

# Der Grenzverlauf der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische.

Von  
A. Huber, Wien.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1953.)

Die mathematischen Grundlagen für die nach der *Gibbs-Duhem-Margules*-schen Differentialgleichung möglichen verschiedenen Typen des Grenzverhaltens der Aktivitätskoeffizienten und Partialdrücke werden besprochen. Diese Typen werden für den Bereich  $x_1 \rightarrow 0$ ,  $x_2 \rightarrow 1$  durch analytische Entwicklungen und graphische Darstellungen von  $\ln f_1$  und  $\ln f_2$  sowie  $p_1$  und  $p_2$  charakterisiert.

Wie *L. Ebert* und Mitarbeiter durch theoretische Betrachtungen und durch besonders sorgfältig ausgeführte Messungen gezeigt haben<sup>1</sup>, kann der *Margules*-sche Ansatz für eine Lösung der *G.-D.-M.*-Gleichung bei manchen binären Systemen zu so beträchtlichen Widersprüchen mit der Erfahrung führen, daß man gegen seine allgemeine Verwendbarkeit berechtigte Bedenken haben muß. Der begriffliche Wunsch nach geschlossenen analytischen Ausdrücken für die Aktivitätskoeffizienten bzw. für die Partialdrücke, mit denen weitere mathematische Operationen bequemer auszuführen sind, als wenn jene numerisch oder graphisch gegeben sind, hat indessen neulich Herrn *D. Kamke* zu dem Versuch einer „Katalogisierung zusammengehöriger Total-Partialdruckkurven“ geführt<sup>2</sup>. Ob sich aber diese Methode in der Praxis bewährt, scheint sehr zweifelhaft zu sein, und der Autor hat es leider unterlassen, ihre Brauchbarkeit wenigstens an einem konkreten Fall aufzuzeigen.

<sup>1</sup> Mh. Chem. **80**, 731 (1949); **81**, 551, 562 (1950); **82**, 63, 913 (1952).

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. **199**, 35 (1952). Diese Arbeit enthält übrigens einige, unseres Wissens bisher noch nicht berichtete Fehler.

Solange man über keine geeigneten Modellvorstellungen verfügt, aus denen man auf eine für den *gesamten Konzentrationsbereich*  $0 \leq x \leq 1$  brauchbare Funktionsform der Aktivitätskoeffizienten sichere Schlüsse ziehen kann, werden wohl alle dahin zielenden Bestrebungen auf keine universellen und strenge gültigen Ergebnisse rechnen dürfen, sondern nur zu mehr oder weniger groben Näherungsdarstellungen jener Funktionen führen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit setzen sich daher *L. Ebert* und *F. Kohler*<sup>3</sup> unter anderem zunächst das viel bescheidenere Ziel, aus der einzigen von der Thermodynamik gelieferten Prämisse, nämlich der *G.-D.-M.-Gleichung*, in einem möglichst weiten Umfang alles herauszuholen, was sich an sicheren Aussagen über das *Grenzverhalten* der Aktivitätskoeffizienten und der Partialdrücke daraus gewinnen läßt. In diesem Aufsatz sollen die dazu erforderlichen, aber dort unterdrückten, übrigens ziemlich elementaren mathematischen Entwicklungen unter möglichst engem Anschluß an die dort gewählten Bezeichnungen nachgetragen und durch entsprechende Diagramme illustriert werden.

1. Mit  $x_1 = x$  und  $x_2 = 1 - x$  stellt die *G.-D.-M.-Gleichung*

$$x \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} = - (1 - x) \cdot \frac{d \ln f_2}{dx} \tag{1}$$

lediglich eine Verknüpfung einer zunächst willkürlichen Funktion  $f_1(x)$  mit einer Funktion  $f_2(x)$  dar, aus der erst durch Elimination von  $f_2$  mittels der Beziehung

$$p_1(x) + p_2(x) = P(x) \tag{1'}$$

bei gegebenem  $P(x)$  eine gewöhnliche Differentialgleichung für  $f_1(x)$  hervorgeht. Da hier aber nur das Grenzverhalten betrachtet werden soll, treten an Stelle von (1') bloß die beiden folgenden selbstverständlichen Bedingungen für die Funktionen  $f_i(x)$ :

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} (x_i \cdot f_i) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = 1 \quad (i = 1, 2). \tag{2}$$

Zur Präzisierung der durch (3), (4), (5) in *E.-K.* ausgedrückten Möglichkeiten sollen unter Vertauschung von  $x_2$  mit  $x_1 = x$  und von  $f_2$  mit  $f_1$  diesen drei Fällen entsprechend die folgenden Ansätze gemacht werden:

$$\frac{d \ln f_1(x)}{dx} = \left. \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} c_m \cdot x^{\frac{m}{n}} + c_{m+1} \cdot x^{\frac{m+1}{n}} + \dots \quad (\alpha) \\ c_0 + c_1 \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots \quad (\beta) \\ c_{-m} \cdot x^{-\frac{m}{n}} + c_{-m+1} \cdot x^{-\frac{m-1}{n}} + \dots \quad (\gamma) \end{array} \right\} \right\} \tag{A}$$

wobei  $m, n = 1, 2, 3, \dots$  und  $c_m \neq 0, c_0 \neq 0, c_{-m} \neq 0$  sein sollen. Für

<sup>3</sup> Zur Kenntniss des *Henryschen Gesetzes*. *Mh. Chem.* **84**, 181 (1953), zitiert als *E.-K.*

$n \geq 2$  stellt also (A) die ersten Glieder je einer Entwicklung nach steigenden Potenzen mit gebrochenen Exponenten dar<sup>4</sup>. Es ist klar, daß mit (A) keineswegs alle den Möglichkeiten (3), (4), (5) von *E.-K.* entsprechenden Fälle erschöpft werden, was ja in expliziter Form überhaupt ausgeschlossen ist, und wir werden später noch sehen, wie durch eine Art von Grenzprozessen aus (A) noch andere Ansätze hervorgehen. Durch geeignete Wahl der natürlichen Zahlen  $m$  und  $n$  können somit in (A) alle der in *E.-K.* aufgeführten Typen mit Ausnahme von IV zusammengefaßt werden. Ferner sei ein für allemal ausdrücklich betont, daß alle Ansätze nur in einer hinlänglich kleinen Umgebung von  $x = +0$  gelten und *gar nichts* besagen über den *Gesamtverlauf* der betreffenden Funktionen im Intervall  $0 \leq x \leq 1$ .

2. Wir wollen nun die Bedingungen feststellen, die den Koeffizienten  $c_m$ ,  $c_0$ ,  $c_{-m}$  und der natürlichen Zahl  $m$  auferlegt werden müssen, damit die erste Randbedingung (2) erfüllt ist, und haben dazu (A) zu integrieren:

$$\ln f_1(x) = C_1 + \left\{ \begin{array}{l} \frac{c_m}{1 + \frac{m}{n}} \cdot x^{1 + \frac{m}{n}} + \dots \quad (a) \\ c_0 \cdot x + \frac{c_1}{1 + \frac{1}{n}} \cdot x^{1 + \frac{1}{n}} + \dots \quad (b) \\ \frac{c_{-m}}{1 - \frac{m}{n}} \cdot x^{1 - \frac{m}{n}} \dots (m < n) \quad (c) \\ c_{-n} \cdot \ln x + n \cdot c_{-n+1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots (m = n) \quad (d) \\ \frac{-c_{-m}}{\frac{m}{n} - 1} \cdot x^{-\frac{m}{n} + 1} + \dots (m > n). \quad (e) \end{array} \right.$$

Während also aus ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) nur je ein Fall (a) bzw. (b) hervorgeht, spaltet sich ( $\gamma$ ) in drei wesentlich verschiedene Fälle auf, je nachdem  $m \begin{matrix} < \\ \leq \\ > \end{matrix} n$ , wobei insbesondere (c) offenbar nur dann vorhanden sein kann, wenn  $n \geq 2$ . Die obigen fünf Fälle entsprechen der Reihe nach den Typen I, II, III, V und VI von *E.-K.*

Um aus der ersten Bedingung (2) die gewünschten Folgerungen bequem ziehen zu können, bilden wir noch:

<sup>4</sup> Derartige Ansätze werden von *R. Haase* und *A. Münster*, *Z. physik. Chem.* **194**, 253 (1950), insbesondere S. 276f., in einer ganz anderen Richtung als hier weiter verfolgt.

$$\begin{cases}
 e^{\frac{n \cdot c_m}{m+n} \cdot x^{1+\frac{m}{n}} + \dots} = 1 + \frac{n \cdot c_m}{m+n} \cdot x^{1+\frac{m}{n}} + \dots & (a) \\
 e^{c_0 \cdot x + \frac{n c_1}{n+1} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \dots} = 1 + c_0 \cdot x + \frac{n \cdot c_1}{n+1} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \dots & (b) \\
 e^{c_1 \cdot x} \cdot \begin{cases} e^{\frac{n \cdot c_{-m}}{n-m} \cdot x^{1-\frac{m}{n}} + \dots} = 1 + \frac{n \cdot c_{-m}}{n-m} \cdot x^{1-\frac{m}{n}} + \dots & (c) \\
 x^{e-n} \cdot c^{n \cdot c_{-n} + 1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots = x^{e-n} \cdot \left( 1 + n \cdot c_{-n+1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots \right) & (d) \\
 e^{-\frac{n \cdot c_{-m}}{m-n} \cdot x^{-\frac{m}{n} + 1} + \dots} & (e) \end{cases}
 \end{cases}$$

Im Fall (e) wurde von einer Entwicklung nach Potenzen von  $x$  Abstand genommen, da sie unendlich viele Glieder mit negativem Exponenten enthalten würde. Man sieht nun sofort, daß  $\lim_{x \rightarrow 0} (x \cdot f_1) = 0$  in den Fällen (a), (b), (c) immer erfüllt ist, im Falle (d) jedoch nur, wenn  $c_{-n} > -1^5$ , und im Falle (e) nur dann, wenn  $c_{-m} > 0$ . Mit der ersten Bedingung (2) sind also *unverträglich und daher auszuschließen*: (d), wenn  $c_{-n} \leq -1$  und (e), wenn  $c_{-m} < 0$ .

Die Integrationskonstante  $C_1$  hängt in einer sehr einfachen Weise mit der *Henryschen* Konstanten zusammen, die man mittels des Anstieges  $P'(0)$  des Totaldruckes  $P(x)$  in der folgenden Form darstellen kann<sup>6</sup>:

$$\left. \frac{dp_1}{dx} \right|_{x=0} = P_2 + P'(0). \tag{3}$$

Aus den vorangehenden Entwicklungen sieht man aber sofort, daß nur in den Fällen (a), (b), (c)

$$\left. \frac{dp_1}{dx} \right|_{x=0} = P_1 \cdot e^{C_1}$$

gilt, während in (d) und (e):

$$\left. \frac{dp_1}{dx} \right|_{x=0} = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}$$

je nachdem  $c_{-n} \geq 0$  bzw.  $c_{-m} \geq 0$ . Während also in diesen Fällen  $C_1$  nicht bestimmt werden kann, folgt aus (3) in (a), (b), (c):

$$C_1 = \ln \frac{P_2 + P'(0)}{P_1}, \tag{3'}$$

<sup>5</sup> Der Koeffizient  $c_{-n}$  ist in *E.-K.* mit  $A$  bezeichnet.

<sup>6</sup> *A. Huber, Anz. Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl. IIa 88, 23 (1951).*

also nur dann reell, wenn  $P_2 + P'(0) > 0$ , oder wenn die Tangente der Totaldruckkurve in  $x = 0$  die  $x$ -Achse *nicht zwischen*  $x = 0$  und  $x = 1$  schneidet, in Übereinstimmung mit einem schon früher erhaltenen Ergebnis<sup>7</sup>.

3. Nun wollen wir nachsehen, welche weitere Beschränkungen sich eventuell noch aus der zweiten Bedingung (2) ergeben, und bilden dazu aus (1):

$$\ln f_2(x) = - \int \frac{x}{1-x} \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} \cdot dx \sim - \int x \cdot \frac{d \ln f_1}{dx} \cdot dx, \quad (4)$$

wofür unser Ansatz (A) die folgenden sieben verschiedenen Fälle liefert:

$$\ln f_2(x) \sim C_2 - \begin{cases} \frac{n \cdot c_m}{2n+m} \cdot x^{2+\frac{m}{n}} + \dots & (a') \\ \frac{c_0}{2} \cdot x^2 + \frac{n \cdot c_1}{2n+1} \cdot x^{2+\frac{1}{n}} + \dots & (b') \\ \frac{n \cdot c_{-m}}{2n-m} \cdot x^{2-\frac{m}{n}} + \dots \quad (m < n) & (c') \\ c_{-n} \cdot x + \frac{n \cdot c_{-n+1}}{n+1} \cdot x^{1+\frac{1}{n}} + \dots \quad (m = n) & (d') \\ \frac{n \cdot c_{-m}}{2n-m} \cdot x^{2-\frac{m}{n}} + \dots \quad (n < m < 2n) & (e') \\ c_{-2n} \cdot \ln x + n \cdot c_{-2n+1} \cdot x^{\frac{1}{n}} + \dots \quad (m = 2n) & (f') \\ \frac{-n \cdot c_{-m}}{m-2n} \cdot x^{-\frac{m}{n}+2} + \dots \quad (m > 2n), & (g') \end{cases}$$

wobei wieder (c') und (e') nur für  $n > 1$  vorhanden sind.

Damit nun  $\lim_{x \rightarrow 0} f_2(x) = 1$ , muß in (a') bis (e') die Integrationskonstante  $C_2 = 0$  sein, während die Fälle (f') und (g') offenbar auszuschließen sind. Im Fall (g') unseres Ansatzes (A) muß also noch:

$$m < 2n$$

also  $n > 1$ , sein.

Zu sehr interessanten Ergebnissen führt die nähere Betrachtung von  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dp_2}{dx}$ ; man hat nämlich zunächst wegen  $p_2(x) = P_2 \cdot (1-x) \cdot f_2(x)$  und (4):

$$\frac{dp_2}{dx} = P_2 \cdot \left[ -f_2(x) + (1-x) \cdot \frac{df_2}{dx} \right] = -P_2 \cdot f_2(x) \cdot \left[ 1 + x \cdot \frac{d \ln f_2}{dx} \right],$$

woraus für die zulässigen Fälle des Ansatzes (A) folgt:

<sup>7</sup> A. Huber, Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss., Math.-nat. Kl. IIa 160, 181 (1951), insbesondere S. 184f. und 195f.

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dp_2}{dx} = -P_2 \cdot \begin{cases} 1 \dots & \text{(a), (b), (c)} \\ (1 + c_{-n}) \dots & \text{(d)} \\ \infty \dots & \text{(e)} \end{cases}$$

In den Fällen (a), (b), (c) gilt also auch das *Raoult'sche* Gesetz unabhängig von den besonderen Werten von  $m$  und  $n$  und den Koeffizienten  $c_m, c_0, c_{-m}$ . Da im Fall (d) der Koeffizient  $c_{-n}$  auf die *offenen* Intervalle  $c_{-n} > 0$  und  $0 > c_{-n} > -1$  beschränkt sein muß, gehen die Tangenten der  $p_2$ -Kurven in  $x = 0$  *nicht* durch den Punkt  $x = 1$  der  $x$ -Achse, können sich ihm jedoch beliebig nähern. Das *Raoult'sche* Gesetz gilt also hier zwar nicht exakt, sondern kann bloß mit beliebiger Näherung erfüllt sein, wenn  $c_{-n} \rightarrow \pm 0$ . Für  $c_{-n} \rightarrow \infty$  geht (d) in den Fall (e) über, in dem ebenfalls das *Henry'sche* Gesetz nicht besteht, entsprechend  $A = +\infty$  in *E.-K.* (S. 183).

4. Bevor wir versuchen, den Ansatz (A) zu vervollständigen, seien noch einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Das Verhalten der Funktion

$$f(x) = M \cdot x^\mu + N \cdot x^\nu + \dots,$$

wobei die  $\mu, \nu, \dots$  reell und  $\mu < \nu < \dots$  sein sollen<sup>8</sup>, wird offenbar in einer um so größeren Umgebung von  $x = +0$  durch  $M \cdot x^\mu$  allein bestimmt, je kleiner für  $x \sim 0$  das Verhältnis der ersten beiden Glieder

$$\frac{N \cdot x^\nu}{M \cdot x^\mu} = \frac{N}{M} \cdot x^{\nu-\mu}$$

ist, also je kleiner  $\frac{N}{M}$  und je größer  $\nu - \mu$  ist.

Zwei solche Funktionen  $f(x)$  mit  $\mu = \mu_1$  und  $\mu = \mu_2$  und  $M_1 \cdot M_2 > 0$  verhalten sich ferner bei  $x = +0$  im wesentlichen gleichartig, wenn auch  $\mu_1 \cdot \mu_2 > 0$ ; aber die Ordnungen ihres Verschwindens ( $\mu_1, \mu_2 > 0$ ) bzw. ihres Unendlichwerdens ( $\mu_1, \mu_2 < 0$ ) haben einen *angebbaren Unterschied*. Ersetzt man  $\frac{m}{n}$  in (A) durch  $\mu$  und läßt man von  $-2 < \mu$  angefangen  $\mu$  alle reellen Zahlen durchlaufen, so erhält man mit den Bedingungen (2) verträgliche Ansätze für  $\frac{d \ln f_1}{dx}$ , wenn noch  $M > 0$  für  $-2 < \mu < 1$  und  $M < -1$  für  $\mu = -1$  gewählt wird. Der damit erzielte Gewinn aber ist für die Praxis nur scheinbar, da man ja jede reelle Zahl  $\mu$  beliebig genau durch eine rationale Zahl  $\frac{m}{n}$  approximieren kann, wenn man nur  $n$  groß genug nimmt. So werden sich etwa die Fälle  $\mu = \sqrt{2}$  oder  $\mu = \sqrt{3}$  praktisch schon von  $\frac{m}{n} = \frac{3}{2}$  für  $x \sim 0$  kaum unterscheiden.

<sup>8</sup> Von dieser Form sind — mit Ausnahme des Typ IV — die in *E.-K.* angeführten Beispiele, da ja dort  $n > -2$  und reell sein soll.

Wir gelangen jedoch wirklich zu allgemeineren Ansätzen als (A), wenn wir von der am Anfang dieses Abschnittes gemachten Bemerkung Gebrauch machen. Setzen wir nämlich, um im Bereich der elementaren Funktionen bleiben zu können, voraus, es seien innerhalb einer jeden der drei Entwicklungen (A) alle Koeffizienten jeweils untereinander gleich, dann können wir schreiben:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = M \cdot x^\mu \cdot \left( 1 + \frac{1}{x^n} + \frac{2}{x^{2n}} + \dots \right) = \frac{M \cdot x^\mu}{1 - x^n},$$

wobei also den Fällen ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ), ( $\gamma$ ) die Annahmen  $\mu \geq 0$  entsprechen. Je größer hier  $n$  ist, desto kleiner wird die Umgebung von  $x = +0$ , in der die Funktion durch  $M \cdot x^\mu$  allein mit einer vorgeschriebenen Genauigkeit approximiert werden kann. Um zu verhindern, daß mit  $n \rightarrow \infty$  bei festem  $x > 0$  der Bruch  $\frac{M}{1 - x^n}$  selber über alle Grenzen

wächst, setzen wir noch  $M = -\frac{c}{n}$  und erhalten damit:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{M}{1 - x^n} = c \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\frac{x^n - 1}{\frac{1}{n}}} = \frac{c}{\ln x},$$

also

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = c \cdot \frac{x^\mu}{\ln x} + \dots, \quad (5)$$

indem man noch weitere Glieder höherer Ordnung in  $x$  hinzufügt. Für  $\mu \geq 0$  verschwindet also nun  $\frac{d \ln f_1}{dx}$  bei  $x = +0$  von einer um „ $\infty$ -wenig“ höheren Ordnung als  $\mu$ , für  $\mu < 0$  dagegen wird sie nur in einer um „ $\infty$ -wenig“ niedrigeren Ordnung als  $\mu$  unendlich.

Das Gegenstück zu diesem Fall ergibt sich, wenn wir in jedem der drei Ansätze (A) den Koeffizienten des zweiten Gliedes entgegengesetzt gleich dem des ersten annehmen und  $M = -c \cdot n$  setzen, also:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = M \cdot x^\mu \cdot \left( 1 - \frac{1}{x^n} \right) + \dots = c \cdot x^\mu \cdot \frac{x^{\frac{1}{n}} - 1}{\frac{1}{n}} + \dots,$$

so daß wir für  $n \rightarrow \infty$  erhalten:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = c \cdot x^\mu \cdot \ln x + \dots \quad (6)$$

Hinsichtlich der Ordnung des Verschwindens bzw. des Unendlichwerdens liegen offenbar hier die Verhältnisse gerade umgekehrt wie vorher.

Eine eingehendere Untersuchung dieser beiden neuen Ansätze zeigt, daß sich nur aus (5) für  $\mu = -1$  ein — allerdings auch nur theoretisch — interessantes Ergebnis gewinnen läßt, also in dem Typ IV von *E.-K.* Man findet nämlich leicht:

$$\begin{aligned} \ln f_1(x) &= C_1 + c \cdot \ln(-\ln x) + \dots \\ p_1(x) &= P_1 \cdot e^{C_1} \cdot x \cdot (-\ln x)^c + \dots, \end{aligned}$$

also  $\lim_{x \rightarrow 0} p_1(x) = 0$ , womit die erste Bedingung (2) erfüllt ist. Dagegen wird  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dp_1}{dx} = \begin{cases} 0 \\ \infty \end{cases}$ , je nachdem  $c \leq 0$ , also das *Henrysche* Gesetz besteht hier nicht.

Ferner wird für  $x \sim 0$ :

$$\begin{aligned} \ln f_2(x) \sim -c \cdot \int_0^x \frac{dt}{\ln t} \sim -c \cdot \frac{x}{\ln x} \cdot \left[ 1 + \frac{1}{\ln x} + \frac{2!}{(\ln x)^2} + \right. \\ \left. + \frac{3!}{(\ln x)^3} + \dots \right], \end{aligned}$$

also  $\lim_{x \rightarrow 0} f_2(x) = 1$  und daher

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dp_2}{dx} = -P_2 \cdot \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ f_2(x) \cdot \left( 1 + \frac{c}{\ln x} \right) \right\} = -P_2,$$

so daß hier das *Raoulsche Gesetz* *exakt* erfüllt ist.

Wenn aber die Ordnungen der ersten beiden Glieder nur „unendlich wenig“ voneinander verschieden sind, können beide zusammen erst für das Grenzverhalten entscheidend sein, wie das folgende Beispiel zeigt. Wir setzen  $\mu = -1$ ;  $M = c_{-1}$  und nehmen an, daß die auf das erste Glied folgenden Glieder gleiche Koeffizienten haben sollen, also:

$$\begin{aligned} \frac{d \ln f_1}{dx} &= c_{-1} \cdot x^{-1} + N \cdot x^\nu \left( 1 + x^{\frac{1}{n}} + x^{\frac{2}{n}} + \dots \right) = \\ &= c_{-1} x^{-1} + N \cdot x^\nu \frac{1}{1 - x^{\frac{1}{n}}}, \end{aligned}$$

woraus mit  $N = -c \cdot n$  für  $n \rightarrow \infty$  wie oben folgt:

$$\frac{d \ln f_1}{dx} = c_{-1} \cdot x^{-1} + c \frac{x^\nu}{\ln x} + \dots$$

Für  $\nu = -1$  haben also die ersten beiden Glieder nur einen „unendlich kleinen“ Ordnungsunterschied, und man findet leicht:

$$f_1(x) = e^{C_1} \cdot x^{c_{-1} + 1} (-\ln x)^c + \dots$$

Hier wird nun  $\lim_{x \rightarrow 0} (x \cdot f_1) = 0$  für  $c_{-1} > -1$ , aber auch noch für



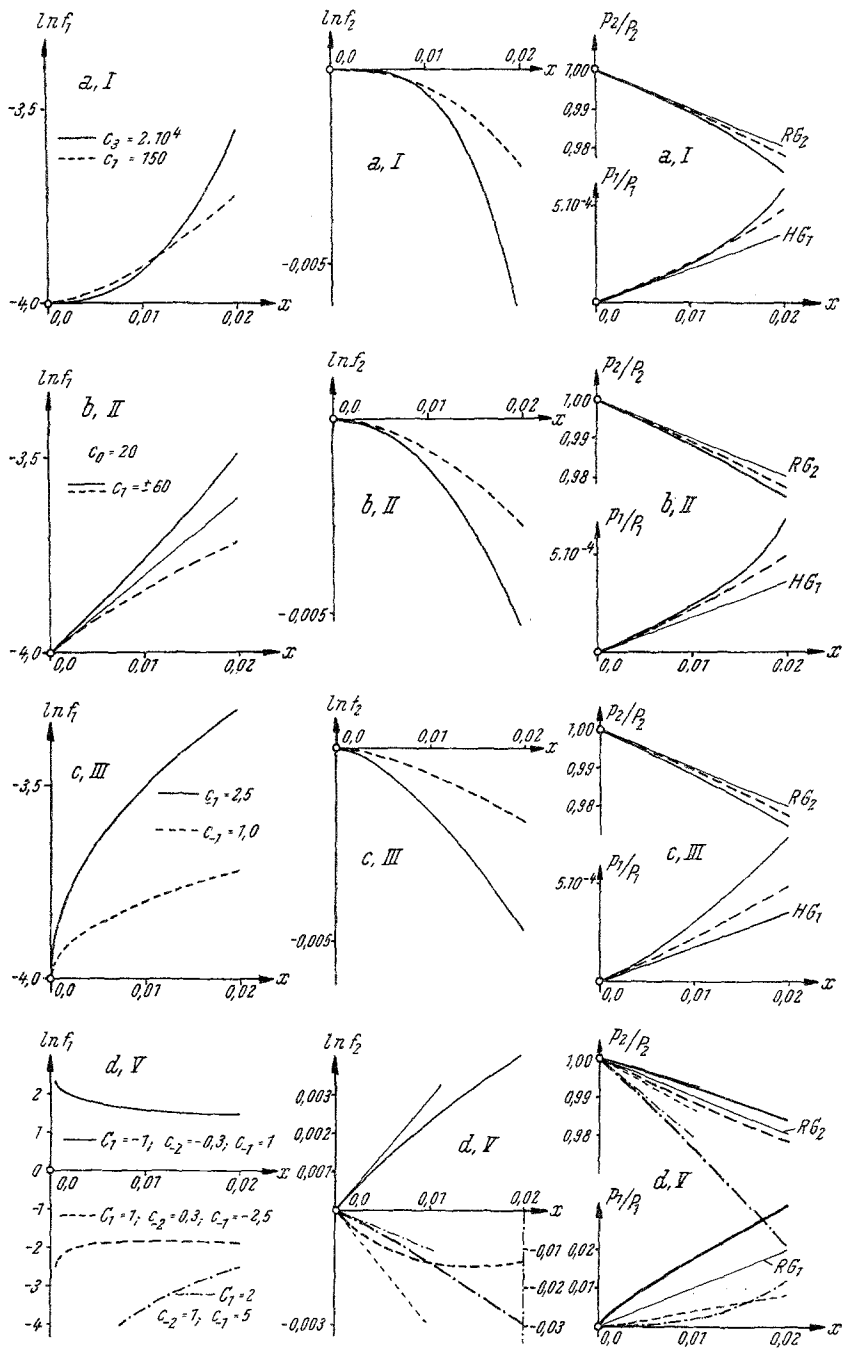


Abb. 1. Werte von  $\ln f_1$ ,  $\ln f_2$ , sowie  $p_1/P_1$  und  $p_2/P_2$  für die Mischungstypen I, II, III und V.

$c_{-1} = -1$  und  $c < 0$ , so daß die  $p_1$ -Kurve die Ordinatenachse bei  $x = 0$  von „unendlich hoher“ Ordnung berührt. Ferner wird bei  $x = 0$ :

$$\ln f_2 \sim -c_{-1} \cdot x - c \cdot \frac{x}{\ln x} + \dots,$$

also  $\lim_{x \rightarrow 0} f_2 = 1$  und somit für  $c_{-1} = -1$ :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{dp_2}{dx} = -P_2 \cdot \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ f_2(x) \cdot \left[ 1 + c_{-1} + \frac{c}{\ln x} \right] \right\} = 0,$$

entsprechend der Annahme  $A = -1$  in *E.-K.* (S. 183 und 186), wo weder das *Henrysche* noch das *Raoultsche* Gesetz gilt.

5. Die nebenstehenden Abbildungen sollen an typischen Beispielen die den erörterten Fällen entsprechenden Verhältnisse erläutern und insbesondere die dabei auftretenden verschiedenen Ordnungen der zwischen den Kurven und ihren Tangenten bei  $x = 0$  stattfindenden Berührungen veranschaulichen. Sie sind zur Erleichterung der Übersicht so angeordnet, daß die zum selben Fall gehörigen  $\ln f_1$ -,  $\ln f_2$ - und  $p_i/P_i$ -Kurven nebeneinander stehen. Die einzelnen Fälle folgen in vertikaler Richtung aufeinander und sind sowohl durch die auf den Text bezüglichen Buchstaben als auch durch die der Typenbenennung in *E.-K.* entsprechenden römischen Ziffern bezeichnet mit Ausnahme des Typs IV, der ja in dem verwendeten Klassifikationsschema nur einen Grenzfall darstellt. Darnach hätte er eigentlich zwischen c und d eingereiht werden sollen, wurde aber mit Rücksicht auf den Text ans Ende gestellt.

In allen Fällen wurde  $n = 2$  gesetzt und in a, b, c die Integrationskonstante  $C_1 = -4$  gewählt, also *exergones* Verhalten, während in den übrigen die jeweiligen  $C_1$ -Werte bei den  $\ln f_1$ -Kurven vermerkt sind. Die Koeffizienten  $c_m$  wurden nur bei den  $\ln f_1$ -Kurven angegeben, gehören aber natürlich auch zu den jeweils daneben stehenden Kurven. Für ihre Wahl waren vor allem die mir von den Herren *L. Ebert* und *F. Kohler* mitgeteilten Größenordnungen maßgebend, die sie aus dem vorhandenen experimentellen Material ermittelt haben, wofür ich ihnen bestens danke. Im Vergleich mit dem Beobachtungsmaterial stellen die Kurven allerdings schon hart an der Grenze des noch Möglichen liegende Fälle dar, was aber durch graphische Rücksichten entschuldigt sein mag.

Die  $\ln f_1$ -Kurven der ersten Spalte zeigen zunächst, wie sich die abnehmende Ordnung des ersten Gliedes im Ansatz (A) in der Art ihrer Berührung mit einer Parallelen zur  $x$ -Achse bzw. mit der Ordinatenachse widerspiegelt. In den Fällen a, b, c berühren die in der zweiten Spalte dargestellten  $\ln f_2$ -Kurven die  $x$ -Achse in  $x = 0$  mit abnehmender Ordnung, im Fall d jedoch sind ihre Tangenten in der gleichen, nur etwas schwächeren Strichart angedeutet. Im Fall e berührt die  $\ln f_2$ -Kurve die Ordinatenachse in erster Ordnung, beim Typ IV jedoch die

$x$ -Achse in „unendlich niedriger“ Ordnung, was in der Abbildung daher kaum zum Ausdruck gebracht werden konnte.

Die größte Mannigfaltigkeit weisen die  $p_i/P_i$ -Kurven der dritten Spalte auf. Wieder wirkt sich in den Fällen a, b, c die abnehmende Ordnung des ersten Ansatzgliedes in einer immer langsamer werdenden Annäherung der Kurven an die *Henry*sche ( $H G_1$ ) bzw. an die *Raoult*sche ( $R G_2$ ) Gerade aus. Da in den letzten drei Fällen die *Henry*sche Gerade

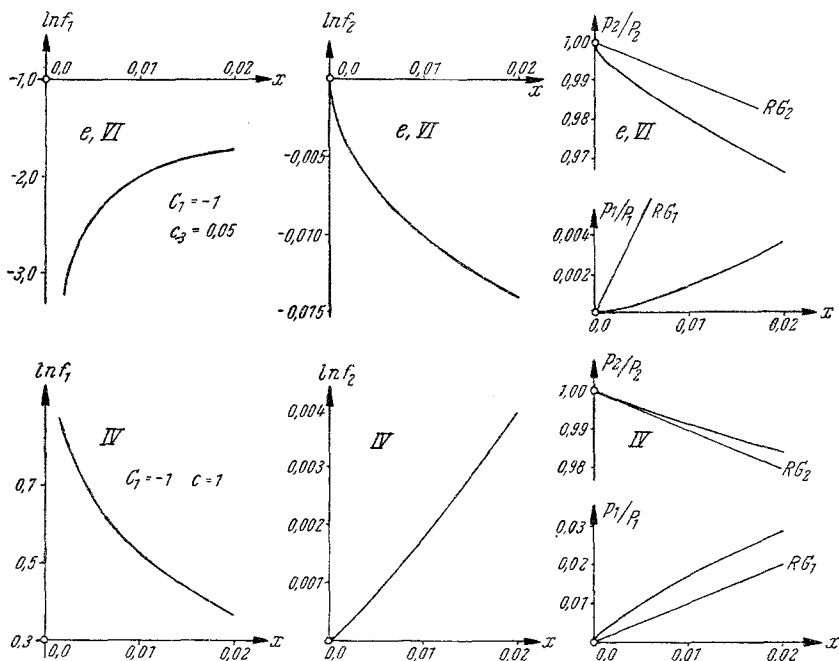


Abb. 2. Werte von  $\ln f_1$ ,  $\ln f_2$ , sowie  $p_1/P_1$  und  $p_2/P_2$  für die Mischungstypen VI und IV.

in eine der Koordinatenachsen ausartet, wurde an ihrer Stelle die zu  $x = 1$  gehörige *Raoult*sche Gerade ( $R G_1$ ) für das ideale Gemisch eingezeichnet und im Falle d sind neben der zu  $x = 0$  gehörigen *Raoult*schen Geraden ( $R G_2$ ) auch die Tangenten der  $p_2/P_2$ -Kurven angedeutet.

Da bei  $x = 0$  alle Ableitungen von  $x \cdot e^{-\frac{1}{Vx}}$  verschwinden, so berührt die  $p_1/P_1$ -Kurve im Falle e die  $x$ -Achse in unendlich hoher Ordnung (beim Vergleich mit d beachte man, daß dort die Ordinateneinheit nur ein Fünftel jener von e ist!), während die  $p_2/P_2$ -Kurve die Ordinatenachse nur in erster Ordnung berührt. Das Gegenstück zu e bildet das am Schluß des 4. Abschnittes erwähnte Beispiel. Schließlich zeigt das letzte Diagramm deutlich, daß beim Typ IV die *Raoult*sche Gerade

Tangente der  $p_2/P_2$ -Kurve ist, während die  $p_1/P_1$ -Kurve die Ordinatenachse nur in „unendlich niedriger“ Ordnung berührt, was daher wie bei  $\ln f_2$  graphisch kaum zu erkennen ist.

Es ist klar, daß den vorangehenden Betrachtungen nur eine rein theoretische Bedeutung zukommt und daß man wohl nur selten über die Zugehörigkeit eines konkreten Falles zu dem einen oder anderen Typ eine sichere Entscheidung wird treffen können, da ja gerade in dem Intervall  $0 \leq x \leq 0,02$  die unvermeidlichen Meßfehler alle jene Feinheiten stark verwischen werden, aus denen man einwandfreie Schlüsse auf die Berührungsordnung ziehen könnte. Daher erübrigt sich vorläufig auch eine Erörterung der analytischen Methoden, die zur Ermittlung jener Berührungsordnungen aus Beobachtungen dienen können.