

Zur Mikroanalyse wässriger Salzlösungen, 3. Mitt.:¹
Untersuchung der Temperaturabhängigkeit einiger
Verteilungskoeffizienten

Von

F. Göllés

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Juni 1961)

Für die Aufklärung der Verhältnisse bei der Mikroanalyse nach *Fischer*² war es von Interesse, den wenigstens angenäherten Verlauf der Verteilung des zu testenden Stoffes zwischen Lösungsmittel und Testflüssigkeit (Tfl) kennen zu lernen. Es wurden daher mit den drei Zinkhalogeniden im System Wasser—prim. n-Butanol Verteilungsversuche bei den Temperaturen 30°, 50° und 70° C angestellt. Aus diesen Verteilungsversuchen gelang es auch, mit Hilfe einer bestimmten Form des Verteilungssatzes die Konstanz des „Aktivitätenquotienten“ K_2 darzulegen und die angenäherten Werte des mittleren Aktivitätskoeffizienten „ f “ in der Butanolschicht zu berechnen.

Über die Abhängigkeit von Verteilungskoeffizienten mit steigender Temperatur wurden in der Literatur nur wenige Angaben gefunden. *Hantzsch* und *Vagt*³ untersuchten die Temperaturabhängigkeit von Substanzen recht verschiedenen Charakters und fanden teils ein Ansteigen, teils ein Absinken von k mit steigender Temperatur. Sie definierten als k den Ausdruck

$$k = \frac{c_1(1-\alpha)}{c_2}, \quad (1)$$

worin c_1 die Konzentration in g/l des gelösten Stoffes in Wasser nach der Verteilung und Trennung der Phasen bedeutet, c_2 dasselbe in der organischen Phase und α den Dissoziationsgrad angibt. Für die Änderung des

¹ 1. Mitt.: *F. Göllés*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1961**, 487. 2. Mitt.: *F. Göllés*, *Mh. Chem.* **92**, 261 (1961).

Verteilungskoeffizienten charakteristisch erachteten diese Autoren den Wert

$$\frac{\Delta k}{\Delta t}, \quad (2)$$

den sie innerhalb eines relativ großen Temperaturbereiches, meist zwischen 0 und 100° bestimmten.

Im Sinne der chemischen Thermodynamik jedoch wird als *Nernstscher* Verteilungskoeffizient der Ausdruck

$$K_{\xi} = \frac{a_o}{a_w} \quad (3)$$

definiert. Für diesen Ausdruck habe ich, um Verwechslungen vorzubeugen, den Namen „Aktivitätenquotient“ vorgeschlagen¹. Dies geschah, um gegenüber älteren Definitionen eine reinliche Trennung zu gewährleisten.

Die Änderung der Aktivitätenquotienten mit steigender Temperatur ist in Zusammenhang mit der von *R. Fischer*² gefundenen Schnellmethode zur Gehaltsbestimmung wässriger Lösung deshalb von Interesse, weil bei den einzelnen Tfl bzw. bei den verschiedenen Systemen mit in Wasser gelösten Metallsalzen aus Verteilungsversuchen unter Umständen auf die Brauchbarkeit eines Systems zur Mikroanalyse geschlossen werden kann.

In der vorigen Mitteilung wurden die Aktivitätenquotienten für drei verschiedene Zn-Salze unter Zugrundelegung der Formel

$$\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'} = k \quad (4)$$

errechnet. Eindeutiger und strenger, und auch den Verhältnissen in der Kapillare bei steigender Temperatur entsprechender, erwies sich die Formel

$$\frac{x_2''}{x_2'} = k \quad (5)$$

Während bei den in der zweiten Mitteilung angestellten Verteilungsversuchen die Butanolphase vor dem Versuch mit Wasser gesättigt war, wurde diesmal reines Butanol verwendet. Hiedurch kam man den tatsächlichen Gegebenheiten in der Kapillare schon recht nahe.

Die Verteilungsversuche wurden stets mit gleichen Volumina Salzlösung und Butanol vorgenommen. Die Einstellung der Temperatur geschah durch mindestens 2stdg. Stehenlassen der geschüttelten Proben

² Siehe Literaturhinweis in der 2. Mitt. unter ⁴.

³ *A. Hantzsch* und *A. Vogt*, *Z. phys. Chem.* **38**, 705 (1901). Siehe: *Hecker*, Verteilungsverfahren im Laboratorium (Verlag Chemie), zit. unter Nr. 204.

im Thermostaten bei der betreffenden Temperatur*. Der Tatsache, daß das prim. n-Butanol bis zu 25% Wasser aufnimmt, wurde bei der Berechnung der Molenbrüche Rechnung getragen. Nach jedem Versuch wurden die Volumina der oberen und der Unterschicht gemessen und daraus auf die Wasseraufnahme im Butanol geschlossen. In den Nenner der Molenbrüche der Oberschicht geht also auch das aufgenommene Wasser ein.

Tabelle 1. Aktivitätskoeffizienten wässriger Zn-Salzlösungen, durch Extrapolation aus den Angaben von Stokes⁴ ermittelt; s. dazu Abb. 1

<i>m</i>	<i>f</i> ₂ (30°)	<i>f</i> ₂ (50°)	<i>f</i> ₂ (70°)
1. ZnCl ₂			
0,1	0,511	0,484	0,463
0,24	0,436	0,400	0,368
0,38	0,399	0,347	0,306
0,51	0,373	0,318	0,274
0,75	0,339	0,280	0,232
0,95	0,320	0,261	0,216
1,0	0,314	0,254	0,207
2. ZnBr ₂			
0,06	0,585	0,573	0,562
0,17	0,512	0,496	0,486
0,30	0,503	0,470	0,464
0,50	0,505	0,465	0,427
0,78	0,526	0,463	0,411
0,93	0,529	0,457	0,397
1,06	0,546	0,456	0,390
3. ZnJ ₂			
0,1	0,576	0,566	0,554
0,25	0,564	0,538	0,508
0,375	0,585	0,555	0,526
0,5	0,614	0,577	0,546
0,75	0,698	0,648	0,603
0,87	0,750	0,689	0,622
1,0	0,789	0,716	0,654

Ich untersuchte, auf welche Weise die in der wässrigen Schicht gegebene Dissoziation der Zn-Salzmoleküle auf den Aktivitätsquotienten von Einfluß war. Zu diesem Zweck wurde aus den Angaben von R. H. Stokes⁴, der die Aktivitätskoeffizienten der Zn-Halogenide in einem Temperaturbereich von 15—40° C auf elektrochemischem Wege ermittelt und

⁴ R. H. Stokes, Trans. Faraday Soc. **44**, 295 (1948).

* Die Schichten wurden dann so schnell wie möglich getrennt und das Zink in beiden Schichten komplexometrisch bestimmt.

errechnet hat, mit Hilfe einer Extrapolation auf die Größe dieser Aktivitätskoeffizienten bei 50° und 70° geschlossen. Durch Auftragen von

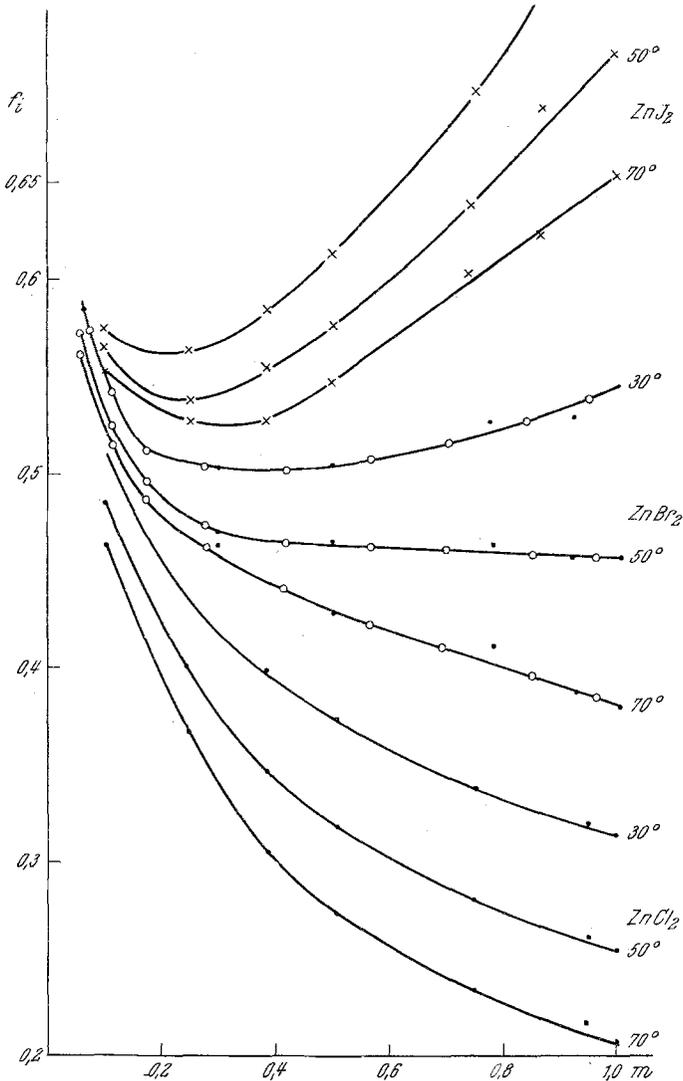


Abb. 1. Aus den Angaben von Stokes für die Temperaturen 30°, 50° und 70° extrapolierte Aktivitätskoeffizienten der Zn-Halogenide

$\log f$ gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ gelang es, diese Größen einwandfrei mit genügender Genauigkeit darzustellen. Tab. 1 und Abb. 1 bringen die Ergebnisse.

Tabelle 2. Verteilungsverhalten der Zinkhalogenide bei steigender Temperatur. Konzentrationsangaben in Molenbrüchen des Salzes. x_2'' Oberschicht, x_2' Unterschicht. $m \dots$ Molarität der Ausgangslösung

Nr.	m	30°										50°										70°									
		$x_2'' \cdot 10^3$	$x_2' \cdot 10^3$	$\sqrt{x_2'' \cdot 10^3}$	$\sqrt{x_2' \cdot 10^3}$	$\frac{V x_2''}{x_2'}$	$\frac{x_2''}{x_2'}$	$x_2'' \cdot 10^3$	$x_2' \cdot 10^3$	$\sqrt{x_2'' \cdot 10^3}$	$\sqrt{x_2' \cdot 10^3}$	$\frac{V x_2''}{x_2'}$	$\frac{x_2''}{x_2'}$	$x_2'' \cdot 10^3$	$x_2' \cdot 10^3$	$\sqrt{x_2'' \cdot 10^3}$	$\sqrt{x_2' \cdot 10^3}$	$\frac{V x_2''}{x_2'}$	$\frac{x_2''}{x_2'}$	$x_2'' \cdot 10^3$	$x_2' \cdot 10^3$	$\sqrt{x_2'' \cdot 10^3}$	$\sqrt{x_2' \cdot 10^3}$	$\frac{V x_2''}{x_2'}$	$\frac{x_2''}{x_2'}$						
1. ZnCl₂																															
1	0,102	0,346	2,36	1,86	7,88	0,147	0,48	2,29	2,19	9,56	0,21	0,83	2,18	2,88	13,2	0,382															
2	0,24	1,18	5,2	3,44	6,62	0,22	1,87	4,96	4,33	8,71	0,376	2,38	4,77	4,89	10,2	0,490															
3	0,38	2,47	8,2	4,97	6,06	0,30	3,1	8,07	5,57	6,9	0,386	4,47	7,11	6,69	9,4	0,630															
4	0,51	4,0	10,7	6,33	5,94	0,37	4,7	10,45	6,86	6,58	0,46	6,13	9,13	7,84	8,6	0,675															
5	0,753	8,9	15,5	9,45	6,10	0,575	9,6	15,3	9,80	6,40	0,627	13,3	14,05	11,52	7,95	0,947															
6	0,95	12,56	18,3	11,28	6,15	0,690	13,5	17,93	11,61	6,47	0,750	14,4	16,65	12,0	7,0	0,865															
7	1,03	13,7	19,8	11,7	5,91	0,694	14,5	19,35	12,04	6,23	0,750	15,3	19,1	12,4	6,4	0,802															
2. ZnBr₂																															
1	0,06	0,381	1,29	1,95	15,1	0,295	0,443	1,27	2,1	16,5	0,348	0,516	1,25	2,28	18,25	0,413															
2	0,17	0,610	3,82	2,45	6,19	0,159	0,830	3,88	2,88	7,24	0,215	1,10	3,77	3,32	8,81	0,292															
3	0,30	2,28	6,33	4,78	7,56	0,361	1,84	6,46	4,29	6,64	0,285	1,455	6,60	3,81	5,77	0,221															
4	0,50	5,3	11,28	7,29	7,1	0,471	8,05	8,9	8,98	10,1	0,905	9,06	8,84	9,54	10,7	1,025															
5	0,78	14,8	13,45	12,20	9,1	1,10	15,2	13,2	12,32	9,34	1,15	15,7	13,05	12,53	9,3	1,200															
6	0,93	20,5	15,21	14,31	9,4	1,35	21,3	14,8	14,60	9,88	1,44	22,4	14,5	14,98	10,35	1,540															
7	1,06	25,2	16,72	15,88	9,45	1,52	25,8	16,3	16,08	9,86	1,58	26,3	16,15	16,24	10,08	1,63															
3. ZnC₂																															
1	0,1	1,14	2,01	3,38	16,81	0,568	1,67	1,85	4,08	22,1	0,903	1,90	1,77	4,39	24,8	1,072															
2	0,25	3,27	4,83	5,72	11,85	0,678	3,80	4,72	6,16	13,1	0,785	4,17	4,60	6,46	14,05	0,907															
3	0,375	5,67	6,48	7,53	11,61	0,875	7,93	6,35	8,91	14,05	1,25	8,3	6,24	9,11	14,60	1,33															
4	0,50	12,62	7,8	11,22	14,39	1,62	13,15	7,65	11,48	15,00	1,72	13,5	7,53	11,61	15,42	1,79															
5	0,75	25,6	9,48	16,00	16,75	2,70	25,5	9,60	15,98	16,62	2,6	25,9	9,35	16,1	17,22	2,77															
6	0,87	31,0	10,58	17,61	16,70	2,94	31,4	10,39	17,71	17,02	3,02	33,5	9,66	18,3	18,95	3,47															
7	1,0	37,0	11,6	19,25	16,6	3,19	37,8	11,3	19,45	17,18	3,35	40,2	10,46	20,2	19,28	3,84															

Aus der Abb. 1 ersieht man den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten im Sinne vorstehender Tabelle. Während die Aktivitätskoeffizienten des Chlorids im untersuchten Konzentrationsbereich stetig abnehmen, zeigt sich beim Bromid beim Übergang von 70° über 50° zu 30° eine Änderung, die mit steigender Temperatur ein Fallen der Kurve bewirkt. Beim Jodid steigen die Funktionskurven durchweg an. Wieder ändert sich die Größe der Aktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur.

Die Verteilungsversuche finden sich zusammengefaßt in Tab. 2. Da es, wie oben erwähnt, von Interesse war, zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten in der Butanolschicht eine sicher die gegebenen Verhältnisse beschreibende Funktion zu finden, wurden sowohl die Werte der Funktion

$$\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}(t)$$

als auch der Funktion

$$\frac{x_2''}{x_2'}(t)$$

errechnet.

In Abb. 2a und 2b sind die Werte der Tab. 2 als Funktion der Temperatur eingetragen. Um eine allzugroße Unübersichtlichkeit zu vermeiden, beschränkte ich mich auf die graphische Darstellung von je 3 Kurven. Diese stellen die Funktionswerte für eine Ausgangskonzentration von 0,1, 0,5 und 1,0 *m* dar.

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, verläuft die Funktion

$$\frac{x_2''}{x_2'}(t) \quad (\text{Abb. 2 a})$$

für sich allein schon wesentlich linearer (von einigen Unregelmäßigkeiten beim ZnBr_2 und ZnJ_2 abgesehen) als die Funktion

$$\frac{\sqrt{x_2''}}{x_2'}(t) \quad (\text{Abb. 2 b})$$

Das Verteilungsgleichgewicht bezüglich einer Teilchenart 2 (in Wasser gelöstes Salz) wird in den zwei Phasen ' und '' wie folgt beschrieben:

$$\frac{x_2' \cdot f_2'}{x_2'' \cdot f_2''} = K_3,$$

wobei die „Rationellen Aktivitätskoeffizienten“ f' bzw. f'' eingeführt sind. Für diese gilt:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i = 1^5.$$

⁵ Kortüm, Buchholz, Meisenheimer, „Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten“, Springer, Berlin 1952.

Aus dieser Beziehung kann man mit Hilfe von Verteilungsversuchen die Aktivitätskoeffizienten des untersuchten Salzes in der Butanolwasserschicht unter Anwendung eines dem in meiner Untersuchung über das Lösungsverhalten der Chloressigsäuren ähnlichen Extrapolationsverfahrens⁶ berechnen.

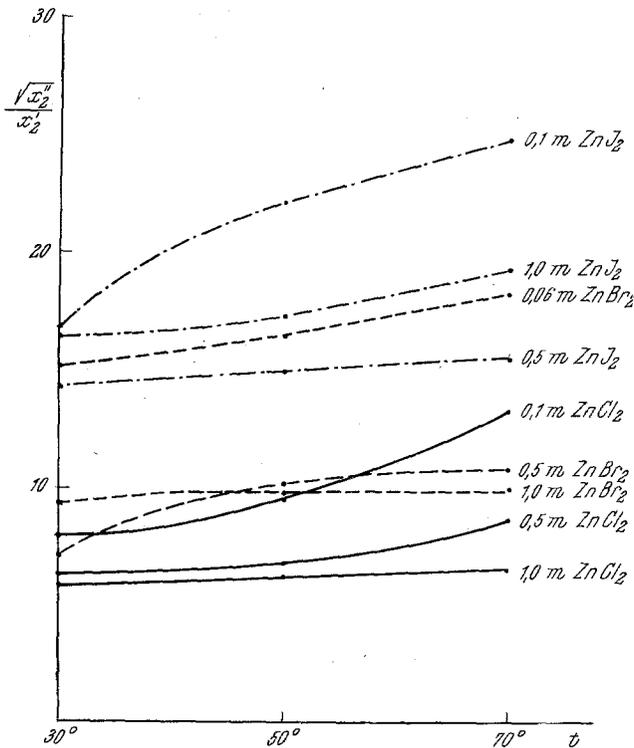


Abb. 2a. Verlauf der Funktion $(x_2')^{1/2}/x_2'$

Die Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln läßt sich, wie folgt, veranschaulichen:

Bezeichnet man die thermodynamische Zustandfunktion G als das *Gibbssche* thermodynamische Potential, so heißt seine partielle Ableitung nach der molaren Menge n_i bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die „partielle freie molare Energie“ μ_i .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} \quad (6)$$

⁶ F. Göllés, Mh. Chem. **91**, 669 (1960).

Bezeichnen wir zur Unterscheidung die beiden Phasen mit den Indizes ' und ", so finden wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$d(G' + G'')_{p,T} = (\mu_2' - \mu_2'')_{p,T} dn_2 = [(\mu_2^{*'} - \mu_2^{*''})_{p,T} + (\mu_2' - \mu_2'')_{p,T}] \cdot dn_2 = 0$$

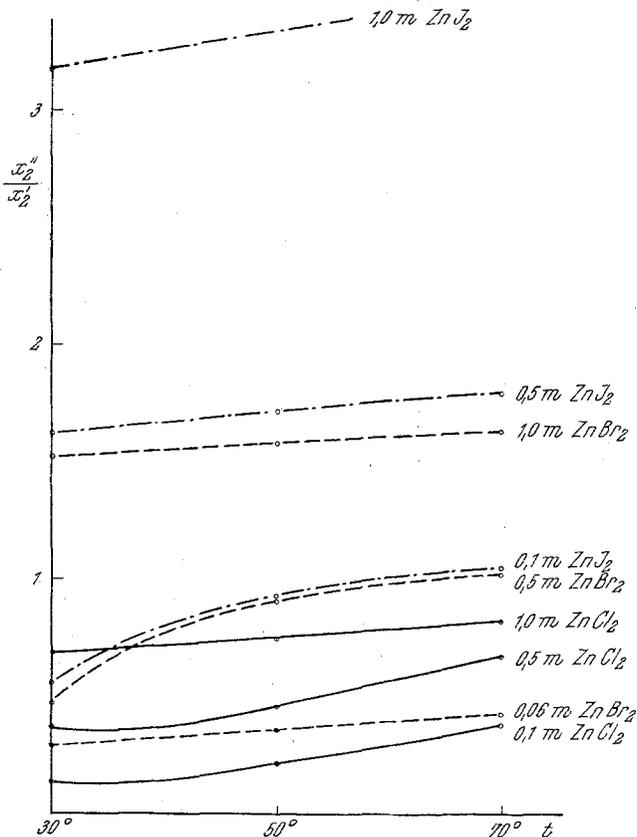


Abb. 2b. Verlauf der Funktion a_2''/a_2'

Unter Berücksichtigung der Zerlegung der chemischen Potentiale in Standard- und Restpotential ergibt sich hieraus sofort

$$\frac{a_2'}{a_2''} = e^{-\frac{\mu_2' - \mu_2''}{RT}} = C^7 \quad (7)$$

C ist eine nur von Druck und Temperatur abhängige Konstante.

Man hatte also durch Ermittlung von C auf Grund der durchgeführten Verteilungsversuche zu entscheiden, welche der beiden oben angeführten

⁷ G. Kortüm, „Elektrolytlösungen“, Leipzig, 1941.

Tabelle 3. Aktivitätskoeffizienten f'' , Aktivitätsquotienten a''/a' sowie deren Kehrwerte, für die Zn-Halogenide, berechnet aus den Verteilungsversuchen der Tab. 2

Nr.	$\frac{x_2'}{x_2'}$	$\frac{x_2' \cdot f'}{x_2''}$	f''	$a_2'' \cdot 10^3$	$a_2' \cdot 10^3$	$\frac{a_2''}{a_2'}$	$\frac{a_2'}{a_2''}$ (Mittel)
1. ZnCl ₂							
30°							
1	6,76	3,46	0,635	0,22	1,208	0,182	
2	4,54	1,98	0,363	0,392	2,27	0,173	
3	3,33	1,33	0,246	0,608	3,28	0,185	5,53
4	2,70	1,00	0,184	0,735	4,00	0,184	
5	1,74	0,59	0,108	0,961	5,25	0,183	
6	1,45	0,46	0,084	1,053	5,85	0,181	
7	1,44	0,45	0,083	1,135	6,22	0,183	
						Mittel:	0,181
50°							
1	4,76	2,26	0,580	0,279	1,08	0,258	
2	2,66	1,06	0,272	0,510	1,98	0,258	
3	2,59	0,90	0,251	0,780	2,80	0,278	4,14
4	2,18	0,69	0,178	0,836	3,32	0,252	
5	1,59	0,445	0,114	1,09	4,28	0,255	
6	1,33	0,35	0,089	1,20	4,68	0,256	
7	1,33	0,34	0,087	1,26	4,92	0,256	
						Mittel:	0,259
70°							
1	2,62	1,22	0,436	0,362	1,05	0,345	
2	2,04	0,75	0,268	0,639	1,76	0,363	
3	1,58	0,44	0,157	0,703	2,18	0,323	
4	1,48	0,41	0,146	0,895	2,50	0,358	2,84
5	1,06	0,25	0,09	1,20	3,26	0,368	
6	1,15	0,25	0,09	1,29	3,60	0,358	
7	1,24	0,25	0,09	1,38	3,95	0,350	
						Mittel:	0,352
2. ZnBr ₂							
30°							
1	3,39	1,98	0,88	0,336	0,755	0,445	
2	6,25	3,20	1,42	0,865	1,950	0,445	
3	2,75	1,39	0,617	1,41	3,24	0,435	
4	2,12	1,07	0,475	2,52	4,50	0,560	2,18
5	0,92	0,48	0,213	3,16	6,95	0,454	
6	0,74	0,39	0,173	3,55	8,04	0,442	
7	0,66	0,36	0,160	4,04	9,14	0,444	
						Mittel:	0,460
50°							
1	2,88	1,65	0,915	0,406	0,726	0,559	
2	4,65	2,31	1,27	1,05	1,925	0,546	
3	3,51	1,65	0,915	1,67	3,04	0,550	1,74
4	1,10	0,51	0,282	2,27	4,14	0,550	
5	0,87	0,40	0,233	3,39	6,11	0,554	
6	0,69	0,32	0,175	3,73	6,78	0,550	
7	0,63	0,29	0,158	4,07	7,46	0,546	
						Mittel:	0,550

Fortsetzung der Tabelle 3

Nr.	$\frac{x_2'}{x_2''}$	$\frac{x_2' \cdot f'}{x_2''}$	f''	$a_2'' \cdot 10^3$	$a_2' \cdot 10^3$	$\frac{a_2''}{a_2'}$	$\frac{a_2'}{a_2''}$ (Mittel)
70°							
1	2,42	1,36	0,935	0,483	0,702	0,702	
2	3,43	1,67	1,16	1,28	1,84	0,700	
3	4,53	2,10	1,45	2,11	2,99	0,705	
4	0,98	0,42	0,289	2,63	3,88	0,680	1,55
5	0,84	0,35	0,241	3,66	5,36	5,36	
6	0,65	0,26	0,179	4,01	5,76	0,696	
7	0,61	0,24	0,165	4,34	6,30	0,690	
						Mittel: 0,693	
3. ZnJ ₂							
30°							
1	1,76	1,08	0,90	1,03	1,158	0,89	
2	1,18	0,832	0,694	2,27	2,72	0,835	
3	1,14	0,667	0,567	3,22	3,79	0,85	1,18
4	0,616	0,378	0,315	3,98	4,79	0,83	
5	0,37	0,259	0,216	5,63	6,63	6,85	
6	0,34	0,255	0,213	6,60	7,92	0,835	
7	0,314	0,248	0,206	7,62	9,26	0,825	
						Mittel: 0,845	
50°							
1	1,11	0,630	0,926	1,55	1,05	1,48	
2	1,24	0,668	0,980	3,73	2,53	1,475	
3	0,80	0,444	0,652	5,17	3,52	1,47	
4	0,58	0,335	0,493	6,49	4,42	1,49	0,695
5	0,39	0,249	0,366	9,32	6,23	1,50	
6	0,33	0,231	0,340	10,70	7,15	1,47	
7	0,30	0,214	0,314	11,90	8,10	1,47	
						Mittel: 1,44	
70°							
1	0,93	0,516	0,974	1,84	0,979	1,88	
2	1,11	0,564	1,06	4,44	2,34	1,89	
3	0,75	0,396	0,746	6,20	3,28	1,89	
4	0,56	0,327	0,617	8,34	4,12	2,02	0,540
5	0,36	0,217	0,409	10,6	5,60	1,89	
6	0,29	0,180	0,340	11,4	6,01	1,89	
7	0,26	0,171	0,322	12,9	6,84	1,89	
						Mittel: 1,85	

Funktionen für den untersuchten Konzentrationsbereich die Konstanz von C erwarten ließ.

Es zeigte sich, daß die Funktion

$$\frac{x_2''}{x_2'}(t)$$

die gestellten Bedingungen erfüllte und zur Berechnung der gewünschten Aktivitätskoeffizienten sich als brauchbar erwies.

Die letzte Spalte der Tab. 3 bringt den Mittelwert aller in den Versuchen jeweils gefundenen Ausdrücke a'_2/a''_2 , die nach Gl. (7) die Bedingung erfüllen müssen, eine nur von Druck und Temperatur abhängige Konstante darzustellen. Die Werte von K_3 waren innerhalb der Versuchsfehler in recht befriedigendem Ausmaße konstant. Ferner sollte nach Gl. (7) der Kehrwert von K_3 mit steigender Temperatur nach Eins konvergieren. Innerhalb des Rahmens der vorliegenden Versuche konnte jedoch fürs erste nur festgestellt werden, daß zwar beim ZnCl_2 und beim

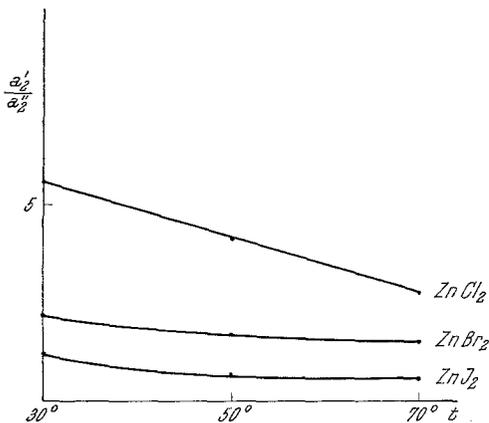


Abb. 3

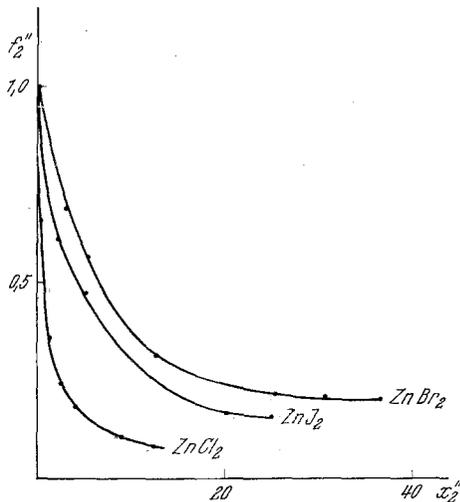


Abb. 4

Abb. 3. Verlauf der Konstanten a'_2/a''_2 mit steigender Temperatur für die drei Zinkhalogenide
Abb. 4. Aktivitätskoeffizienten der Zn-Halogenide in der wässrigen Butanolschicht in Abhängigkeit vom Gehalt der Schicht an Zinksalz (Versuchstemp. 30°)

ZnBr_2 innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches von 30 bis 70° C die genannten Werte abnehmen, doch nichts darüber ausgesagt werden, ob und wann der Grenzwert 1 erreicht wird. Das ZnJ_2 verhält sich hier abweichend von den beiden anderen untersuchten Salzen. Der Koeffizient nimmt hier bei steigender Temperatur Werte an, die sich als kleiner als 1 erwiesen. Auch hier kann über den weiteren Verlauf der Funktion nichts ausgesagt werden (Abb. 3).

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß weitere thermodynamische Berechnungen, insbesondere die Einführung der Entropiewerte in die Formel (7), zur Ansicht berechtigen, hiedurch weitere Aufschlüsse über den Funktionsverlauf zu erhalten.

In der nächsten Mitteilung wird über das Verteilungsverhalten der Zn-Halogenide im System Wasser—Phenol berichtet und die dort erhaltenen Resultate werden in Beziehung zu den Ergebnissen der vorliegenden Mitteilung gesetzt und erörtert werden.

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten f_i'' , die aus den Verteilungsversuchen berechnet wurden, für eine Versuchstemperatur von 30°.

Die errechneten Aktivitätskoeffizienten mußten jedoch zeichnerisch noch korrigiert werden, da besonders bei höheren Temperaturen die Versuchsgenauigkeit, vor allem bei den Versuchslösungen geringeren Salzgehaltes, Fehler aufwies. Im ganzen gesehen, erwiesen sich die Werte der Tab. 3 als hinreichend genau, doch wurden beim ZnBr_2 und ZnJ_2 die Werte von f'' auf Grund der durchgeführten Korrektur wie folgt geändert:

ZnBr_2	30°	50°	70°
1	0,911	0,915	
2	0,890	0,82	0,84
3		0,700	0,77
ZnJ_2			
1			0,94
2		0,82	0,87

Die übrigen Werte zeigten sich als zuverlässig und geben den angenäherten Verlauf der Aktivitätskoeffizienten mit steigendem Gehalt der wasserhältigen Butanolschicht an Zn-Salz gut wieder.