

# Die Grenzesetze für unendliche Verdünnung als Folge eines universellen Satzes über konzentrierte Mischungen

VON ROLF HAASE\*

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforsch. 8a, 380—393 [1953]; eingegangen am 23. Januar 1953)

Es wird gezeigt, daß man die Grenzesetze für unendliche Verdünnung aus einem einzigen universellen Satze über den Konzentrationsverlauf der chemischen Potentiale in Mischungen beliebiger Konzentration ableiten kann. Dieser Satz lautet: *Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten aller Teilchenarten, als Funktionen der unabhängigen Konzentrationen betrachtet, sind als Potenzreihen in diesen Variablen mit nicht-negativen Exponenten darstellbar.* Der Satz ist thermodynamisch nicht deduzierbar, sondern als Generalisierung gewisser Aussagen der statistischen Mechanik anzusehen. Er ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Folgende Probleme in binären Systemen werden näher behandelt: die Grenzesetze für die Partialdrucke in Nichteletrolytlösungen und in Elektrolytlösungen sowie die Grenzneigung der Schmelzpunktskurve bei gleichzeitiger Dissoziation des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes. Es wird untersucht, in welchen Fällen und in welcher Form die Gesetze von Henry, Raoult und van't Hoff gelten. Außerdem werden die Grenzwerte der Ableitungen der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten nach der Konzentration sowie die Schmelzpunktskurve bei hochverdünnten Lösungen mit gleichzeitiger Dissoziation beider Komponenten diskutiert.

Vor einiger Zeit<sup>1</sup> wurde die Rolle der Grenzesetze für unendliche Verdünnung in der modernen Physikalischen Chemie untersucht. Die Problematik wurde einfachheitshalber für binäre Mischungen aufgezeigt, und die statistische Diskussion wurde mit der weiteren Beschränkung auf Nichteletrolytlösungen mit nur zwei Teilchenarten durchgeführt. Da es von Interesse ist, etwas über die Form der Grenzesetze bei beliebigen Lösungen zu erfahren, greifen wir hier das Problem nochmals auf, und zwar auf breiterer Grundlage als bisher.

Wir beginnen mit einer kurzen Skizzierung der historischen Entwicklung in der Sprache der Gibbs-Planckschen Thermodynamik.  $\mu_i$  sei das chemische Potential,  $x_i$  der Molenbruch der Teilchenart  $i$ ,  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die Gaskonstante. Die früheren Formulierungen der Grenzesetze sind äquivalent dem Ansatz  $\mu_i = \text{const} + RT \ln x_i$  (für hochverdünnte Lösungen), worin „const“ nur von Temperatur und Druck abhängt und der Molenbruch  $x_i$  — wegen der vorausgesetzten hohen Verdünnung — auch durch irgendeine andere Konzentrationsangabe ersetzt werden kann. Die älteren Autoren beriefen sich bei der Aufstellung dieses Ansatzes stets auf die Erfahrung,

die damals auf die Experimente von Henry, Pfeffer und Raoult zurückging. Die gleichzeitig gegebenen theoretischen Begründungen waren verschiedener Natur: Plausibilitätsbetrachtungen (Gibbs), qualitative kinetische Diskussionen (van't Hoff) und Anwendung der Thermodynamik auf fiktive Zustandsänderungen (van der Waals, Planck).

Keine dieser Begründungen kann vom heutigen Standpunkt aus als stichhaltig angesehen werden. Außerdem ist die obige Art der Formulierung, die sich auch heute noch in der Literatur findet, nicht sehr glücklich: Das Grenzverhalten der Funktion  $\mu_i$  wird durch das Verhalten einer zweiten Funktion ( $\text{const} + RT \ln x_i$ ) beschrieben, durch welche die ursprüngliche Funktion für kleine Intervalle der Variablenwerte approximiert wird. Daher haben schon van der Waals, van Laar, Lewis und Washburn mit Recht darauf hingewiesen, daß eine befriedigende Theorie der Lösungen von höheren Konzentrationen auszugehen habe und daß dann die „Gesetze der ideal verdünnten Lösungen“ sich als Grenzfälle ergeben müßten<sup>2</sup>.

Die allgemeine Durchführung dieses Programmes scheiterte damals daran, daß ausreichendes experimentelles Material und befriedigende theoretische

\* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

<sup>1</sup> R. Haase u. A. Münster, Z. physik. Chem. 194,

253 [1950]; A. Münster, Z. Elektrochem. 56, 525 [1952]; 57, 142 [1953].

<sup>2</sup> E.W. Washburn, Z. physik. Chem. 74, 537 [1910]; dort ausführliche Angaben über ältere Literatur.



Untersuchungen an konzentrierten Mischungen fehlten. Aber es wurde der Begriff der „idealen Mischung“ geschaffen, der sich in der Folge als äußerst fruchtbar in der Theorie der Mischungen erwies. Für das hier interessierende Problem sind jedoch die idealen Mischungen von geringerem Interesse: sie erfüllen die Grenzgesetze a fortiori und kommen in der Natur nur selten vor. Wir müssen daher nach gemeinsamen Zügen im Verhalten der realen konzentrierten Gemische suchen.

Glücklicherweise ist das experimentelle und theoretische Material heutzutage ausreichend, um allgemeinere Angaben über den Konzentrationsverlauf der Funktion  $\mu_i$  zu gestatten. Wir werden zeigen, wie man durch Verallgemeinerung gewisser genereller Aussagen der statistischen Mechanik einen universellen Satz über die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale erhält. Dieser Satz ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung und führt zu einer exakten Formulierung der Grenzgesetze, die sowohl für Elektrolyte als auch für Nichtelektrolyte und überhaupt für beliebig komplizierte Fälle gilt.

Wir werden bei der Behandlung konzentrierter Mischungen uns des formalen Ansatzes

$$\mu_i = \text{const} + RT \ln x_i + RT \ln f_i$$

bedienen, wodurch eine Funktion  $f_i$  definiert wird, die im Anschluß an Begriffsbildungen von Lewis als „Aktivitätskoeffizient“ bezeichnet wird. Dies geschieht aus reiner Zweckmäßigkeit: Die Aussagen über die Funktion  $f_i$  sind mathematisch einfacher als diejenigen über die Funktion  $\mu_i$ . Bei Nichtelektrolytlösungen ist die „Normierung“

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\ln f_i) = 0$$

gebräuchlich. Daneben gibt es noch andere Normierungen.

Leider sind seit der Einführung des Begriffes „Aktivitätskoeffizient“ einige Mißverständnisse in der Literatur aufgetreten, die das Problem der Grenzgesetze in zunehmendem Maße undurchsichtig gemacht haben:

1. Durch unbewußte a-priori-Auswahl der möglichen Funktionen für  $\ln f_i$  können die Grenzgesetze impliziert werden. Dadurch ist in der Darstellung mehrerer Autoren eine thermodynamische Ableitbarkeit der Grenzgesetze vorgetäuscht worden.

2. Durch das unter 1. genannte Mißverständnis irreführt, hat man gemeint, die Grenzgesetze seien in den beiden obigen Gleichungen bereits ent-

halten. Dies ist ein weiteres Mißverständnis: Die erste Gleichung definiert  $f_i$ , und die zweite legt nur willkürlich den Standardzustand fest, wobei lediglich die Tatsache benutzt wird, daß das chemische Potential des reinen Stoffes  $i$  eine endliche, von Null verschiedene Größe ist. Diesen Tatbestand erkennt man deutlich, wenn man den thermodynamisch möglichen Ansatz

$$RT \ln f_i = A \ln x_i$$

( $A$  unabhängig von den Konzentrationen)

macht, der mit beiden obigen Gleichungen verträglich ist, aber nicht auf die Grenzgesetze führt.

3. Es gibt andere Normierungen der Aktivitätskoeffizienten, z. B. die bei Elektrolytlösungen gebräuchliche, welche die Grenzgesetze bereits enthalten. Dadurch kann wiederum der eigentliche Charakter dieser Gesetze verwischt werden.

Aus diesen Hinweisen ergibt sich, daß eine erneute und sorgfältige Darstellung des mit den Grenzgesetzen zusammenhängenden Problemkreises nicht überflüssig ist.

## 1. Definitionen

Eine Mischphase beliebigen Aggregatzustandes („Lösung“) enthalte die Teilchenarten (Moleküle, Ionen oder Elektronen) 1, 2, ...,  $\omega$ , deren „Molzahlen“ (Molzahl = Zahl der Teilchen/Loschmidt'sche Konstante) mit  $n_1, n_2, \dots, n_\omega$  bezeichnet seien. Dann gilt für den „wahren Molenbruch“ der Teilchenart  $i$ :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^{\omega} n_k} \quad (i = 1, 2, \dots, \omega), \quad \sum_{i=1}^{\omega} x_i = 1.$$

Die Zahl der unabhängigen Bestandteile („Komponenten“), aus denen die Lösung aufgebaut werden kann, ist im allgemeinen kleiner als die Zahl der Teilchenarten. Wir bezeichnen mit  $n'_a, n'_b, \dots, n'_y, n'_z$  die (ohne Berücksichtigung des Molekularzustandes in der Lösung berechneten) Molzahlen der Komponenten a, b, ..., y, z. Diese Größen werden in Übereinstimmung mit den konventionellen chemischen Formeln, d. h. meist aus den Molekulargewichten im idealen Gaszustande berechnet. Dann gilt für den „stöchiometrischen Molenbruch“ der Komponente  $j$ :

$$x'_j = \frac{n'_j}{\sum_{k=a}^z n'_k} \quad (j = a, b, \dots, y, z), \quad \sum_{j=a}^z x'_j = 1.$$

Als unabhängige Variable, welche die Zusammensetzung der Lösung makroskopisch beschreiben, wählen wir stets die Größen  $x'_a, x'_b, \dots, x'_y$ .

In einer wäßrigen Lösung von NaCl und KCl z. B. haben wir die drei Komponenten  $H_2O$ , NaCl und KCl, aber die sechs Teilchenarten  $H_2O$ , NaCl, KCl,  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Cl^-$ . Wenn wir vollständige Dissoziation von NaCl und KCl voraussetzen, können wir die „wahren Molenbrüche“ berechnen. Im allgemeinen sind aber nur die „stöchiometrischen Molenbrüche“ von vornherein bekannt.

Die chemischen Potentiale  $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_\omega$  der einzelnen Teilchensorten können als Funktionen der Temperatur  $T$ , des Druckes  $P$  und der unabhängigen Molenbrüche  $x'_a, x'_b, \dots, x'_y$  betrachtet werden. Sind diese Funktionen bekannt, so können alle Gleichgewichtseigenschaften der Lösung berechnet werden.

Wir definieren den „Aktivitätskoeffizienten“  $f_i$  der Teilchenart  $i$  durch die Gleichung

$$\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln f_i, \quad (i = 1, 2, \dots, \omega). \quad (1)$$

Hierin ist  $\mu_{0i}(T, P)$  ein von Temperatur und Druck abhängiger Standardwert (der vorläufig noch unspezifiziert ist) und  $R$  die Gaskonstante.  $f_i$  und  $x_i$  sind (zunächst unbekannte) Funktionen der Variablen  $T, P, x'_a, x'_b, \dots, x'_y$ <sup>3</sup>.

Aus später ersichtlichen Gründen ist es zweckmäßig, die Komponente  $z$  gesondert von den übrigen Komponenten  $a, b, \dots, y$  zu behandeln. Es genügt zur Erläuterung unserer Methode, den Fall zu betrachten, bei dem die Teilchenarten  $1, 2, \dots, \omega$  durch Dissoziation aus den Komponenten hervor-

gehen<sup>4</sup>. Ein Molekül der Komponente  $j$  ( $j = a, b, \dots, y$ ) zerfalle in  $v_{jk}$  Teilchen der Sorte  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, \alpha$ ), und ein Molekül der Komponente  $z$  zerfalle in  $v_{zi}$  Teilchen der Sorte  $i$  ( $i = \beta, \gamma, \dots, \omega$ ). Dabei können einige der Partikelarten  $1, 2, \dots, \alpha$  mit einigen der Teilchenarten  $\beta, \gamma, \dots, \omega$  identisch sein.

Wir haben als Bedingungen für das homogene chemische Gleichgewicht in der Mischphase:

$$\mu_j = \sum_{k=1}^{\alpha} v_{jk} \mu_k \quad (j = a, b, \dots, y), \quad (2a)$$

$$\mu_z = \sum_{i=\beta}^{\omega} v_{zi} \mu_i. \quad (2b)$$

Dabei beziehen sich  $\mu_j$  und  $\mu_z$  zunächst auf die Teilchenarten  $j$  und  $z$ , und die Aktivitätskoeffizienten  $f_j$  und  $f_z$  sind durch Gl. (1) gegeben. Es folgt aber aus der Definition der chemischen Potentiale, daß wir  $\mu_j$  bzw.  $\mu_z$  gleich dem makroskopischen chemischen Potential der Komponente  $j$  bzw.  $z$  setzen dürfen<sup>5</sup>. Diese letzte Definition ist für den Fall der vollständigen Dissoziation sogar die einzig sinnvolle, weil dann die Teilchenarten  $j$  und  $z$  gar nicht in der Mischphase auftreten.

Die Bedingungen für das heterogene (nicht-osmotische) Gleichgewicht zwischen der betrachteten Mischphase (der „Lösung“) und einer zweiten Phase (Index\*) lauten:

$$\mu_i = \mu_i^* \quad (\text{für alle elektrisch neutralen Teilchenarten, die in beiden Phasen vorkommen}). \quad (3)$$

Das heterogene chemische Gleichgewicht zwischen der in der Phase\* vorkommenden Teilchenart  $j$  bzw.  $z$  und den in der Lösung vorhandenen Spaltprodukten wird beschrieben durch

$$dG = \sum_{j=a}^y \mu_j dn_j + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k dn_k + \mu_z dn_z + \sum_{i=\beta}^{\omega} \mu_i dn_i. \quad (b)$$

Nun ergibt sich aus den Definitionen der Molzahlen:

$$n_k = \sum_{j=a}^y v_{jk} (n'_j - n_j), \\ n_i = v_{zi} (n'_z - n_z).$$

Einsetzen dieser Beziehungen und der Gln. (2) in Gl. (b) liefert:

$$dG = \sum_{j=a}^y \mu_j dn'_j + \mu_z dn'_z,$$

woraus durch Vergleich mit Gl. (a) folgt:

$$\mu_j = \mu'_j \quad (j = a, b, \dots, y), \quad \mu_z = \mu'_z.$$

<sup>3</sup> Normieren wir alle  $f_i$  so, daß  $\mu_{0i}(T, P)$  das chemische Potential des reinen Stoffes  $i$  bei der betrachteten Temperatur und bei dem betrachteten Druck im gegebenen Aggregatzustand ist, so ist eine „ideale Mischung“ gekennzeichnet durch die im ganzen Konzentrationsintervall geltende Bedingung:  $f_i = 1$  (für alle  $i$  und einen bestimmten Druck- und Temperaturbereich). Dann ist das Problem der Grenzzesetze trivial.

<sup>4</sup> Alle anderen Arten von chemischen Reaktionen in der Mischphase (Assoziation, Solvation usw.) lassen sich vollkommen analog behandeln.

<sup>5</sup> Für eine infinitesimale Änderung der freien Enthalpie der Mischphase bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt einerseits:

$$dG = \sum_{j=a}^y \mu'_j dn'_j + \mu'_z dn'_z, \quad (a)$$

worin  $\mu'_j$  bzw.  $\mu'_z$  das makroskopische chemische Potential der Komponente  $j$  bzw.  $z$  ist, und andererseits

$$\mu_j^* = \sum_{k=1}^{\alpha} v_{jk} \mu_k \quad (j = a, b, \dots, y), \quad (4a)$$

$$\mu_z^* = \sum_{i=\beta}^{\omega} v_{zi} \mu_i. \quad (4b)$$

Diese Gleichungen gelten unabhängig davon, ob die Dissoziation in der Lösung vollständig oder unvollständig ist; nur im letzten Falle sind sie eine Konsequenz von Gl. (2) und (3).

Aus Gl. (2) und (4) folgt:

$$\mu_j = \mu_j^* \quad (j = a, b, \dots, y), \quad \mu_z = \mu_z^*. \quad (5)$$

Bisher hatten wir Aktivitätskoeffizienten nur den einzelnen Teilchenarten zugeordnet. Wir führen nun einen „mittleren Aktivitätskoeffizienten“  $f'_j$  bzw.  $f'_z$  der Komponente  $j$  bzw.  $z$  in der Lösung ein:

$$(f'_j)^{v_j} = \prod_{k=1}^{\alpha} f_k^{v_{jk}} \quad (j = a, b, \dots, y), \quad (6)$$

$$(f'_z)^{v_z} = \prod_{i=\beta}^{\omega} f_i^{v_{zi}}, \quad (7)$$

worin

$$v_j = \sum_{k=1}^{\alpha} v_{jk} \quad (j = a, b, \dots, y), \quad (8a)$$

$$v_z = \sum_{i=\beta}^{\omega} v_{zi}. \quad (8b)$$

Diese Definitionen gelten unabhängig davon, ob die Dissoziation in der Lösung vollständig oder unvollständig ist.

Die Gln. (2), (3) und (5)–(8) werden wir im 3. Abschnitt benutzen.

## 2. Universelle Gesetzmäßigkeiten

Wir fragen nun: Welche Aussage über die chemischen Potentiale oder — was infolge der Definitionsgleichung (1) auf dasselbe hinauskommt — über die Aktivitätskoeffizienten ist allen modernen statistischen Theorien und allen experimentellen Befunden gemeinsam?

Für Nichtelektrolytlösungen beliebiger Konzentration gibt es sowohl zahlreiche, auf bestimmten

Modellen basierende statistische Rechnungen<sup>6,7</sup> als auch allgemeinere Theorien<sup>8</sup>. Der gemeinsame Zug dieser Aussagen der statistischen Mechanik kann folgendermaßen charakterisiert werden: Bei Nichtelektrolytlösungen sind die chemischen Potentiale  $\mu_i$  der einzelnen Teilchenarten darstellbar durch den Ausdruck

$$\mu_i = \mu_{oi}(T, P) + RT \ln x_i + \mu_i^E,$$

worin  $\mu_i^E$  (= „excess chemical potential“) bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck eine Potenzreihe in den unabhängigen Konzentrationen ist, deren Exponenten nicht-negative ganze Zahlen (0, 1, 2, ...) sind. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung<sup>9,10</sup> und scheint auch dann noch zuzutreffen, wenn es sich um in Elektrolytlösungen gelöste Nichtelektrolyte handelt<sup>11</sup>.

In der gewöhnlichen statistischen Theorie der Elektrolytlösungen<sup>12,13</sup> beschränkt man sich darauf, den auf der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen beruhenden Anteil ( $\mu_i^{el}$ ) des chemischen Potentials  $\mu_i$  im Gebiet kleiner Konzentrationen der Elektrolyte zu berechnen. Für  $\mu_i^{el}$  ergibt sich eine Potenzreihe in den Konzentrationen, deren Exponenten durch die Folge  $1/2, 1, 3/2, 2, \dots$  dargestellt werden. Allgemeinere statistische Diskussionen<sup>14</sup> zeigen — in Übereinstimmung mit der Erfahrung —, daß für verdünnte Elektrolytlösungen gilt:

$$\mu_i = \mu_{oi}(T, P) + RT \ln x_i + \mu_i^{el}.$$

Die Erfahrung lehrt weiterhin, daß bei höheren Konzentrationen und bei gleichzeitiger Anwesenheit gelöster Nichtelektrolyte der obige Ausdruck durch weitere Terme zu ergänzen ist, die höhere Potenzen in den Konzentrationen mit positiven Exponenten enthalten.

Nun gilt definitionsgemäß [s. Gl. (1)]:

$$RT \ln f_i = \mu_i - \mu_{oi}(T, P) - RT \ln x_i,$$

wobei wir verabredet haben, daß wir als unabhängige Variable, welche die Zusammensetzung der Lösung beschreiben, die stöchiometrischen Molbruchteile  $x'_a, x'_b, \dots, x'_y$  wählen (von denen also auch die  $x_i$  abhängen). Da aber alle unsere Betrachtungen

<sup>6</sup> E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford 1952.

<sup>7</sup> F. B. Buff u. J. G. Kirkwood, *Annu. Rev. phys. Chem.* **2**, 51 [1951].

<sup>8</sup> W. G. Mc Millan u. J. E. Mayer, *J. chem. Physics* **13**, 276 [1945].

<sup>9</sup> R. Haase, *Z. Elektrochem.* **55**, 29 [1951].

<sup>10</sup> R. Haase u. W. Jost, *Proc. Third World Petr. Congr., Sect. III*, S. 54 [1951].

<sup>11</sup> F. A. Long u. W. F. Mc Devit, *Chem. Reviews* **51**, 119 [1952].

<sup>12</sup> P. Debye u. E. Hückel, *Physik. Z.* **24**, 185 [1923].

<sup>13</sup> H. S. Harned u. B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York 1950.

<sup>14</sup> J. E. Mayer, *J. chem. Physics* **18**, 1426 [1950]; J. G. Kirkwood u. F. B. Buff, *J. chem. Physics* **19**, 774 [1951].



tungen auch bei Wahl anderer Konzentrationsmaße gelten, benutzen wir bei der Formulierung in Worten den neutralen Ausdruck „Konzentrationen“ an Stelle der engeren Bezeichnung „stöchiometrische Molenbrüche“.

Die Antwort auf die zu Beginn dieses Abschnitts aufgeworfene Frage lautet also: Die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten aller Teilchenarten in einer beliebigen Mischphase sind algebraisch-analytische Funktionen in den Konzentrationen, d. h. Funktionen, die durch Reihenentwicklungen nach Potenzprodukten der Konzentrationen darstellbar sind, deren Exponenten nicht-negative ganzzahlige Vielfache eines gemeinsamen positiven Teilers sind. Wir bezeichnen solche Reihenentwicklungen der Kürze halber als „Potenzreihen mit nicht-negativen Exponenten“.

Sämtliche Ergebnisse theoretischer und experimenteller Art über die allgemeinen Züge der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten können demnach folgendermaßen zusammengefaßt werden:

*Satz 1: Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck sind die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten aller Teilchenarten als Potenzreihen mit nicht-negativen Exponenten bezüglich der unabhängigen Konzentrationen darstellbar.*

Aus Satz 1 folgt u. a.: Die Funktionen  $\ln f_i$  ( $x'_a, x'_b, \dots, x'_y$ ) nehmen endliche Grenzwerte an, wenn man zur Grenze beliebig kleiner Konzentration bezüglich irgendeiner Komponente (bei gegebenen Werten der übrigen unabhängigen Variablen) übergeht. Wir wollen insbesondere folgenden Grenzübergang betrachten:

$$\begin{aligned} x'_z \rightarrow 1, \quad x'_i \rightarrow x_i^0 \quad (i = \beta, \gamma, \dots, \omega), \\ x'_j \rightarrow 0 \quad (j = a, b, \dots, y), \quad x'_k \rightarrow 0 \quad (k = 1, 2, \dots, \alpha). \end{aligned} \quad (9)$$

Die Konstanten  $x_i^0$ , für welche die Identität

$$\sum_{i=\beta}^{\omega} x_i^0 = 1$$

gilt, geben die „wahre Zusammensetzung“ der reinen Komponente  $z$  an. Im Zusammenhang mit dem Grenzübergang (9) nennen wir die Komponente  $z$  das „Lösungsmittel“ und die Komponenten  $a, b, \dots, y$  die „gelösten Stoffe“. Wenn gewisse Partikelarten dem Lösungsmittel und einem oder mehreren der

gelösten Stoffe gemeinsam sind, so sind für die weiteren Betrachtungen diese Partikelarten stets zum Lösungsmittel, d. h. zu den Teilchenarten  $\beta, \gamma, \dots, \omega$  zu rechnen.

Wir finden für „unendliche Verdünnung“ im Sinne der Gl. (9) aus Satz 1:

$$\lim_{x'_z \rightarrow 1} (\ln f_i) = A_i \quad (i = 1, 2, \dots, \omega), \quad (10)$$

für gegebene Temperatur und gegebenen Druck. Hierin ist  $A_i$  eine endliche Größe, die auch Null sein kann und von Temperatur, Druck und Wahl des Standardzustandes abhängt<sup>15</sup>.

In manchen Fällen, z. B. bei Elektrolytlösungen, pflegt man die Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  dadurch zu „normieren“, daß man (für alle  $i$ )  $A_i = 0$  setzt. Dadurch werden konstante Terme (die dem Exponenten Null entsprechen) in den Reihenentwicklungen für die  $\ln f_i$  beseitigt.

Wir werden nun zeigen, wie aus Satz 1 rein thermodynamisch nähere Aussagen über das Grenzverhalten der Aktivitätskoeffizienten der Teilchen des Lösungsmittels folgen.

Die Gibbs-Duhemsche Gleichung besagt in unserem Falle:

$$\sum_{k=1}^{\alpha} x_k \left( \frac{\partial \ln f_k}{\partial x'_j} \right)_{T,P} + \sum_{i=\beta}^{\omega} x_i \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial x'_j} \right)_{T,P} = 0 \quad (j = a, b, \dots, y). \quad (11)$$

Bei dem durch die Gl. (9) beschriebenen Grenzübergang verschwindet nach Satz 1 die erste Summe. Dann muß aber auch die zweite Summe verschwinden. Dies ist wegen der von Null verschiedenen, durch die Zusammensetzung des reinen Lösungsmittels vorgegebenen Grenzwerte von  $x_\beta, x_\gamma, \dots, x_\omega$  allgemein nur möglich, wenn die in der zweiten Summe auftretenden Differentialquotienten für  $x'_a = 0, x'_b = 0, \dots, x'_y = 0$  einzeln verschwinden. Mit Satz 1 ergibt sich also

*Satz 2: In den Reihenentwicklungen für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten der Teilchenarten des Lösungsmittels bezüglich der Konzentrationen der gelösten Stoffe ist die Summe der nicht-negativen Exponenten jedes Potenzproduktes entweder Null (konstante Terme) oder größer als Eins.*

Die konstanten Terme in den Reihenentwicklungen für das Lösungsmittel werden wieder durch „Normierungsvorschriften“ festgelegt.

<sup>15</sup> Gl. (10) ist der mathematisch genaue Ausdruck für die von Lewis und anderen als Erfahrungssatz ausgesprochene Feststellung: „Die Aktivitäten aller

Teilchenarten werden ihren Konzentrationen proportional, wenn die Konzentrationen der gelösten Stoffe dem Wert Null zustreben.“

Die Sätze 1 und 2 gelten auch dann, wenn das „Lösungsmittel“ aus mehreren Komponenten besteht.

Aus den Sätzen 1 und 2 folgen die Grenzzesetze für unendliche Verdünnung in der allgemeinsten und strengsten Gestalt. Die Definitionsgleichung (1) ergibt, daß eine ungenaue Formulierung der Sätze 1 und 2 auf die „historische Form“ der Grenzzesetze führt: „Für genügend hohe Verdünnung ist der konzentrationsabhängige Teil der chemischen Potentiale durch den Ausdruck  $RT \ln x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, \omega$ ) gegeben“ (vgl. Einleitung). Die historische Formulierung birgt die Gefahr in sich, daß die Grenzzesetze für einen kleinen, aber endlichen Konzentrationsbereich angesetzt werden („ideal verdünnte Lösungen“). Eine solche Interpretation hat vielfach zu Mißverständnissen und falschen Schlüssen Anlaß gegeben<sup>16</sup>.

Aus den Sätzen 1 und 2 resultieren aber nicht nur zwangsläufig die bekannten speziellen Grenzzesetze (Henrysches Gesetz, Raoult'sches Gesetz, van't Hoffs Gesetze für osmotischen Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw.) in exakter Fassung, sondern auch gewisse Gesetzmäßigkeiten, die bisher — soweit überhaupt formuliert — mehr oder weniger intuitiv begründet worden sind. Zu diesen Gesetzmäßigkeiten gehören einige der unten abgeleiteten Beziehungen und die Aussagen über die Grenzneigung der Schmelz-, Umwandlungs- und eutektischen Kurven bei Systemen mit gleichzeitiger Dissoziation von Lösungsmittel und Gelöstem<sup>16a</sup>. Auch das Grenzverhalten der kalorischen Größen bzw. des Volumens folgt aus den Sätzen 1 und 2. Man braucht zu diesem Zwecke Gl. (1) nur nach der Temperatur bzw. nach dem Druck zu differenzieren. Will man schließlich die exakte Form des Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetzes für unendliche Verdünnung erhalten, so hat man die

<sup>16</sup> Die historische Formulierung wird auch in modernen Lehrbüchern der Thermodynamik und Statistischen Mechanik an die Spitze der Betrachtungen über ideal verdünnte Lösungen gestellt. Dabei werden zur Begründung meist molekularstatistische Diskussionen von hochverdünnten Lösungen durchgeführt, die aber wegen des Mangels an Strenge und Allgemeinheit kaum überzeugend sind. Wir wollen am Beispiel einer binären Mischung aus den Teilchenarten 1 („gelöster Stoff“) und 2 („Lösungsmittel“) zeigen, daß die historische Form der Grenzzesetze auch umgekehrt auf die Sätze 1 und 2 führt. Es gilt gemäß Gl. (1) für kleine Werte von  $x$  ( $= x_1$ ):

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_{01}(T, P) + RT \ln x + RT \ln f_1, \\ \mu_2 &= \mu_{02}(T, P) - RT x + RT \ln f_2.\end{aligned}$$

Gleichungen (1) und (2) mit Satz 1 zu kombinieren. Wir werden im nächsten Abschnitt an Beispielen die Deduktion spezieller Formen der Grenzzesetze aus Satz 1 durchführen.

Wir wollen schließlich noch zeigen, daß der von uns an die Spitze gestellte Satz 1 nicht etwa thermodynamisch bedingt ist. Dazu betrachten wir als einfaches Beispiel ein Gemisch aus den Teilchenarten 1 und 2.  $x$  sei der Molenbruch des Stoffes 1. Dann gilt gemäß Gl. (11):

$$x \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} = -(1-x) \frac{\partial \ln f_2}{\partial x}. \quad (11a)$$

Daraus folgt:

$$\left( \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} / \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (11b)$$

Wir geben drei Beispiele von Ansätzen, die den Gln. (11a) und (11b) und der Forderung genügen, daß für den reinen Stoff 1 bzw. 2 das chemische Potential  $\mu_1$  bzw.  $\mu_2$  eine endliche Größe ist, die aber im Widerspruch zu Gl. (10) bzw. Satz 1 stehen. Diese Ansätze sind also thermodynamisch möglich, führen jedoch nicht auf die Grenzzesetze.

Sie lauten:

$$\begin{aligned}\ln f_1 &= A + B \ln x, \\ \ln f_2 &= C + B \ln(1-x).\end{aligned} \quad (I)$$

$$\begin{aligned}\ln f_1 &= Bx^{-1/2} + Bx^{1/2}, \\ \ln f_2 &= Bx^{1/2}.\end{aligned} \quad (II)$$

$$\begin{aligned}\ln f_1 &= -\ln x + Bx^{-1/2} + Bx^{1/2}, \\ \ln f_2 &= -\ln(1-x) + Bx^{1/2}.\end{aligned} \quad (III)$$

An den Beispielen (II) und (III) sieht man, daß die Bedingung (11b) nicht notwendig impliziert, daß für  $x = 0$  entweder der Differentialquotient im Zähler verschwindet oder der Differentialquotient im Nenner unendlich wird. Der Ansatz (III) ist besonders interessant, weil er gemäß Gl. (1) auf die Beziehungen

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_{01} + B'x^{-1/2} + B'x^{1/2}, \\ \mu_2 &= \mu_{02} + B'x^{1/2}\end{aligned} \quad (IV)$$

führt, in denen überhaupt kein logarithmischer Term in den chemischen Potentialen auftritt. Faßt man Gl. (IV) als nur für verdünnte Lösungen gültig auf, so ist

Damit für kleine Werte von  $x$  diese Gleichungen von der Form

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \text{const} + RT \ln x, \\ \mu_2 &= \text{const} + RT \ln(1-x)\end{aligned}$$

sind, muß gefordert werden, daß in  $\ln f_1$  und in  $\ln f_2$  Terme mit  $\ln x$  und Potenzen mit negativen Exponenten nicht auftreten und daß in der Entwicklung für  $\ln f_2$  die niedrigste Potenz  $x^n$  mit  $n > 1$  ist.

<sup>16a</sup> R. Haase, Comptes Rendus 2e Réunion de Chimie Physique (Paris 1952). Man beachte die hier enthaltenen Berichtigungen zur Arbeit R. Haase, Z. Naturforschg. 5a, 109 [1950].

sogar die weitere [in den Ansätzen (I) und (II) für beide Komponenten mit  $B > 0$  erfüllte] Bedingung

$$\mu_i \rightarrow -\infty, \text{ wenn } x_i \rightarrow 0,$$

für den gelösten Stoff (Komponente 1) erfüllt. Diese Bedingung ergibt sich als physikalische Notwendigkeit, wenn die Komponente  $i$  im koexistierenden Dampf vorkommt: für  $x_i = 0$  verschwindet der Partialdruck. Die im vorliegenden Falle mit der Forderung  $\mu_1 \rightarrow -\infty$  für  $x \rightarrow 0$  aus Gl. (IV) folgende Vorzeichenaussage  $B' < 0$  ergibt sich auch aus der Stabilitätsbedingung  $\partial\mu_1/\partial x > 0$ .

Durch diese Betrachtungen wird ein Teil der früher<sup>1</sup> gezogenen Schlüsse hinfällig.

### 3. Beispiele für Grenzesetze in binären Systemen

Wir behandeln im folgenden binäre Lösungen im engeren Sinne, d. h. flüssige Mischungen, die aus den Komponenten a („gelöster Stoff“) und b („Lösungsmittel“) bestehen. Den aus der Einwaage bekannten stöchiometrischen Molenbruch der Komponente a bzw. b bezeichnen wir mit  $x$  bzw.  $1 - x$ . Wir nehmen der Einfachheit halber entweder gar keine oder vollständige Dissoziation in der Lösung an. Wir untersuchen in ausgewählten Beispielen die Grenzesetze für unendliche Verdünnung ( $x \rightarrow 0$ ) für Koexistenz der Lösung mit einer festen oder gasförmigen Nachbarphase. Bei teilweiser Dissoziation oder Assoziation der Komponenten in der Gasphase setzen wir voraus, daß die Partialdrucke der einzelnen Teilchenarten nach den bekannten Methoden ermittelt worden sind.

#### a) Partialdrucke in Nichtelektrolyt-lösungen

Eine binäre flüssige Mischung aus Nichtelektrolyten sei im Gleichgewicht mit Dampf. Einfachheitshalber nehmen wir an, daß die Abweichungen von den Gesetzen der idealen Gasmische im Dampf und der Einfluß des Druckes auf die Lösung zu vernachlässigen seien. Dann erhalten wir aus Gl. (1) und (3) für den Partialdruck  $p_i$  irgendeiner Teilchenart  $i$ , die in der Flüssigkeit und im koexistierenden Dampf vorkommt<sup>17</sup>:

$$p_i = p_i^0 x_i f_i. \quad (12)$$

Hierin ist  $x_i$  der wahre Molenbruch der Molekelart  $i$  in der Lösung und  $p_i^0$  der Partialdruck der Partikelart  $i$  in dem mit dem reinen flüssigen Stoff  $i$  koexi-

stenden Dampfe. Der Aktivitätskoeffizient  $f_i$  ist eine Funktion von  $T$  und  $x$  und normiert gemäß der Beziehung

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\ln f_i) = 0. \quad (13)$$

Im einfachsten Falle sind in der Lösung der gelöste Stoff und das Lösungsmittel undissoziiert, d. h. es kommen nur die Teilchenarten a und b in der Flüssigkeit vor. Sind die Molekelsorten a und b auch im koexistierenden Dampf vorhanden, so folgt aus Gl. (12) wegen  $x_a = x$ ,  $x_b = 1 - x$ :

$$p_a = p_a^0 x f_a, \quad (14a)$$

$$p_b = p_b^0 (1 - x) f_b, \quad (14b)$$

wobei die Partialdrucke  $p_a^0$  und  $p_b^0$  nur dann mit den Dampfdrucken der reinen flüssigen Stoffe a und b identisch sind, wenn im Dampf keine Assoziation bzw. Dissoziation (relativ zur Flüssigkeit) vorliegt.

Aus den Sätzen 1 und 2, der Gl. (10) und der Normierungsvorschrift (13) sowie mit der Abkürzung  $K \equiv p_a^0 e^{A_a}$  erhalten wir durch Differentiation der Gl. (14) für den Grenzfall unendlicher Verdünnung ( $x \rightarrow 0$ ):

$$\left( \frac{\partial p_a}{\partial x} \right)_{x=0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{p_a}{x} = K, \quad (15a)$$

$$\left( \frac{\partial p_b}{\partial (1-x)} \right)_{x=0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{p_b}{1-x} = p_b^0. \quad (15b)$$

Gl. (15a) bzw. Gl. (15b) ist die exakte Form des Henryschen bzw. Raoult'schen Gesetzes für „unendlich verdünnte Lösungen“. Man bezeichnet  $K$  als „Henrysche Konstante“.

Wir betrachten nun folgenden Fall: In der Lösung sei ein Molekül der Komponente a in  $\nu_a$  Teilchen der Sorte 1 und ein Molekül der Komponente b in  $\nu_b$  Teilchen der Sorte 2 vollständig dissoziiert. Dabei ist der Fall der Assoziation der Molekeln a bzw. b in der Lösung formal mitbehandelt ( $\nu_a < 1$  bzw.  $\nu_b < 1$ ). Wir nehmen wieder an, daß wir die Partialdrucke  $p_a$ ,  $p_b$ ,  $p_a^0$  und  $p_b^0$  im koexistierenden Dampf ermitteln können und daß der Dampf ein ideales Gasmisch ist. Dann gilt zunächst für den Dampf (Index\*):

$$\mu_a^* - \mu_{0a}^* = RT \ln \frac{p_a}{p_a^0}, \quad (16a)$$

$$\mu_b^* - \mu_{0b}^* = RT \ln \frac{p_b}{p_b^0}, \quad (16b)$$

worin  $\mu_{0a}^*$  bzw.  $\mu_{0b}^*$  das chemische Potential der Molekelart a bzw. b in dem aus der reinen flüssigen Komponente a bzw. b stammenden Dampfe ist.

<sup>17</sup> Es gilt bei unseren Voraussetzungen für das chemische Potential  $\mu_i^*$  in der Gasphase:  $\mu_i^* = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$ , worin  $\mu_i^0(T)$  ein nur von der Temperatur abhängiger Standardwert ist.

Die chemischen Potentiale  $\mu_a$  und  $\mu_b$  bzw.  $\mu_{0a}$  und  $\mu_{0b}$  in der flüssigen Mischung bzw. in den reinen flüssigen Komponenten a und b sind gemäß Gl. (1) und (2) gegeben durch die Gleichungen

$$\mu_a = r_a \mu_1 = r_a \mu_{01} + r_a RT \ln x_1 f_1, \quad (17a)$$

$$\mu_b = r_b \mu_2 = r_b \mu_{02} + r_b RT \ln x_2 f_2, \quad (17b)$$

$$\mu_{0a} = (\mu_a)_{x_1=1} = r_a \mu_{01}, \quad (17c)$$

$$\mu_{0b} = (\mu_b)_{x_2=1} = r_b \mu_{02}, \quad (17d)$$

wobei wir die Normierung (13) benutzt haben.

Hierin ist  $x_1$  bzw.  $x_2$  der wahre Molenbruch der Molekelart 1 bzw. 2.

Mit den Gleichgewichtsbedingungen (5) folgt:

$$\mu_a - \mu_{0a} = \mu_a^* - \mu_{0a}^*, \quad (18a)$$

$$\mu_b - \mu_{0b} = \mu_b^* - \mu_{0b}^*. \quad (18b)$$

Nun gilt für hohe Verdünnung in bezug auf den gelösten Stoff (Komponente a) wegen der Voraussetzung vollständiger Dissoziation:

$$x_1 = \frac{v_a}{v_b} x, \quad x_2 = 1 - \frac{v_a}{v_b} x. \quad (19)$$

Wir erhalten schließlich aus Gl. (16) bis (19) für hochverdünnte Lösungen:

$$p_a = p_a^0 x_1^{v_a} f_1^{v_a} = p_a^0 \left( \frac{v_a}{v_b} \right)^{v_a} x^{v_a} f_1^{v_a}, \quad (20a)$$

$$p_b = p_b^0 x_2^{v_b} f_2^{v_b} = p_b^0 \left( 1 - \frac{v_a}{v_b} x \right)^{v_b} f_2^{v_b}. \quad (20b)$$

Um die Grenzesetze für unendliche Verdünnung zu gewinnen, müssen wir die Gln. (20) nach  $x$  differenzieren, die Sätze 1 und 2 sowie die Normierungsvorschrift (13) anwenden und zur Grenze  $x \rightarrow 0$  übergeben.

Wir erhalten zunächst für den Partialdruck des gelösten Stoffes:

$$\left( \frac{\partial p_a}{\partial x} \right)_{x=0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{p_a}{x} = \begin{cases} 0 & \text{für } v_a > 1, \\ K & \text{für } v_a = 1, \\ \infty & \text{für } v_a < 1. \end{cases} \quad (21)$$

Der erste Fall ( $v_a > 1$ ) entspricht einer Dissoziation des gelösten Stoffes in der Lösung, der dritte ( $v_a < 1$ ) einer Assoziation. Der zweite Fall ( $v_a = 1$ ) ist das Henrysche Gesetz und mit Gl. (15a) identisch<sup>17a</sup>.

$$^{17a} K \equiv \frac{p_a^0}{v_a} e^{A_1} \text{ [s. Gl. (10)]}.$$

<sup>18</sup> M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1911, S. 253; E. Hückel, Z. Elektrochem. **42**, 753 [1936].

<sup>18a</sup> Auch eine evtl. vorhandene *Solvatation* des gelösten Stoffes läßt sich aus den Grenzesetzen nicht ablesen: Bei genügend hoher Verdünnung wird der

Für den Partialdruck des Lösungsmittels finden wir:

$$-\left( \frac{\partial p_b}{\partial x} \right)_{x=0} = \left( \frac{\partial p_b}{\partial (1-x)} \right)_{x=0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{p_b}{1-x} = r_a p_b^0. \quad (22)$$

Für  $r_a = 1$  (keine Dissoziation oder Assoziation des gelösten Stoffes) geht Gl. (22) in das Raoult'sche Gesetz (15b) über.

Aus den Gln. (21) und (22) ist ersichtlich, daß der Molekularzustand des gelösten Stoffes in der unendlich verdünnten Lösung aus Partialdruckmessungen bei mehreren (kleinen) Konzentrationen und Extrapolation auf  $x = 0$  ermittelt werden kann:  $r_a$  kann aus der Grenzneigung der  $p_b(x)$ -Kurve bestimmt werden. Über den Molekularzustand des Lösungsmittels können wir nichts aussagen<sup>18</sup>:  $v_b$  kommt in den Gln. (21) und (22) nicht vor. Entsprechendes gilt auch für die übrigen Grenzesetze (osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung usw.)<sup>18a</sup>.

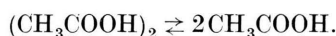
Bekannte Beispiele für die Anwendbarkeit der Gln. (21) und (22) sind die Systeme Stickstoff-tetroxyd-Chloroform<sup>19</sup> und Essigsäure-Toluol<sup>20,21</sup>.

Im ersten Falle liegt im Dampf das Dissoziationsgleichgewicht



vor. Betrachtet man  $\text{N}_2\text{O}_4$  als Komponente a, so findet man experimentell aus den Gln. (21) und (22):  $v_a = 2$ . Wählt man hingegen  $\text{NO}_2$  als gelösten Stoff, so erhält man:  $v_a = 1$ , d. h. das Henrysche und Raoult'sche Gesetz. Damit ist erwiesen, daß in der unendlich verdünnten Lösung von Stickstoff-tetroxyd in Chloroform der gelöste Stoff in Form von  $\text{NO}_2$  auftritt.

Im zweiten Falle haben wir in der Gasphase das Dissoziationsgleichgewicht



Sieht man  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  als Komponente a an, so findet man aus den Gln. (21) und (22)  $v_a = 1$ , d. h. das Henrysche und Raoult'sche Gesetz. Wählt man hingegen  $\text{CH}_3\text{COOH}$  als gelösten Stoff, so er-

wahre Molenbruch des solvatisierten gelösten Stoffes mit dem Ausdruck für  $x_1$  in Gl. (19) identisch. Vgl. hierzu Washburn<sup>2</sup>.

<sup>19</sup> G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, Wien 1927, S. 260.

<sup>20</sup> J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 178 [1900].

<sup>21</sup> K. Jellinek, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Bd. IV, Stuttgart 1933, S. 463, 550.



hält man<sup>22</sup>  $v_a = 1/2$ . Damit ist erwiesen, daß in der unendlich verdünnten Lösung von Essigsäure in Toluol der gelöste Stoff in Form von  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  vorliegt.

Bisher hatten wir Elektrolytlösungen nur dadurch ausgeschlossen, daß wir Dissoziation der Komponenten in gleichartige Molekelsorten voraussetzten. Wir machen nun von der weiteren Aussage Gebrauch (s. S. 383), daß bei Nichtelektrolytlösungen in den Potenzreihen für die  $\ln f_i$  nur nicht-negative ganze Zahlen als Exponenten auftreten. Der Einfachheit halber beschränken wir die Diskussion auf den Fall ohne Dissoziation und Assoziation in der Lösung, so daß die Komponenten a und b mit den Teilchenarten a und b in der Lösung identisch sind.

Bei Berücksichtigung der Gibbs-Duhemschen Beziehung (11) ergibt sich dann für genügend hohe Verdünnung<sup>22a</sup>:

$$\ln f_a = A + Bx - \frac{B}{2} x^2, \quad \ln f_b = -\frac{B}{2} x^2, \quad (23a)$$

(23b)

wobei die Normierung (13) berücksichtigt wurde und die Parameter  $A$  und  $B$  von der Temperatur abhängen. (Die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten hatten wir zu Beginn dieses Abschnitts zusammen mit den Abweichungen vom idealen Verhalten im Dampf ausgeschlossen.) Die Folgerungen aus den Ansätzen (23) für den Konzentrationsverlauf thermodynamischer Größen (Mischungsentropie, Verdünnungswärme, Lösungswärme, osmotischer Druck usw.) sind früher ausführlich diskutiert worden<sup>23</sup>.

<sup>22</sup> Zawidzkis<sup>20</sup> Meßpunkte bei hoher Verdünnung in bezug auf Essigsäure liegen nicht bei genügend niedrigen Konzentrationen, um die Abweichungen vom Henryschen Gesetz deutlich erkennen zu lassen, obwohl die Abweichungen vom Raoultischen Gesetz ersichtlich sind. In den Abbildungen<sup>20, 21</sup> sind die Partialdruckkurven für  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit falscher Grenz-tangente eingezeichnet.

<sup>22a</sup> Auch die theoretischen und empirischen Formeln, mit denen das thermodynamische Verhalten der Lösung einer hochmolekularen Substanz beschrieben wird, sind im Falle hoher Verdünnung von der Gestalt der Gl. (23). Die vielbenutzte halbempirische Gleichung von Flory und Huggins lautet z. B. [vgl. <sup>6</sup>]:

$$\frac{\mu_b - \mu_{b0}}{RT} = \ln(1 - \varphi) + \frac{r - 1}{r} \varphi + \chi \varphi^2. \quad (\text{I})$$

Hierin ist  $r$  der Polymerisationsgrad,  $\chi$  ein empirischer Parameter und  $\varphi$  der „Volumenbruch“ oder „Grundmolenbruch“ des Hochpolymeren:

$$\varphi = \frac{rx}{1 + (r - 1)x}. \quad (\text{II})$$

Die Ansätze (23) sind offensichtlich das einfachste Beispiel für die Sätze 1 und 2. Sie gestatten im vorliegenden Spezialfalle noch detailliertere Aussagen über die Partialdruckkurven als das Henrysche bzw. Raoultische Gesetz [Gln. (15)]. Wir erhalten nämlich aus Gl. (14) und (23):

$$p_a = p_a^0 x \exp\left(A + Bx - \frac{B}{2} x^2\right), \quad (24a)$$

$$p_b = p_b^0 (1 - x) \exp\left(-\frac{B}{2} x^2\right), \quad (24b)$$

d. h. einen allgemeinen Ausdruck für den Konzentrationsverlauf der Partialdrucke in einer verdünnten binären Lösung aus (nichtdissoziierten und nichtassoziierten) Nichtelektrolyten. Durch Differentiation nach  $x$  und Übergang zur Grenze  $x \rightarrow 0$  finden wir das Henrysche bzw. Raoultische Gesetz (15a) bzw. (15b) zurück, wobei für die Henrysche Konstante  $K$  gilt<sup>24</sup>

$$K = p_a^0 e^A. \quad (25)$$

Aus Gl. (23) und (24) folgt weiterhin:

$$\left(\frac{\partial \ln f_a}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial \ln p_a}{\partial x} - \frac{1}{x}\right)_{x=0} = B, \quad (26a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_b}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial \ln p_b}{\partial x} + \frac{1}{1-x}\right)_{x=0} = 0. \quad (26b)$$

Die bisherigen experimentellen Befunde (Partialdruckmessungen) zeigen, daß der Parameter  $B$  von der Art des Systems und von der Temperatur abhängt<sup>25</sup>.  $B$  verschwindet also nur in singulären Fällen. Dies könnte z. B. nach den vorliegenden Messungen<sup>26</sup> beim System Chloroform (a)-Äthanol (b)

Entwicklung des Logarithmus in Gl. (I) und des Nenners in Gl. (II) führt zu dem Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_b - \mu_{b0}}{RT} - \ln(1 - x) &= \ln f_b \\ &= \left[r^2 \chi - \frac{1}{2}(r - 1)^2\right] x^2 + \dots, \quad (\text{III}) \end{aligned}$$

der in Übereinstimmung mit Gl. (23b) ist.

<sup>23</sup> R. Haase, Z. Elektrochem. **56**, 51 [1952].

<sup>24</sup> Der gelegentlich in der technischen Literatur benutzte Ansatz  $p_a = p_a^0 x^n$ ,  $p_b = p_b^0 (1 - x)^n$  ( $n > 0$ ) widerspricht Satz 1 und führt daher nicht auf die Grenzgesetze.

<sup>25</sup> Benutzt man einen Ansatz, der den gesamten Konzentrationsbereich von  $x = 0$  bis  $x = 1$  umfaßt, so entspricht  $B$  im allgemeinen einer Kombination mehrerer Parameter.

<sup>26</sup> G. Scatchard u. C. L. Raymond, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1278 [1938].

bei einer Temperatur oberhalb von 55°C zutreffen<sup>26a</sup>.

### b) Partialdrucke in Elektrolytlösungen

Eine binäre flüssige Mischung aus einem Elektrolyten (Komponente a) und einem undissoziierten Nichtelektrolyten (Komponente b) sei im Gleichgewicht mit Dampf, der als ideales Gasgemisch vorausgesetzt sei und die Teilchenarten a (die Molekeln des undissoziierten Elektrolyten) und b (die Molekeln des Lösungsmittels) enthalte. Dann gilt zunächst für den Dampf (Index\*)

$$\mu_a^* - \mu_{0a}^* = RT \ln \frac{p_a}{p_a^0}, \quad (27a)$$

$$\mu_b^* - \mu_{0b}^* = RT \ln \frac{p_b}{p_b^0}, \quad (27b)$$

worin die Symbole dieselbe Bedeutung wie in Gl. (16) haben, abgesehen davon, daß hier die Dissoziationsprodukte des gelösten Stoffes (Komponente a), d. h. die Ionen, nicht im Dampf vorkommen können, so daß wir unter  $p_a^0$  stets den Dampfdruck des (gegebenenfalls hypothetischen) reinen flüssigen Stoffes a zu verstehen haben.

Zerfällt ein Molekül des Elektrolyten in  $r_1, r_2, \dots, r_\alpha$  Ionen der Sorte 1, 2, ...,  $\alpha$ , so gilt für die chemischen Potentiale in der Lösung gemäß Gl. (1), (2a), (6) und (8a)

$$\mu_a = \sum_{k=1}^{\alpha} r_k \mu_k = \sum_{k=1}^{\alpha} r_k \mu_{0k} + \sum_{k=1}^{\alpha} r_k RT \ln x_k + r_a RT \ln f'_a, \quad (28a)$$

$$\mu_b = \mu_{0b} + RT \ln x_b f_b, \quad (28b)$$

worin

$$f'_a = f_1^{\frac{r_1}{r_a}} f_2^{\frac{r_2}{r_a}} \dots f_\alpha^{\frac{r_\alpha}{r_a}} \quad (29)$$

der „mittlere Aktivitätskoeffizient“ des Elektrolyten und

$$r_a = r_1 + r_2 + \dots + r_\alpha \quad (30)$$

<sup>26a</sup> Sollte der Fall  $B = 0$  (für alle Temperaturen) wirklich vorkommen, wie es Ebert und Mitarbb.<sup>27, 28</sup> für möglich halten, so widerspricht dies weder Satz 1 noch einer im Sinne von Gl. (23) fortgesetzten Potenzreihe (Ansatz von Margules), wohl aber den bisherigen statistischen Theorien, nach denen das Glied mit  $B$  der wichtigste Term in der Reihenentwicklung ist.

<sup>27</sup> L. Ebert, H. Tschamler u. F. Kohler, Mh. Chem. 82, 63 [1951].

<sup>28</sup> L. Ebert u. F. Kohler, Mh. Chem. 84, 181 [1953].

<sup>29</sup> Ist der Elektrolyt bei der gegebenen Temperatur

die Zahl der Ionen ist, in die eine Elektrolytmolekel zerfällt. Die  $x_k$  und  $x_b$  sind die wahren Molenbrüche der Ionen und des Lösungsmittels. Mit  $x$  bzw.  $1 - x$  bezeichnen wir wieder den stöchiometrischen Molenbruch des Elektrolyten bzw. des Lösungsmittels.

Wir wählen die Normierungen

$$\lim_{x \rightarrow 1} (r_a \ln f'_a) = - \sum_{k=1}^{\alpha} r_k \ln x_k^0, \quad (31a)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} (\ln f_b) = 0, \quad (31b)$$

wobei die  $x_k^0 (\neq 0)$  die Werte der  $x_k$  im reinen flüssigen Elektrolyten ( $x = 1$ ) bei der betrachteten Temperatur sind<sup>29</sup>. Damit finden wir für das chemische Potential  $\mu_{0a}$  bzw.  $\mu_{0b}$  der reinen flüssigen Komponente a bzw. b:

$$(\mu_a)_{x=1} = \mu_{0a} = \sum_{k=1}^{\alpha} r_k \mu_{0k}, \quad (32a)$$

$$(\mu_b)_{x=0} = (\mu_b)_{x_b=1} = \mu_{0b}. \quad (32b)$$

Mit den Gleichgewichtsbedingungen (5) folgt:

$$\mu_a - \mu_{0a} = \mu_a^* - \mu_{0a}^*, \quad (33a)$$

$$\mu_b - \mu_{0b} = \mu_b^* - \mu_{0b}^*. \quad (33b)$$

Für hohe Verdünnung in bezug auf den Elektrolyten (Komponente a) gilt bei vollständiger Dissoziation des Elektrolyten [s. Gl. (30)]:

$$x_k = r_k x \quad (k = 1, 2, \dots, \alpha), \quad x_b = 1 - r_a x. \quad (34)$$

Wir erhalten schließlich aus Gln. (27), (28), (32), (33) und (34) für hochverdünnte Lösungen<sup>30</sup>:

$$p_a = p_a^0 \prod_{k=1}^{\alpha} x_k^{r_k} (f'_a)^{r_a} = p_a^0 \prod_{k=1}^{\alpha} r_k^{r_k} x^{r_a} (f'_a)^{r_a}, \quad (35a)$$

$$p_b = p_b^0 x_b f_b = p_b^0 (1 - r_a x) f_b. \quad (35b)$$

Um die Grenzgesetze für unendliche Verdünnung zu gewinnen, müssen wir die Gln. (35) nach  $x$  differenzieren, die Sätze 1 und 2 sowie die Normierungs-

merklich flüchtig, so wird er bei dieser Temperatur auch im reinen flüssigen Zustande existieren können. Man denke an HCl. Trifft allerdings die Annahme  $x_k^0 \neq 0$  nicht zu, so würde die Normierung (31a) der Gl. (10) widersprechen und damit physikalisch unerlaubt sein. In diesem Falle ist eine hypothetische Flüssigkeit ( $x = 1, x_k^0 \neq 0$ ) als Standardzustand zu wählen.

<sup>30</sup> Gl. (35a) kann nicht zur absoluten Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten  $f'_a$  benutzt werden, weil wir kein sicheres Mittel zur Verfügung haben, um festzustellen, ob  $p_a^0$  einer realen oder einer hypothetischen Flüssigkeit entspricht.

vorschriften (31) anwenden und zur Grenze  $x \rightarrow 0$  übergehen.

Wir erhalten zunächst für den Partialdruck des Elektrolyten, wenn wir Gl. (29) und die Bedingung  $r_a > 1$  berücksichtigen:

$$\left(\frac{\partial p_a}{\partial x}\right)_{x=0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{p_a}{x} = 0. \quad (36)$$

Für den Partialdruck eines gelösten Elektrolyten — und überhaupt jedes Stoffes, der nicht denselben Molekularzustand in der Lösung und im Dampf hat [vgl. Gl. (21)] — ist mithin das Henrysche Gesetz ungültig.

Für den Partialdruck des Lösungsmittels finden wir [vgl. Gl. (22)]:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial p_b}{\partial x}\right)_{x=0} &= \left(\frac{\partial p_b}{\partial (1-x)}\right)_{x=0} \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{p_b}{1-x} = r_a p_b^0. \end{aligned} \quad (37)$$

Die Grenzneigung der  $p_b(x)$ -Kurve liefert demnach die Größe  $r_a$  (vgl. die Kurven in <sup>21</sup>). Differenzieren wir hingegen Gl. (35 b) nach  $x_b$ , so erhalten wir mit Gl. (34):

$$\left(\frac{\partial p_b}{\partial x_b}\right)_{x_b=1} = \left(\frac{\partial p_b}{\partial x} \frac{dx}{dx_b}\right)_{x=0} = \lim_{x_b \rightarrow 1} \frac{p_b}{x_b} = p_b^0. \quad (38)$$

Wählen wir also den wahren Molenbruch  $x_b$  des Lösungsmittels als Variable, so gilt für den Grenzübergang  $x_b \rightarrow 1$  das Raoult'sche Gesetz (vgl. Fig. 2 bei Darmois<sup>31</sup>).

Um Aussagen über das Grenzverhalten der Funktionen  $\ln f'_a$  und  $\ln f_b$  zu gewinnen, benutzen wir die weitere Tatsache (s. S. 383), daß bei Elektrolytlösungen in den Potenzreihen für die  $\ln f_k$  ( $k = 1, 2, \dots, \alpha$ ) und damit [s. Gl. (29)] auch für  $\ln f'_a$  als niedrigste Potenz  $x^{1/2}$  auftritt.

Es folgt aus der Gibbs-Duhemschen Gleichung (11) mit Gl. (29)

$$r_a x \frac{\partial \ln f'_a}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \ln f_b}{\partial x} = 0. \quad (39)$$

Diese Gleichung gilt bei vollständiger Dissoziation für beliebige Konzentrationen.

Wir können nun nach Obigem für hochverdünnte Elektrolytlösungen ansetzen:

$$\ln f'_a = A + Bx^{1/2}. \quad (40a)$$

Daraus folgt mit Gl. (39):

$$\ln f_b = r_a B \left( x^{1/2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-x^{1/2}}{1+x^{1/2}} \right) \approx -\frac{r_a B}{3} x^{3/2}. \quad (40b)$$

Die Gln. (40) sind ein weiteres einfaches Beispiel für die Sätze 1 und 2<sup>32</sup>. Die Theorie von Debye und Hückel<sup>12</sup> erlaubt die Berechnung des Koeffizienten  $B$ .

Wir erhalten aus Gl. (40):

$$\left(\frac{\partial \ln f'_a}{\partial x}\right)_{x=0} = \infty, \quad (41a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_b}{\partial x}\right)_{x=0} = 0, \quad (41b)$$

in bemerkenswertem Gegensatz zu den Gln. (26), die für Nichtelektrolytlösungen gelten<sup>33</sup>.

### c) Schmelzpunktserniedrigung eines dissoziierenden Stoffes

Wir betrachten als letztes Beispiel eine binäre flüssige Mischung, in denen beide Komponenten (a und b) dissoziiert sind und gegebenenfalls gemeinsame Partikelarten enthalten, im Gleichgewicht mit der reinen festen Komponente b. Die Zusammensetzung der Lösung sei wieder durch den stöchiometrischen Molenbruch  $x$  bzw.  $1-x$  des gelösten Stoffes (der Komponente a) bzw. des Lösungsmittels (der Komponente b) charakterisiert.

Wir haben dann als einzige Gleichgewichtsbedingung gemäß Gl. (5):

$$\mu_b(T, P, x) = \mu_b^*(T, P). \quad (42)$$

Hierin ist  $\mu_b$  bzw.  $\mu_b^*$  das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung bzw. in der koexistierenden reinen festen Phase.

Es gelten die allgemeinen thermodynamischen Beziehungen

$$\mu_b = H_b - TS_b = \mu_b^* = H_b^* - TS_b^*, \quad (43a)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_b}{\partial T}\right)_{P,x} = -S_b, \quad \left(\frac{\partial \mu_b^*}{\partial T}\right)_P = -S_b^*, \quad (43b)$$

$$\ln f_b = -\frac{r_a B}{3} x^{\frac{3}{2}} - \frac{r_a C}{2} x^2.$$

<sup>33</sup> Die Gln. (41) sind ein Beispiel dafür, daß auch bei wirklich vorkommenden Systemen die Bedingung (11b), für die Komponenten a und b angeschrieben, nicht notwendig zur Folge hat, daß *entweder* der Differentialquotient im Zähler Null *oder* der Differentialquotient im Nenner unendlich wird.

<sup>31</sup> E. Darmois, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5), 17, 1 [1950].

<sup>32</sup> Bei der üblichen Normierung wird  $A = 0$  gesetzt (vgl. S. 384). In Gl. (40) sind die Normierungen (31) benutzt. Der *formal* einfachste Ansatz für höhere Konzentrationen, der Gl. (39) genügt, würde sein:

$$\ln f'_a = A + Bx^{\frac{1}{2}} + Cx - \frac{B}{3} x^{\frac{3}{2}} - \frac{C}{2} x^2,$$

worin  $H_b$  bzw.  $H_b^*$  die partielle molare Enthalpie der Komponente b in der Lösung bzw. im festen Körper und  $S_b$  bzw.  $S_b^*$  die partielle molare Entropie der Komponente b in der Lösung bzw. im festen Körper ist.

Die Bedingung für eine infinitesimale Verschiebung des Gleichgewichts bei konstantem Druck lautet gemäß Gln. (42) und (43 b):

$$-S_b dT + \left( \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right)_{T,P} dx = -S_b^* dT,$$

wofür wir mit Gl. (43 a) und der Abkürzung

$$L = H_b - H_b^* \quad (44)$$

schreiben können:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T}{L} \left( \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right)_{T,P} \quad (P \text{ konstant}). \quad (45)$$

$L$  ist die „differentielle Schmelzwärme“.

Mit der Stabilitätsbedingung

$$\left( \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right)_{T,P} < 0$$

folgt aus Gl. (45), daß  $dT/dx$  und  $L$  stets entgegengesetztes Vorzeichen haben. Da bei den weitaus meisten Systemen  $L > 0$  ist, so resultiert in diesen Fällen eine *Schmelzpunkterniedrigung* bei Zusatz des Fremdstoffes (der Komponente a).

Eine Molekel der Komponente b zerfalle in der Lösung in  $v_\beta, v_\gamma, \dots, v_\omega$  Teilchen (Molekeln oder Ionen) der Sorte  $\beta, \gamma, \dots, \omega$ . Wir erhalten dann aus den Gln. (1), (2b), (7) und (8b)<sup>34</sup>:

$$\mu_b = \sum_{i=\beta}^{\omega} v_i \mu_{0i}(T, P) + \sum_{i=\beta}^{\omega} v_i RT \ln x_i + v_b RT \ln f'_b, \quad (46)$$

worin

$$f'_b = f_\beta^{\frac{v_\beta}{v_b}} f_\gamma^{\frac{v_\gamma}{v_b}} \dots f_\omega^{\frac{v_\omega}{v_b}} \quad (47)$$

der „mittlere Aktivitätskoeffizient“ des Lösungsmittels und

$$v_b = v_\beta + v_\gamma + \dots + v_\omega \quad (48)$$

die Zahl der Teilchen ist, in die eine Lösungsmittelmolekel zerfällt. Die  $x_i$  sind die wahren Molenbrüche der Spaltprodukte des Lösungsmittels.

Wir nehmen nun an, die Dissoziation des Lösungsmittels und des Gelösten sei vollständig und die Teilchenarten  $\beta$  und  $\gamma$  seien dem Lösungsmittel

<sup>34</sup> Da hier das Lösungsmittel die Komponente b ist, haben wir für den Index  $z$  den Index b einzusetzen.

und dem Gelösten gemeinsam, während die Partikelsorten 1, 2, ...,  $\alpha$  ausschließlich dem gelösten Stoff und die Partikelarten  $\delta, \epsilon, \dots, \omega$  ausschließlich dem Lösungsmittel angehören. Die Zahl der Teilchen der Sorte  $\beta$  bzw.  $\gamma$ , die eine Molekel des gelösten Stoffes liefert, sei  $v'_\beta$  bzw.  $v'_\gamma$ . Die Gesamtzahl der Partikeln, in die ein Molekül des Gelösten zerfällt, sei  $v_a$ . Dann finden wir aus den Definitionen der wahren und stöchiometrischen Molenbrüche folgende Zusammenhänge:

$$x_\beta = \frac{v_\beta (1-x) + v'_\beta x}{v_b (1-x) + v_a x}, \quad (49a)$$

$$x_\gamma = \frac{v_\gamma (1-x) + v'_\gamma x}{v_b (1-x) + v_a x}, \quad (49b)$$

$$x_i = \frac{v_i (1-x)}{v_b (1-x) + v_a x}, \quad (i = \delta, \epsilon, \dots, \omega). \quad (49c)$$

Aus Gln. (45), (46), (48) und (49) erhalten wir die für beliebige Konzentrationen gültige Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= \frac{RT^2}{L} \left[ \sum_{i=\beta}^{\omega} v_i \frac{d \ln x_i}{dx} + v_b \left( \frac{\partial \ln f'_b}{\partial x} \right)_{T,P} \right] \\ &= \frac{RT^2}{L} \left[ \frac{(v_\beta + v_\gamma)(v_b - v_a)}{v_b (1-x) + v_a x} + \frac{v_\beta (v'_\beta - v_\beta)}{v_\beta (1-x) + v'_\beta x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{v_\gamma (v'_\gamma - v_\gamma)}{v_\gamma (1-x) + v'_\gamma x} - \frac{v_a (v_b - v_\beta - v_\gamma)}{(1-x)[v_b (1-x) + v_a x]} \right. \\ &\quad \left. + v_b \left( \frac{\partial \ln f'_b}{\partial x} \right)_{T,P} \right]. \quad (50) \end{aligned}$$

Aus Satz 2 folgt [s. Gl. (47)]:

$$\left( \frac{\partial \ln f'_b}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (51)$$

Ferner muß für den Grenzübergang  $x \rightarrow 0$  gelten:  $T \rightarrow T_0$ ,  $L \rightarrow L_0$ , wobei  $T_0$  die Schmelztemperatur und  $L_0$  die Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur  $T_0$  ist. Demnach finden wir für den Grenzfall unendlicher Verdünnung aus Gl. (50) mit  $\Delta T = T - T_0$ :

$$\left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{x} = -v \frac{RT_0^2}{L_0}, \quad (52)$$

worin

$$v = v_a - v'_\beta - v'_\gamma \quad (53)$$

die Zahl derjenigen durch Dissoziation einer Molekel des Gelösten entstandenen Teilchen ist, die *nicht* Dissoziationsprodukte des Lösungsmittels sind.

Gl. (52) ist von großer Bedeutung für die Ermittlung des Molekularzustandes von Salzschnellen<sup>16a,31</sup>. Eine analoge Beziehung gilt auch für die durch Fremdstoffzusatz erfolgende Erniedrigung der Umwandlungstemperatur (bei inkongruent



schmelzenden Verbindungen) und der eutektischen Temperatur:<sup>6a, 31</sup> Der Beweis der Formeln in diesen analogen Fällen wurde an anderer Stelle<sup>16a</sup> gegeben.

Beispiele für die Anwendung von Gl. (52) sind die Schmelzpunktserniedrigungen bei  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  durch Zusatz von Harnstoff, Methanol, KCl,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ . Man findet<sup>31</sup> experimentell nach Gl. (52) ziemlich genau folgende Werte von  $\nu$  für die Stoffe in der angegebenen Reihenfolge: 1, 1, 1, 2, 3, 4, 5. Dies bedeutet, daß sowohl das geschmolzene Calciumchlorid-Hexahydrat als auch die zugesetzten Elektrolyte praktisch vollständig dissoziiert sind. Für KCl bzw.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ergibt sich deshalb der Wert  $\nu = 1$  bzw.  $\nu = 2$ , weil hier die Ionen  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{Ca}^{++}$  nicht mitgezählt werden dürfen [s. Gl. (53)], da sie auch durch Dissoziation des Lösungsmittels entstehen. In diesen Fällen gestatten also Schmelzpunktmessungen eine beschränkte Aussage über den Molekularzustand des Lösungsmittels.

Schon früher hat man Beobachtungen gemacht, die den obigen analog sind, sie aber zunächst falsch gedeutet<sup>35</sup>. Eine qualitative<sup>36</sup> bzw. semiquantitative<sup>37</sup> Diskussion, welche die genannten Ergebnisse prinzipiell in das rechte Licht rückt, ist der hier wiedergegebenen strengen Behandlung<sup>16a</sup>, die wesentlichen Gebrauch von Satz 1 (bzw. dem daraus folgenden Satz 2) macht, vorausgegangen<sup>38</sup>.

Enthalten Lösungsmittel und gelöster Stoff keine gemeinsamen Teilchenarten, so wird  $\nu = \nu_a$ , und Gl. (52) geht in die van't Hoff'sche Formel über. In diesem Falle kann über den Molekularzustand des Lösungsmittels nichts mehr ausgesagt werden (vgl. S. 382).

Sind sämtliche Dissoziationsprodukte des gelösten Stoffes im Lösungsmittel bereits vorhanden, so wird  $\nu = 0$ , und wir finden aus Gl. (52):

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = 0. \quad (54)$$

Für eine Schmelze von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  z. B. gilt Gl. (54) bei Zufügung von  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ . Da hier  $L > 0$  ist, handelt es sich bei dem durch Gl. (54) beschriebenen stationären Punkt um ein Maximum („dystektischer Punkt“).

Wir wollen nun Gl. (50) integrieren.

<sup>35</sup> O. Sackur, Z. physik. Chem. **78**, 550 [1912].

<sup>36</sup> W. C. Bray, Z. physik. Chem. **80**, 251 [1912].

<sup>37</sup> G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamik, McGraw-Hill, Wien 1927, S. 185 und 357.

<sup>38</sup> Vgl. auch E. Kordes, W. Bergmann u. W. Vogel, Z. Elektrochem. **55**, 600 [1951].

Für den Aktivitätskoeffizienten  $f'_b$  wählen wir die Normierung:

$$\lim_{x \rightarrow 0} (\nu_b \ln f'_b) = - \sum_{i=\beta}^{\omega} \nu_i \ln \frac{\nu_i}{\nu_b}. \quad (55)$$

Dann erhalten wir aus Gl. (46) und (49):

$$(\mu_b)_{x=0} = \mu'_b = \sum_{i=\beta}^{\omega} \nu_i \mu_{0i}(T, P).$$

Mit Hilfe der Relationen [s. Gl. (43)]

$$H_b = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_b}{T} \right), \quad H_{0b} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_{0b}}{T} \right)$$

( $H_{0b}$  = molare Enthalpie des reinen flüssigen Lösungsmittels) finden wir somit aus Gl. (44) und (46):

$$L = -\nu_b RT^2 \frac{\partial \ln f'_b}{\partial T} + L'(T), \quad (56)$$

worin  $L'(T) = H_{0b} - H_b^*$  die molare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur  $T$  ist. Ferner gilt für das vollständige Differential  $d \ln f'_b$  bei konstantem Druck die Beziehung:

$$d \ln f'_b = \frac{\partial \ln f'_b}{\partial T} dT + \frac{\partial \ln f'_b}{\partial x} dx. \quad (57)$$

Einsetzen von Gln. (56) und (57) in Gl. (50) und Integration bei Berücksichtigung der Gln. (49) und (55) ergibt schließlich:

$$\int_{T_0}^T \frac{L'(T)}{RT^2} dT = \sum_{i=\beta}^{\omega} \nu_i \ln x_i + \nu_b \ln f'_b. \quad (58)$$

Die exakte Gl. (58) wollen wir nun für den Fall hoher Verdünnung diskutieren.

Setzen wir die  $x_i$  aus Gl. (49) ein und entwickeln die  $\ln x_i$  bis zum quadratischen Gliede in  $x$ , so erhalten wir mit Gl. (53):

$$\sum_{i=\beta}^{\omega} \nu_i \ln x_i = \sum_{i=\beta}^{\omega} \nu_i \ln \frac{\nu_i}{\nu_b} - \nu x - \frac{1}{2} \left( 2\nu - \frac{\nu_a^2}{\nu_b} + \frac{\nu'_\beta{}^2}{\nu_\beta} + \frac{\nu'_\gamma{}^2}{\nu_\gamma} \right) x^2. \quad (59)$$

Den Term  $\nu_b \ln f'_b$  hätten wir nun folgerichtigerweise ebenfalls bis zum quadratischen Gliede zu entwickeln. Im allgemeinen sind jedoch die Koeffizienten nicht bekannt. Wir wissen nur aus Satz 2, daß die niedrigste Potenz in den  $\ln f_i$  und damit auch in  $\ln f'_b$  [s. Gl. (47)] von der Form  $x^n$  mit  $n > 1$  sein muß. Wir können also schreiben [s. Gl. (55)]:

$$\nu_b \ln f'_b = - \sum_{i=\beta}^{\omega} \nu_i \ln \frac{\nu_i}{\nu_b} + Bx^n + \text{höhere Potenzen in } x \quad (n > 1). \quad (60)$$

Wenn wir schließlich noch

$$L'(T) = L_0, T_0 T = T_0^2$$

setzen, leiten wir aus Gl. (58)–(60) die für hochverdünnte Lösungen gültige Beziehung ab:

$$\frac{\Delta T}{x} = - \frac{RT_0^2}{L_0} \left[ \nu + \frac{1}{2} \left( 2\nu' - \frac{\nu_a^2}{\nu_b} + \frac{\nu_\beta'^2}{\nu_\beta} + \frac{\nu_\gamma'^2}{\nu_\gamma} \right) x - Bx^{n-1} \dots \right]. \quad (61)$$

Die Experimente an geschmolzenen Salzen und Salzhydraten<sup>31,38</sup> zeigen, daß die  $(\Delta T/x)(x)$ -Kurven in verdünnten Lösungen linear und nahezu parallel zur  $x$ -Achse verlaufen. Dies kann nach Gl. (61) nur auf einer weitgehenden Kompensation des in  $x$  linearen Terms mit dem Ausdruck  $Bx^{n-1} + \dots$  beruhen. Die Annahme, der Aktivitätskoeffizient  $f'_b$  sei wegen der praktisch unveränderlichen Ionenstärke der Lösung weitgehend unabhängig von der Konzentration, entspricht nicht den Versuchsergebnissen, da der Koeffizient von  $x$  in Gl. (61) erhebliche Neigungen ergeben würde. Diese Annahme geht ja auch von einer sicherlich unerlaubten An-

wendung der Ergebnisse der Debye-Hückel-Theorie aus. Noch bedenklicher sind die Versuche mancher Autoren, die Abweichungen vom waagerechten Verlauf der  $(\Delta T/x)(x)$ -Kurven auf unvollständige Dissoziation zurückzuführen und diese mittels des klassischen Massenwirkungsgesetzes zu diskutieren; denn selbst bei einer idealen Mischung ( $\ln f'_b = \text{const}$  im gesamten Konzentrationsgebiet) würde der Term mit  $x$  in Gl. (61) nicht verschwinden.

Es sei abschließend noch einmal darauf hingewiesen, daß wir zur Ableitung der allgemeinen Ergebnisse dieses Kapitels, z. B. der Grenzzesetze (15), (21), (22), (36), (37), (38) und (52), an nichtthermodynamischen Grundlagen nur die Sätze 1 und 2 benutzt haben, was wir an den betreffenden Stellen im Text hervorgehoben haben. Da Satz 2 thermodynamisch aus Satz 1 folgt, so ist klar ersichtlich, daß die Grenzzesetze für unendliche Verdünnung aus einem einzigen Satz über konzentrierte Mischungen (Satz 1) abgeleitet werden können.

Herrn Prof. E. Hückel, Marburg, danke ich herzlich für wertvolle Kritik.

## NOTIZEN

### Neue neutrale Teilchen in der kosmischen Strahlung?

Von W. Bothe

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für med. Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforsch. **8a**, 393–394 [1953]; eingeg. am 4. Mai 1953)

Die Deutung des 2. bis 4. Maximums der Schauer-auslösekurve (Rossi-Kurve) stößt auf so tiefgreifende Schwierigkeiten, daß der starke Verdacht auftaucht, daß hier neue, bisher unbekannte Teilchen und Wechselwirkungsarten im Spiele sind<sup>1–4</sup>. Die Hauptschwierigkeit liegt, mindestens beim 2. Maximum bei ca. 16 cm Pb, darin, daß in der Nebelkammer die entsprechenden Schauer nicht gefunden werden konnten, jedenfalls nicht in der zu erwartenden Häufigkeit. Zwar haben die Zählrohrmessungen bereits ergeben, daß die Schauer des 2. Maximums wahrscheinlich aus einem Meson und einer nicht oder sehr schwach ionisierenden Begleitstrahlung bestehen<sup>3</sup>, aber auch eine solche Begleitstrahlung sollte sich nach bisherigen Vorstellungen

in der Nebelkammer irgendwie bemerkbar machen, wenn sie in der Lage ist, Zählrohre zum Ansprechen zu bringen.

Im folgenden soll ein Weg angedeutet werden, wie man durch Annahme einer neuen Teilchenart dieser Schwierigkeit entgehen kann. Bei der zunächst sehr großen Zahl solcher Möglichkeiten soll das Auswahlprinzip gelten, daß *keine neuen Naturkonstanten* eingeführt werden sollen. Die Schwierigkeit verschwindet offenbar, wenn man annehmen kann, daß in den fraglichen Schauern Teilchen vorkommen, deren Ionisierungsdichte so klein ist, daß ihre Bahnen in der Nebelkammer praktisch nicht mehr erkennbar sind, weil die einzelnen gebildeten Ionenpaare in dem allgemeinen Untergrund verschwinden, d. h. die Ionisierungsdichte muß etwa  $< 1/\text{cm}$  Luft sein. Zählrohre würden dagegen auf solche Teilchen immer noch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ansprechen, indem ein Ionenpaar in der Gasfüllung gebildet wird. *Geladene* Teilchen mit dieser Eigenschaft wären nur möglich, wenn man eine neue Elementarladung annimmt, die sehr viel kleiner als die Elektronenladung sein müßte.

<sup>1</sup> K. Schmeiser u. W. Bothe, Ann. Physik **32**, 161 [1938].

<sup>2</sup> W. Bothe u. H. Thurn, Physic. Rev. **79**, 344 [1950].

<sup>3</sup> H. Thurn u. W. Bothe, Z. Naturforsch. **6a**, 567 [1951].

<sup>4</sup> H. Thurn, Z. Naturforsch. **7a**, 497 [1952]; **8a**, 134 [1953].