der Vorzeichen der einzelnen Δ -Werte, so erhält man in erster Näherung $|\Delta_3| = |\Delta_2| + |\Delta_1|$ auf der *Raoult'schen* Seite, dagegen $|\Delta_3| = |\Delta_2| - |\Delta_1|$ auf der *Henry'schen* Seite.

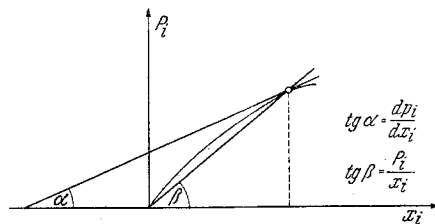


Abb. 1. Zur Veranschaulichung von $d \ln p_i / d \ln x_i$.

VII. Vorschlag zur klaren Definition des *Henry'schen* Gesetzes.

Um den auf der Schreibweise (16) beruhenden Mißverständnissen aus dem Wege zu gehen, schlagen wir vor, in Hinkunft in der Mischungs-

theorie mit dem einfachen Ausdruck „*Henry'sches Gesetz*“ die Formulierung

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2/dx_2 \neq \infty \quad (20)$$

zu bezeichnen. Das *Henry'sche Gesetz* in dieser Formulierung (20) ist gleichbedeutend mit der Zuordnung der Mischung zu *Typ I oder II*. Die Formulierung (20) bedeutet gegenüber der ebenfalls in der Literatur vorkommenden Formulierung (14) eine Einschränkung. Denn (14) oder die gleichwertige Formulierung (7) ist auch noch mit *Typ III* verträglich. Doch dürfte die engere Formulierung (20), die das *Henry'sche Gesetz* als für Nichtelektrolyte (bzw. Teilchen *ohne* weitreichende Wechselwirkungskräfte) typisch hinstellt, auch eher im Sinne der älteren Nomenklatur liegen, in deren Rahmen wohl meist noch an *Konstanz* von *K* in (17) gedacht wurde.

Nachdem $x_i/p_i = 1/f_i P_i$ ein *Maß* für die *Löslichkeit* eines Dampfes oder Gases (mit der bekannten Einschränkung bezüglich der *Konstanz* des Druckes) bedeutet, und da f_i bei *Typ II* in der Grenze kleiner x_i mehr oder weniger stark konzentrationsabhängig ist, kann Gl. (20) *nicht* als Ausdruck eines konstanten Löslichkeitskoeffizienten verstanden werden, nicht einmal für differentielle Konzentrationsbereiche.

Bei Mischungen, die *Typ I* befolgen, und *nur bei diesen*, hängt hingegen *K* bzw. $\ln f_i$ für kleine x_i nicht von x_i ab; anders ausgedrückt: hier berührt die Partialdruckkurve die *Henry'sche* Grenztangente in höherer Ordnung. Hier kann daher im *Grenzbereich* kleiner Konzentrationen schon von einem *konstanten Löslichkeitskoeffizienten* gesprochen werden. Für diesen Fall wäre auch die Formulierung (16) des *Henry'schen* Gesetzes unmißverständlich.

Um diesen Grenzfall, dessen praktische Bedeutung heute allerdings noch nicht abgeschätzt werden kann, besonders hervorzuheben, schlagen wir für das charakteristische Kennzeichen von *Typ I*:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} d \ln f_2/dx_1 = 0 \quad (3)$$

die Bezeichnung „*Henry'sches Gesetz* im engeren Sinne“ vor.

VIII. Frage der Existenz von *Typ I*.

Es ist nun sicher die Frage interessant, wieweit Mischungen von Nichtelektrolyten *Typ I* und wieweit sie *Typ II* befolgen.

Alle bisherigen *Theorien* über nichtideale Mischungen sprechen für *Typ II*.

Das bis Ende 1950 zu dieser Frage von anderen Autoren veröffentlichte *experimentelle* Material ist äußerst dürftig. Bis dahin stellte zumindest kein Experimentator einen Gegensatz zu den theoretischen Annahmen fest. Wir wollen hier nur interessehalber zeigen, daß man auch aus den Literaturdaten über Gaslöslichkeit nichts über diese Frage schließen kann, weil die für dieses Problem zur Verfügung stehenden Daten zu ungenau sind. In Abb. 2 haben wir die Aktivitätskoeffizienten von Br_2 des Systems $\text{Br}_2\text{—CCl}_4$ nach Messungen von *Lewis* und *Storch*²⁰ aufgetragen. Sowohl die Namen der Autoren wie die analytische Bestimmung von Br_2 bürgen für eine relativ hohe Genauigkeit. Dennoch kann man nach den Meßpunkten unmöglich zwischen Typ I (durch eine horizontale Gerade approximiert) und Typ II (strichlierte Kurve) unter-

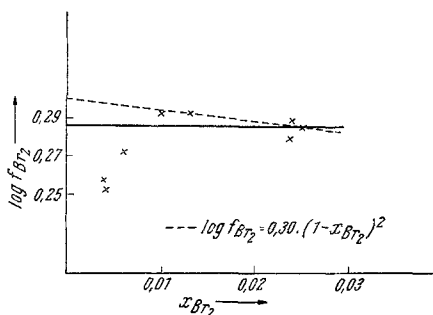


Abb. 2. Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von Br_2 in CCl_4 für kleine Br_2 -Konzentration nach Messungen von *Lewis* und *Storch* (25°C).

scheiden. Die drei Punkte bei den kleinsten x -Werten zeigen wohl sicher das Anwachsen der systematischen Versuchsfehler.

Wir glauben, die ersten²¹ gewesen zu sein, die auf Grund eigener, und zwar genauerer Meßdaten, als sie früher im Grenzbereich zur Verfügung standen, die Vermutung äußern konnten, daß möglicherweise Mischungen von Nichtelektrolyten auch Typ I befolgen können. Ob es sich hierbei um Sonderfälle oder um ein mehr oder weniger allgemeines Verhalten handelt, können nur weitere entsprechend genaue Messungen lehren. Wir sind uns dessen bewußt, daß das Verhalten von Typ I im Gegensatz zu allen bisher bekanntgewordenen molekulartheoretisch-statistischen Mischungstheorien steht; von der in ²¹, S. 73—77 ausführ-

²⁰ *G. N. Lewis* und *H. Storch*, *J. Amer. Chem. Soc.* **39**, 2553 (1917). — *Lewis* und *Randall*, loc. cit., 222.

²¹ *L. Ebert*, *H. Tschamler* und *F. Kohler*, *Mh. Chem.* **82**, 63 (1951). — Vgl. auch den Bericht eines Vortrages, gehalten am 10. Oktober 1952 auf der Generalversammlung des VÖCh. in Graz, von *F. Kohler*, *Österr. Chem.-Ztg.* **53**, 263 (1952).

lich genug behandelten Diskrepanz zu der *Margules*schen Lösung der *Duhem-Margules*schen Differentialgleichung ganz abgesehen. So reizvoll es ist, Modellvorstellungen zu entwickeln, die im Sinne des Abschnittes II unseren Befund theoretisch erklären können, glauben wir es der Tragweite solcher Vorstellungen schuldig zu sein, darüber erst später, nach Abschluß weiterer experimenteller Untersuchungen zu berichten.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Priv.-Doz. Dr. A. Münster, Frankfurt (Main), dem wir unser Manuskript zusandten, hat uns lebenswürdigerweise mitgeteilt, daß er unseren Ausführungen über die Zulässigkeit von Typ II bei Nichtelektrolyten zustimmt und daß er in der Z. Elektrochem. zu unseren Bemerkungen Stellung nehmen wird.