

**Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung
thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen
Werten, I. Mitt.:**

Numerische und angenäherte Integration von Dampfdruck-
kurven des Systems Methanol—Wasser

Von

F. Göllés

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. August 1961)

Für die quantitative Beschreibung der bei der Mikroanalyse nach *R. Fischer* auftretenden Mischungs- und Löslichkeitsverhältnisse ist die Untersuchung ternärer Flüssigkeitsgemische von Wichtigkeit. Jedes ternäre System baut sich aus drei binären Systemen auf. Daher muß zur quantitativen Interpretation das Verhalten der drei binären Systeme genau bekannt sein. Es werden im System Methanol—Wasser aus vorhandenen experimentellen Daten⁴ die Richtigkeit und Genauigkeit der vorgenommenen Dampfdruckbestimmungen nach zwei voneinander unabhängigen rechnerischen Methoden überprüft und die Aktivitätskoeffizienten des Systems neu errechnet.

Methanol und Äthanol in wässrigen Lösungen lassen sich in einfacher Weise nach der Mikroschnellmethode von *R. Fischer*¹ in mg-Mengen ohne jede Wägung oder Dichtebestimmung quantitativ analysieren. Die Methodik dieser Bestimmung ist an anderer Stelle genau beschrieben worden.

Fischer, Pinter und *Auer*² konnten zeigen, daß bei wässrigen Lösungen von Methanol und Äthanol im allgemeinen mit neun Testflüssigkeiten zur quantitativen Bestimmung das Auslangen gefunden werden kann. Mit

¹ *R. Fischer* und *G. Karasek*, Mikrochemie, ver. Mikrochim. Acta [Wien] **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, ebda. **34**, 319 (1949).

² *R. Fischer*, *E. Pinter* und *H. Auer*, Pharm. Zhalle **99**, 299 (1960).

diesen neun Testflüssigkeiten (*Tfl*) gelingt es, den gesamten Bereich von 0—100% Alkohol zu umspannen.

Die Autoren stellten auch fest, daß bestimmte *Tfl* nur in ganz bestimmten Konzentrationsbereichen verwendbar waren, das heißt, daß einerseits die Empfindlichkeit in diesen Bereichen genügend groß war, oder daß andererseits das Kommen und Verschwinden des Meniskus überhaupt reproduzierbar war.

Zur Bestimmung der Systeme Methanol—Wasser und Äthanol—Wasser fanden hauptsächlich die *Tfl* prim. n-Butanol und Nitromethan Anwendung.

Die Methode *Fischers* beruht auf der Änderung der kritischen Mischungstemperatur (*MTk*) eines binären Gemisches, das bei Zimmertemperatur in zwei Phasen zerfallen ist, bei Zusatz mehr oder weniger großer Mengen eines dritten Stoffes. Dieser dritte Stoff ist dann im betreffenden System unter bestimmten Voraussetzungen quantitativ bestimmbar.

Der Übergang vom binären zum ternären System stellt eine Reihe neuer Fragen in den Vordergrund, die über das Gebiet der klassischen mikrochemischen Methoden hinausgreifen und Gegenstand der Thermodynamik sind.

Für die Untersuchung und Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens ternärer Systeme müssen die drei binären Systeme, aus denen sich das ternäre aufbaut, genau untersucht sein und die Daten hinsichtlich ihrer thermodynamischen Konsistenz den an sie gestellten Ansprüchen standhalten.

In dieser Arbeit soll das binäre System Methanol—Wasser, von dem aus der Literatur einige Angaben erhalten werden konnten³, hinsichtlich seiner Dampfdrucke neu durchgerechnet und die Werte der Rechnung mit den experimentellen Angaben verglichen werden.

A. V. Butler, *W. Thomson* und *W. H. McLennan*⁴ haben die Partialdampfdrucke der wäßrigen Lösungen mehrerer einfacher Alkohole in Anlehnung an die Methode von *Othmer*⁵ bestimmt. *Froemke*, *Bloomquist* und *Anderson*⁶ bestimmten die Zusammensetzung der Dampfphase bei Destillationsversuchen mit wäßrigen Methanollösungen.

Die Daten von *Butler* und Mitarb. (l. c.) wurden auf ihre Genauigkeit und ihren Gehalt rechnerisch überprüft. Aus seinen Angaben für die Totdampfdrucke des Systems Methanol—Wasser berechnete ich einmal nach der

³ *Th. Kleinert*, Z. Angew. Chemie **46**, 18 u. Beiheft 2 (1933).

⁴ *J. A. V. Butler*, *D. W. Thomson* und *W. H. McLennan*, Journ. chem. Soc. [London] **1933**, 674.

⁵ *D. F. Othmer*, Ind. Engng. Chem. **20**, 743 (1928).

⁶ *J. A. Froemke*, *C. R. Bloomquist* und *E. X. Anderson*, Z. phys. Chem. (A) **166**, 305 (1933).

Methode von *Runge-Kutta*⁷, dann nach der von *A. Musil* und *L. Breitenhuber*⁸ die Zusammensetzung der Dampfphase und verglich die so erhaltenen Werte untereinander und mit den von *Butler* und *Froemke* (l.c.) erhaltenen Werten.

Der Zusammenhang zwischen den Partialdrucken und dem Totaldruck wird durch die Gleichung von *Gibbs* und *Duhem* wiedergegeben.

$$(1-x) \cdot \frac{\partial \ln p_1}{\partial x} + x \cdot \frac{\partial \ln p_2}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

Ferner gilt

$$P = p_1 + p_2 \quad (2)$$

Aus den beiden Gleichungen kann man beide Unbekannte grundsätzlich berechnen, wenn der Totaldruck P als Funktion des Molbruches x bekannt ist.

Man könnte also die experimentell schwierigeren Partialdruckmessungen umgehen und allein aus Totaldruckmessungen das Verdampfungs-gleichgewicht berechnen.

Es zeigt sich aber, daß die Gl. (1) (im folgenden kurz GDMGl. genannt) nicht geschlossen integrierbar ist. Nach Elimination von $p_2 = P - p_1$ geht Gl. (1) in eine DGl vom *Abelschen* Typ über⁹. *A. F. Orlicek*¹⁰, *H. Novotny*¹¹ und *A. Huber*¹² haben einige gut verwendbare graphische Methoden zur Integration der GDMGl angegeben. Die graphischen Verfahren haben gegenüber den numerischen den Nachteil der geringeren Genauigkeit, während die numerischen Verfahren langwierigere Rechenoperationen voraussetzen.

*G. Kamke*¹³ gibt ein Verfahren zur Integration der GDMGl an, bei dem auf jede numerische Integration verzichtet werden kann, doch führt dieses Verfahren zur Auflösung von Gleichungen höheren Grades, was eine bedeutende Erschwerung der Rechenarbeit mit sich bringt. *I. Kritschewsky* und *J. Kasarnowsky*¹⁴ benützen das Verfahren von *Runge*⁷ zur Überprüfung des Systems Schwefelkohlenstoff—Aceton.

Die Grundzüge des Verfahrens von *Runge* und *Kutta* seien hier kurz dargestellt.

⁷ *L. Collatz*, Numerische Behandlung von Differentialgleichungen Dgl. Springer, Berlin 1951.

⁸ *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Allg. Wärmetechnik **5**, 103 (1954).

⁹ *Dieselben*, Z. Elektrochemie **56**, 995 (1952).

¹⁰ *A. F. Orlicek*, Österr. Chemiker-Ztg. **50**, 86 (1949).

¹¹ *H. Novotny* und *A. F. Orlicek*, Mh. Chem. **81**, 791 (1950).

¹² *A. Huber*, Mh. Chem. **82**, 500 (1951).

¹³ *G. Kamke*, Z. physik. Chem. **199**, 35 (1952).

¹⁴ *I. Kritschewsky* und *J. Kasarnowsky*, Z. anorg. Chem. **218**, 49 (1934).

Es liegt eine Differentialgleichung

$$y' = f(x, y)$$

vor. Ferner seien die Anfangsbedingungen $y(x_0) = y_0$ gegeben. Es sollen Näherungswerte an den Stellen $x_n = x_0 + n \cdot h$ berechnet werden ($n = 1, 2, 3, \dots, n$; $h =$ Schrittweite).

Die numerische Rechnung wird dabei in Gestalt etwa des folgenden Schemas angelegt:

x	y	$h \cdot f(x, y)$	
x_n	y_n	k_1	
$x_n + \frac{h}{2}$;	$y_n + \frac{k_1}{2}$	k_2	
$x_n + \frac{h}{2}$;	$y_n + \frac{k_2}{2}$	k_3	
$x_n + h$;	$y_n + k_3$	k_4	
x_{n+1}	$y_{n+1} = y_n + k$		

$$k = \frac{k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4}{6}$$

Zunächst stellen wir für unseren Fall als Bezeichnungen fest: x soll den Molenbruch des Methanols in der flüssigen Phase bedeuten, y den Molenbruch des Methanols in der Dampfphase, p_1 und p_2 die Partialdrucke des Methanols und des Wassers.

Eliminiert man aus (1) einen der beiden Partialdrucke, so erhält man

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} = \frac{1-x}{1-(P/p_1)x} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (3)$$

Für den Fall der idealen Dampfphase wird nachstehende Umformung vorgenommen: Man setzt

$$p_1 = y \cdot P$$

Dann geht (3) über in

$$y' = \frac{y(1-y)}{P(y-x)}; \quad y' = \frac{dy}{dP} \quad (4)$$

Die Anfangsbedingungen findet man in einfachster Weise durch Anwendung des *Henry'schen* Gesetzes. Setzt man zu Anfang $y = x = 0$, so erscheint der Bruch in Gl. (4) in der unbestimmten Form $1/(0-0)$. Diese vermeidet man, indem man für x einen beliebig kleinen Wert in der näheren Umgebung der Stelle $x = 0$ einsetzt und mit Hilfe der Beziehungen

$$p_1 = k_1 \cdot x \text{ (Henry) und } p_1 = P \cdot y$$

den zugehörigen y -Wert ausgerechnet. Mit dem von *Butler* experimentell gefundenen Wert für den Reindruck des Methanols bei 25° C (126,6 mm)

findet man als Anfangsbedingung für $x = 10^{-5}$: $y = 5,26 \cdot 10^{-5}$. Mit diesen Werten geht man in die Differentialgleichung hinein. Die beiden ersten Schritte des Rechenganges sind zur Verdeutlichung in Tabellenform wiedergegeben.

Für die Integration ist zu bemerken, daß zu Beginn des Rechenganges mit kleiner Maschenbreite gearbeitet werden muß. Man integriert also in einem Gebiet von $P = 23,795$ bis ungefähr $24,56$ mit einer Schrittweite $h = 0,2$, das heißt, man ändert die Dampfdrucke jeweils um $0,2$ mm. Wenn eine genügend große Schrittzahl erreicht ist, kann man ohne weiteres eine Schrittweite von $h = 10$ mm einhalten, ändert also die Dampfdrucke nunmehr von 5 zu 5 mm. Die Werte von x als $f(P)$ findet man mit genügender Genauigkeit durch Interpolation.

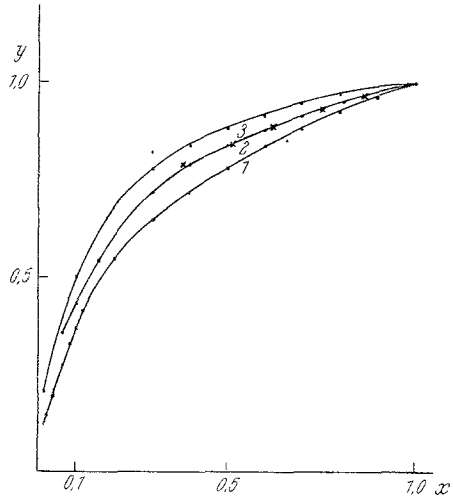


Abb. 1. Zusammensetzung der Dampfphase y als Funktion der Zusammensetzung der flüssigen Phase x . 1 nach Butler, 2 integriert nach Runge-Kutta, 3 nach Froemke

Tabelle 1. Integration der GDMGI nach Runge-Kutta. Anfangsmaschenweite $h = 0,2$ mm. Änderung des Totaldruckes von $23,759$ mm bis $24,158$ mm

P	x	y	$\frac{y(1-y)}{P(x-y)}$	$\frac{h}{2} \cdot f(P, y)$	$\Delta k, k$
23,759	10^{-5}	$5,26 \cdot 10^{-5}$	0,0521	0,00521	
23,858	0,0009	0,00526	0,0503	0,00503	0,03023
23,858	0,0009	0,00508	0,0505	0,00505	0,01007
23,958	0,0015	0,01015	0,0486	0,00486	
23,958	0,0015	0,0101	0,0483	0,00483	
24,058	0,0021	0,0149	0,0477	0,00477	0,02826
24,058	0,0021	0,0149	0,0477	0,00477	0,00954
24,158	0,0027	0,0196	0,0473	0,00473	
24,158	0,0027	0,0196			

Die solcherart erhaltenen y -Werte sollen nun mit den experimentell gefundenen Werten der obangeführten Autoren verglichen werden. Siehe hierzu Abb. 1.

Butler und Mitarbeiter haben die Bestimmung des Methanols in der Dampfphase, wie sie schreiben, „in separaten Experimenten“ vorgenom-

men, geben aber nicht an, welche Analysenmethode sie verwendet haben. Die Rechnung ergab, daß die durch Integration gefundene $y(x)$ -Kurve durchweg in der Mitte zwischen den unabhängig voneinander von den beiden Autoren gefundenen experimentell gefundenen Kurven liegt. Dies liegt daran, daß zur Zeit *Butlers* noch kein genügend genaues Verfahren zur Bestimmung von Methanol und Äther verfügbar war. Leider führen die Autoren auch keine Belege für die Genauigkeit ihrer Analysen an und vergleichen auch nicht die von ihnen gefundenen y -Werte mit den aus den Partialdrucken zu errechnenden. Sie hätten so auf jeden Fall auf die Abweichungen kommen müssen.

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
y (<i>Butler</i>)	3,70	5,55	0,65	0,72	0,775	0,83	0,88	0,925	0,96
y (<i>Froemke</i>)	0,05	6,78	0,78	0,884	0,887	0,92	0,95	0,97	0,99
y (ber.)	4,34	6,04	0,72	0,79	0,840	0,88	0,915	0,945	0,975

Die aus den nach *Runge-Kutta* gefundenen Partial- und Totaldrucke finden sich zusammen mit den nach *Musil* und *Breitenhuber* berechneten Werten in Tabelle 4 (siehe S. 989).

Musil und *Breitenhuber* verwenden einen modifizierten Ansatz nach *Margules* und passen die darin auftretenden Parameter im Sinne der Ausgleichsrechnung bestmöglich an. Sie setzen

$$P = p_{01} \cdot x \cdot \exp(X_1 a_1 + X_2 b_2) + p_{02} (1 - x) \cdot \exp(X_1 b_1 + X_2 a_2) \quad (5)$$

Hierin bedeuten X_i die auszugleichenden Parameter, x , $1 - x$ die Molbrüche Methanol und Wasser in der wäßrigen Lösung, p_{01} und p_{02} die Reindampfdrucke der beiden Komponenten. a_i und b_i sind Abkürzungen

$$a_i = (1 - x_i)^2 \cdot (1 - 2x_i)$$

$$b_i = 2x_i^2 \cdot (1 - x_i)$$

Die Summanden der Beziehung (5) entsprechen den beiden Partialdrucken.

Die Näherung hat die Aufgabe, die Parameter X_i nach den beiden Beziehungen zu bestimmen

$$X_1 = \ln \frac{P(0) + P'(0)}{P(1)} \quad \text{und} \quad X_2 = \ln \frac{P(1) - P'(1)}{P(0)}$$

Wir erhalten für unser System durch Anwendung des Differenzenspiegels in nachstehender Form die Anfangswerte für X_1 und X_2

x	P			
0,0	126,6			
0,1	117,5	-9,1	+0,1	
0,2	108,5	-9,0	+1,0	+0,9
0,3	100,5	-8,0		

Die Grenzsteigerung erhält man durch Reihenentwicklung nach *Taylor*:

$$P'(0) = \frac{1}{h} \left[\Delta P(0) - \frac{1}{2} \Delta^2 P(0) + \frac{1}{3} \Delta^3 P(0) \right].$$

In unserem Falle erhalten wir nach den angegebenen Formeln, wenn man für $P'(1)$ in gleicher Weise vorgeht, $X_1 = 0,354$ und $X_2 = 0,476$.

Mit diesen Parametern sei der Rechengang der ersten Näherung übersichtlich wiedergegeben:

Die solcherart in erster Näherung erhaltenen Partialdrucke p_1 und p_2 ergeben in ihrer Summe den Totaldruck. Dieser muß nun in zweiter Näherung mit den experimentellen Werten ausgeglichen werden, wodurch zwei neue Parameter X_1 und X_2 erhalten werden. Mit diesen wird dann obenstehender Rechengang wiederholt und man erhält p_1 und p_2 in zweiter Näherung*.

An den Parametern werden Korrekturen so angebracht, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen der Totaldruckkurven ein Minimum wird. Diese Forderung führt bei Entwicklung nach den Verbesserungen ξ_1 und ξ_2 zu linearen Gleichungen für die ξ_i . Es gilt nach *Gauß*

$$\begin{array}{ccc} [a \cdot a] & [a \cdot b] & [a \cdot l] \\ & [b \cdot b] & [b \cdot l] \\ & & [l \cdot l] \end{array}$$

Für die nähere Ableitung des Schemas muß auf *Musil* und *Breitenhuber* (l. c.) verwiesen werden. In nachfolgender Tabelle ist die Berechnung der ausgeglichenen Größen dargestellt.

Die Größen a , b und l sind durch folgende Beziehungen festgelegt:

$$\begin{aligned} a &= a_1 p_1 + b_1 p_2, & b &= a_2 p_2 + b_2 p_1 \\ l &= P - P(\text{beob}) \\ a &= \frac{\partial P}{\partial X_1}, & b &= \frac{\partial P}{\partial X_2} \end{aligned}$$

Nach Durchführung der Rechnung ergab sich für die Korrekturglieder

$$\xi_1 = -0,074, \quad \xi_2 = +0,173$$

In Tabelle 4 sind die nach *Runge* erhaltenen und die sich nach *Musil* ergebenden Werte erster und zweiter Näherung mit den experimentell gefundenen Werten verglichen.

* Zur Berechnung der — in der Tabelle nicht angeführten — Werte von $\exp(X_1 a_1 + X_2 b_2)$ und $\exp(X_1 b_1 + X_2 a_2)$ wird mit Vorteil ein Rechenschieber der Marke ARISTO-STUDIO verwendet, der eine unmittelbare Ablesung der Werte gestattet.

Tabelle 2. Angenäherte Integration der GDMGI für das System Methanol—Wasser nach *Musil* und *Breitenhuber*

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$X_1 \cdot a_1$	0,229	0,136	0,069	0,026	0,000	-0,011	-0,013	-0,008	-0,003
$X_2 \cdot b_2$	0,077	0,122	0,140	0,132	0,119	0,091	0,060	0,03	0,009
$p_{01} \cdot x$	12,66	25,3	38,0	50,6	63,3	75,9	88,6	101,2	113,9
p_1	17,2	32,78	46,8	59,3	71,6	82,2	92,8	103,5	114,6
$X_1 \cdot b_1$	0,006	0,023	0,045	0,068	0,088	0,136	0,200	0,273	0,367
$X_2 \cdot a_2$	-0,004	-0,011	-0,017	-0,015	0,000	0,034	0,092	0,183	0,309
$p_{02} \cdot x_2$	21,4	18,95	16,6	14,21	11,85	9,49	7,11	4,74	2,38
p_2	21,46	19,12	16,8	14,9	12,1	11,88	8,70	6,30	3,43

Tabelle 3. Berechnung der Korrekturfaktoren a und b nach *Gauß* für das System Methanol—Wasser

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
P	38,656	51,9	63,6	74,2	83,7	94,08	101,5	109,8	118,03
P (beob)	40,0	55,8	66,0	75,05	83,5	92,00	100,5	108,5	117,6
l	-1,344	-4,1	-2,4	-0,85	+0,2	+2,08	+1,5	+1,3	+0,43
$a_1 p_1$	11,14	12,59	9,28	4,27	0,000	-2,63	-3,34	-2,48	-0,92
$b_1 p_2$	0,386	1,22	4,94	2,86	3,02	+3,42	+2,56	+1,61	+0,65
a	11,526	13,81	14,22	7,13	3,02	0,79	-0,78	-0,87	-0,36
$b_2 p_1$	2,780	8,45	13,80	17,1	17,90	15,80	11,70	6,6	2,06
$a_2 p_2$	-0,172	-0,459	-0,605	-0,477	0,000	0,855	1,370	2,42	2,38
b	2,608	7,991	13,195	16,623	17,90	16,655	13,07	9,02	4,44

Tabelle 4. Gegenüberstellung der beobachteten Werte für P , p_1 und p_2 mit den rechnerisch gefundenen Werten. ($R = Runge$, 1. N., 2. N. = 1. und 2. Näherung)

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
p_1 (exp)	18,0	35,3	48,5	59,5	70,5	81,5	93,0	104,0	115,0
p_1 (R)	20,0	37,0	49,5	59,5	70,5	82,0	93,0	103,5	115,0
p_1 (1. N.)	17,2	32,78	46,8	59,3	71,6	82,2	92,8	103,5	115,0
p_1 (2. N.)	19,3	34,42	47,8	59,0	70,2	80,5	91,4	102,8	115,0
p_2 (exp)	21,2	19,5	17,6	15,8	13,5	11,0	8,5	6,4	3,5
p_2 (R)	21,0	19,8	17,8	15,5	13,5	11,0	8,5	6,0	3,5
p_2 (1. N.)	21,46	19,12	16,8	14,9	12,1	11,9	8,7	6,3	3,43
p_2 (2. N.)	21,45	19,45	17,42	15,5	13,52	11,36	8,96	6,23	3,51
P (exp)	39,2	55,0	66,1	75,3	84,0	92,5	101,5	110,4	118,5
P (R)	41,0	56,8	67,3	75,0	84,0	93,0	101,5	110,0	118,5
P (1. N.)	39,66	51,9	63,6	74,2	83,7	94,1	101,5	109,8	118,43
P (2. N.)	40,75	53,9	65,3	75,5	83,7	91,9	100,4	109,0	118,51

Tabelle 5. Aktivitätskoeffizienten der Bestandteile des binären Systems Methanol—Wasser aus experimentellen Partialdruckwerten und aus nach *Runge* berechneten Werten. Die Abweichungen der experimentellen Werte von den Werten nach *Runge* sind in den Nebenspalten angegeben

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
f_1 (exp)	1,422	1,298	1,298	1,175	1,118	1,061	1,050	1,030	1,010
f_1 (R)	1,580	1,461	1,303	1,175	1,118	1,068	1,050	1,025	1,010
Diff.	+ 0,16	+ 0,06	+ 0,005	0,000	0,000	+ 0,007	0,000	- 0,005	0,000
f_2 (exp)	0,994	1,028	1,062	1,111	1,139	1,160	1,192	1,350	1,479
f_2 (R)	0,994	1,036	1,068	1,090	1,139	1,160	1,192	1,270	1,479
Diff.	0,0	+ 0,008	+ 0,006	- 0,021	0,000	0,000	0,000	+ 0,08	0,000

In Abb. 2 sind die nach *Runge* errechneten Total- und Partialdrucke dargestellt, die experimentell gefundenen Werte durch das Zeichen \odot und die Werte der zweiten Näherung durch das Zeichen \times markiert.

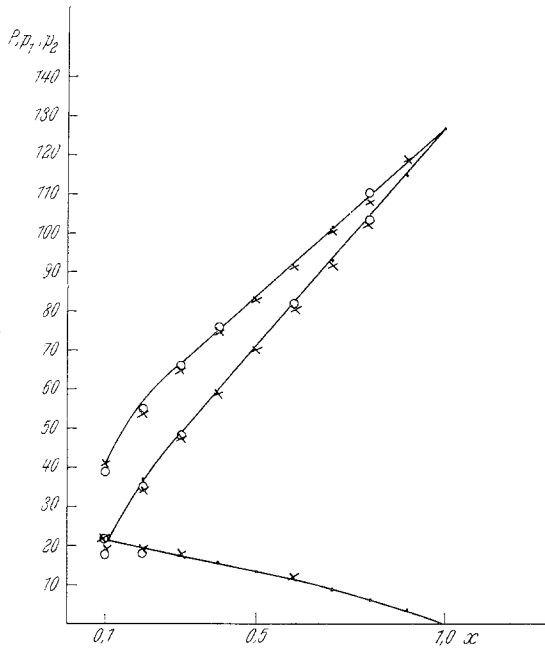


Abb. 2. Total- und Partialdampfdrucke des Systems Methanol—Wasser
 Ausgezogene Kurve: Werte nach *Runge-Kutta*
 \odot Experimentelle Werte von *Butler*
 \times Zweite Näherung nach *Musil*

Die Aktivitätskoeffizienten des Systems ergeben sich aus den Beziehungen

$$f_1 = \frac{p_1}{p_{01} \cdot x} \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{p_2}{p_{02} (1 - x)}$$

Tabelle 5 bringt die Aktivitätskoeffizienten, die mit den nach *Runge* gefundenen Daten berechnet wurden. Die experimentell von *Butler* angegebenen Aktivitätskoeffizienten sind in der zugehörigen Abb. 3 durch das Zeichen \odot markiert.

Die Werte der Aktivitätskoeffizienten sind für die Versuchstemperatur von 25° C berechnet, wobei die Abweichungen vom idealen Gasgesetz nicht berücksichtigt wurden. Wie die Gegenüberstellung der gemessenen und der berechneten Partialdrucke eindeutig zeigt, genügt es, die GDMG1 in der Form (4) zur Integration zu verwenden. Es ist also beim untersuchten

System nicht notwendig, das nichtideale Verhalten des Dampfes zu berücksichtigen.

Die Aktivitätskoeffizienten genügen folgenden, unmittelbar nachprüfbareren Forderungen: Mit wachsendem x steigt die eine Kurve stetig,

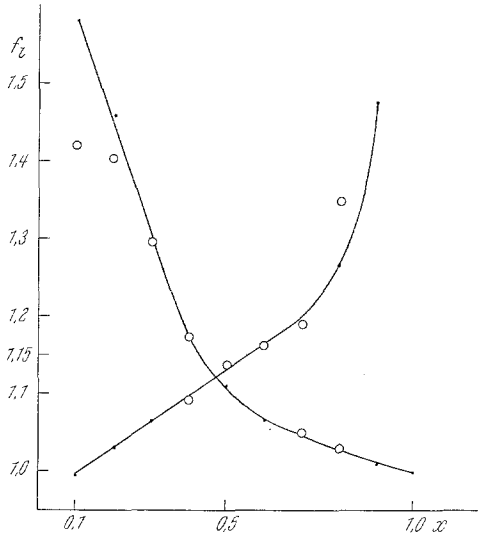


Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten des Systems Methanol—Wasser. \odot Experimentell von *Buller* und Mitarb. (l. c.) gefundene Werte

die andere fällt. Die Neigungen der beiden Kurven bei $x = 0,5$ sind entgegengesetzt gleich. Für unendliche Verdünnung folgt unmittelbar aus der GDMGI

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} = 0; \quad \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} \neq \infty$$

$$\lim_{x \rightarrow 1} \frac{\partial \ln f_1}{\partial x} \neq \infty \quad \lim_{x \rightarrow 1} \frac{\partial \ln f_2}{\partial x} = 0.$$

Dies kann direkt aus Abb. 3 abgelesen werden.