## Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 4. Mitt.<sup>1</sup>:

Zur Bestimmung der Partialdrucke im System Phenol (2)—Aceton(3)\*

Von

## F. Gölles

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1963)

Das Dreistoffsystem Wasser(1)-Phenol(2)-Aceton(3) ist für die Mikrobestimmung wäßriger Acetonlösungen nach R. Fischer<sup>2</sup> von Bedeutung. Das zugehörige binäre System Phenol(2)-Aceton(3), für das bisher nur Totaldampfdruckmessungen vorliegen, wird mit Hilfe der numerischen Integration der Abelschen Differentialgleichung hinsichtlich seiner Partialdrucke, Aktivitätskoeffizienten und Van-Laarschen Konstanten untersucht. Das Totaldampfdruckdiagramm, das nur unvollständig von Schreinemakers untersucht wurde, wird ergänzt und sein mutmaßlicher Verlauf in denjenigen Konzentrationsbereichen, für welche keine Messungen vorliegen, untersucht. Die für das System errechneten Aktivitätskoeffizienten werden für die vorkommenden Temperaturen von 50, 56,3, 68 und 75° C linear ausgeglichen und mit ihrer Hilfe die Partialdrucke errechnet. Bemerkenswert ist, daß die Aktivitätskoeffizienten des Acetons im ganzen System stets kleiner als Eins sind. Die Van-Laarschen Konstanten des Systems ergeben sich aus der Temperaturabhängigkeit als Grenzwerte der dekadischen Logarithmen und sind in den Abb. 3 und 4 als diejenigen Geraden eingetragen, für welche der Molenbruch  $x_1$  gleich Null ist.

 $\ast$  Herrn Univ.-Prof. Dr. Willibald Hauser zum 60. Geburtstag ergebenst gewidmet.

<sup>1</sup> 1. Mitt.: F. Gölles, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); 2. Mitt.: F. Gölles, Mh. Chem. **93**, 191 (1962); 3. Mitt.: F. Gölles, Mh. Chem. **93**, 201 (1962).

<sup>2</sup> R. Fischer, Mikrochemie, ver. Mikrochim. Acta 1951, 296---301.

Die Bestimmung der kritischen Mischungstemperatur (MTk) durch das Mikroverfahren nach R. Fischer<sup>2</sup> geschieht durch Erwärmen der zu untersuchenden Probe (Reinsubstanz oder binäres Gemisch) mit einer Testflüssigkeit (TFl), die mit der Probe bei Zimmertemperatur nicht mischbar ist. Probe und TFl werden in eine Kapillare eingeschmolzen und auf dem Kofler-Heiztisch unter dem Mikroskop der Meniskus eingestellt. Sodann wird langsam bis zum Verschwinden des Meniskus erhitzt.

*R. Fischer*<sup>3</sup> hat erst kürzlich ausführlich die Ausführung derartiger Analysen beschrieben.

Es sei darauf hingewiesen, daß die so festgelegte kritische Mischungstemperatur zweier Reinsubstanzen eine Konstante ist, die ebenso wie die üblichen physikalischen Konstanten (Sdp., Brechungsindex) zur Identifizierung und Reinheitsprüfung der Substanz herangezogen werden kann. In sehr vielen Fällen ist auch die quantitative Zusammensetzung eines Stoffgemisches leicht und elegant zu ermitteln.



Abb. 1 Mikrobestimmung des Acetons in wässerigen Lösungen nach *Fischer. TFl* Phenol. Ausgezogene Kurve Mikrowerte, Kreise Maxima der Bestimmungen von *Schreinemakers*. Nur der linke Kurvenast vor dem Maximum ist für die Bestimmung brauchbar, was einer Bestimmungsmöglichkeit von etwa 12% Aceton in der wässerigen Lösung entspricht

Das System Wasser(1)—Phenol(2)—Aceton(3) ist ein Beispiel für den Fall, daß oberhalb einer gewissen Temperatur, nämlich der kritischen Mischungstemperatur des Systems Wasser(1)—Phenol(2), alle drei binären flüssigen Systeme unbeschränkt mischbar sind.

Schreinemakers<sup>4</sup> hat die Gleichgewichte unseres ternären Systems untersucht, indem er Lösungen von Aceton in Wasser (System 3/1) mit steigenden Gewichtsmengen Phenol zusammenbrachte und die Mischungstemperatur in zugeschmolzenen Gefäßen ermittelte.

Die Mikromethode nach R. Fischer zeigte sich für die Bestimmung von Wasser—Aceton-Gemischen bis zu einem Gehalt von ungefähr 12 Gew.% Aceton [im binären System Wasser(1)—Aceton(3)] brauchbar. Abb. 1 zeigt die Maxima nach Schreinemakers<sup>4</sup> (Kreise) und daneben ausgezogen die nach der Mikromethode erhaltenen Werte. Nur im linken Teil des Kurvenastes steigen beide Kurven steil an und decken sich die Schreinemakers-Maxima in etwa mit den Werten nach Fischer. Nur dieser Teil

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> R. Fischer, Proceed. Internat. Sympos. Microchim. Techniques (1961), Pennsylvania University (USA), S. 979.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. 39, 485 (1901).

des Diagramms stellt die Brauchbarkeit des Systems zur quantitativen Analyse dar. Die kleinen Differenzen im linken Kurvenast sind auf die Tatsache zurückzuführen, daß das von *Schreinemakers* verwendete Phenol nicht ganz analysenrein war.

Die Theorie der Entmischung ternärer Phasen ist noch nicht sehr weit vorgeschritten; in jüngster Zeit hat  $J. L. Meijering^5$  die Entmischungserscheinungen in ternären regulären Lösungen theoretisch untersucht.

Von unserem ternären System kennt man zunächst nur die Konstanten des binären Systems Wasser (1)—Phenol (2)<sup>6</sup>. Die beiden anderen binären Systeme wurden bis jetzt hinsichtlich der Konstanten des Van-Laarschen Ansatzes noch nicht eingehend untersucht. Im System Phenol (2)—Aceton (3) liegen nur die in der Arbeit von Schreinemakers publizierten Totaldampfdruckmessungen vor. In vorliegender Arbeit werden aus diesen Totaldrucken die Partialdrucke, die Aceton- und Phenolkonzentrationen im Dampfraum und schließlich die Aktivitätskoeffizienten des Systems errechnet.

In Abb. 2 sind die experimentell gefundenen Totaldampfdrucke für vier untersuchte Temperaturen, nämlich 50, 56,3, 68 und 75°C, gezeichnet. Die Angaben wurden der *Schreinemakers*schen Arbeit und dem Zitat im Landolt—Börnstein-Nachschlagewerk<sup>7</sup> entnommen. Die strichlierten Linien bei den Temperaturen von 68 und 75°C stellen Extrapolationen dar von den letzten gemessenen Temperaturwerten auf die Reindampfdrucke 1186 und 1444 mm Hg.

Wir stehen nun vor der Aufgabe, die zu den "klassischen Anliegen" der Thermodynamik gehört, nämlich aus Totaldampfdrucken die Partialdrucke zu errechnen. Die *Gibbs—Duhem—Margulessche* Differentialgleichung<sup>8</sup> läßt sich auf jeden Fall nach *Runge—Kutta*<sup>9</sup> numerisch integrieren. Unter der Voraussetzung, genügend genaue Anfangswerte verwendet zu haben, stellt diese Integrationsmethode den sichersten Weg zur exakten Berechnung der Partialdrucke aus den Totaldrucken dar.

Im vorliegenden System treten insofern Besonderheiten auf, als die Aktivitätskoeffizienten des Acetons im ganzen Konzentrationsbereich kleiner als Eins sind. Sie sind aber dennoch normiert nach

$$\lim_{x_2 \to 0} \log \lim_{x_2 \to 0} f_3 = \log \lim_{x_2 \to 0} f_3 = 1$$

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> J. L. Meijering, Philips Research Rep. 5, 333 (1950).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> F. Gölles, Mh. Chem. 93, 1020 (1962).

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Landolt-Börnstein, Physikalisch Chem. Tabellen (1961) Bd. II.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Siehe 1. und 2. Mitteilung<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> S. bei L. Collatz, Numerische Beh. von Differentialgleichungen, Springer, Berlin 1951.

Ebenso sind die AK des Phenols festgelegt durch



 $\lim_{x_3 \to 0} \log f_2 = \log \lim_{x_3 \to 0} f_2 = 1$ 

Abb. 2. Totaldampfdrucke des Systems Phenol (2)—Aceton (3) nach Schreinemakers. Strichliert bei 68 und 75° extrapolierte Werte bis zum Reindampfdruck des Acetons (rechte Ordinatenachse!). Kreise errechnete und von den experimentellen Bestimmungen abweichende Dampfdruckwerte. Strichpunktiert errechnete Totaldampfdruckkurven bei 68 und 75°

(Wir verwenden hier für das Phenol die Zahl 2 und für das Aceton die Zahl 3 zur Kennzeichnung der Reihenfolge der Komponenten im ternären System.)

Zur Bestimmung der Anfangswerte wurden aus der allgemein gültigen Beziehung

$$P = p_2 + p_3, \ p_2 = p_{02} \cdot x_2 \cdot f_2, \ p_3 = p_{03} \cdot x_3 \cdot f_3 \tag{1}$$

durch Umformung

$$f_3 = \frac{P - p_{03} \cdot x_2 \cdot f_2}{p_{03} \cdot x_3} \tag{1a}$$

wobei für die hier in Frage kommenden sehr kleinen Konzentrationen  $x_2$  der  $AK f_2$  gleich Eins gesetzt werden darf, für die in Tab. 1 angegebenen Konzentrationswerte  $x_3$  die Rohwerte von  $f_3$  ermittelt.

Tabelle 1. Rohwerte für  $f_3$  und die Acetonkonzentration  $y_3$  im Dampfraum, berechnet nach Gl. (1)

	$x_3$	Р	$p_{02} \cdot x_2$	$P - p_{02} \cdot x_2$	$p_{03} \cdot x_{3}$	<i>y</i> 3	$f_3$
୶	0,005	3,0	2,19	0,81	3,03	0,270	0,268
<u>6</u>	0,01	4,0	2,18	1,82	6,05	0,453	0,300
5	0.02	6,0	2,17	3,83	12,1	0,639	0,317
000 000	0,03	7,5	2,13	5,37	18,2	0,717	0,296
I	0,04	10,0	2,11	9,89	24,2	0,968	0,410
$50^{\circ}$	0,05	12,0	2,09	9,91	30,25	0,827	0,328
3,5	0,005	4,7	$3,\!48$	1,22	3,8	0,258	0,321
i i	0,01	6,0	3,46	2,54	7,6	0,424	0,334
20	0,02	8,5	3,43	5,07	15,2	0,597	0,334
$\frac{p}{16}$	0,03	10,5	3,39	7,11	22,8	0,678	0,312
o.	0,04	13,0	3,36	9,64	30,4	0,742	0,317
56,3	0,05	15,5	3,32	12,18	38,0	0,785	0,320
	0,005	8,5	6,96	1,54	5,93	0,181	0,260
L	0.01	10,0	6,93	3,07	11,86	0,307	0,259
≣ Se	0,02	12,5	6,86	5,64	23,72	0,451	0,238
$p_{02} = 1$	0,03	15,0	6,79	8,21	35,58	0,547	0,231
	0,04	18,0	6,71	11,29	47,44	0,627	0,238
$68^{\circ}$ $p_{03}$	0,05	21,0	6,65	14,35	59,30	0,683	0,242
Ξ	0,005	12,0	10,93	1,07	7,22	0,089	0,148
14	0,01	13,0	10,89	2,11	14, 44	0,162	0,146
44	0,02	16,5	10,78	5,72	28,96	0,347	0,198
$p_0$	0,03	19,5	$10,\!67$	8,83	43,32	0,403	0,204
• •	0,04	22,2	10,55	11,65	57,76	0,525	0,202
$\frac{75}{p_{0}}$	0,05	25,0	$10,\!45$	14,55	72,30	0,583	0,201

Die Integration nach Runge—Kutta wurde mit einer "Anfangsmaschenweite" von h = 1,0 begonnen.

Tab. 2 bringt die Integrationsergebnisse für die untersuchten Temperaturen. Aus diesen Werten wurden mit Hilfe der Gibbs—Duhem—Margulesschen Beziehung

$$\log t_2 = -\int_{0}^{x_3} \frac{x_3}{x_2} \cdot d \log t_3$$
 (2)

die AK des Phenols  $f_2$  ermittelt und in Tab. 3 wiedergegeben.

## H. 6/1963]

Tabelle 2. Integration nach Runge---Kutta für die Temperaturen 50, 56,3, 68 und 75°

Anfangsmaschenbreite h = 1,0, später h = 2,0 und 4,0

Aus den Werten wurden die Partialdrucke des Acetons  $p_3$  und die  $AK f_3$  berechnet (Rohwerte)

, <u> </u>		50° 56,3°						
x	Р	<i>p</i> <sub>3</sub>	¥3	$f_{a}$	Р	$p_{s}$	¥3	f <sub>s</sub>
0,05	12	9,97	0,831	0,330	16	12,11	0,763	0,321
0,1	22	20,06	0,912	0,332	<b>28</b>	24,61	0,879	0,324
0,2	<b>44</b>	42,24	0,960	0,349	<b>54</b>	51,03	0,954	0,335
0,3	72	70,89	0,979	0,388	88	85,54	0,972	0,375
$_{0,4}$	110	108,80	0,988	0,449	140	138, 18	0,987	0,465
0,5	180	178,20	0,990	0,589	230	228,85	0,9948	0,598
0,6	<b>280</b>	278,60	0,995	0,767	350	348,88	0,9968	0,765
0,7	365	363,90	0,997	0,857	470	468,59	0,9975	0,881
0,8	<b>460</b>	459,08	0,998	0,948	<b>580</b>	578,80	0,9980	0,952
0,9	545	544, 45	0,999	1,000	685	683, 63	0,9982	1,000
0,95	575	574,44	0,9995	1,000	730	729,63	0,9995	1,000
	,	68°					75°	
0,05	<b>21</b>	14,39	0,685	0,243	25	14,60	0,584	0,202
0,1	37	30,45	0,823	0,259	43	33,24	0,773	0,230
0,2	71	65,53	0,923	0,276	87	78,56	0,903	0,272
0,3	114	109,33	0,958	0,307	147	139,94	0,952	0,319
0,4	215	212,53	0,986	0,448	262	257,28	0,982	0,445
0,5	345	343,00	0,994	0,561	454	450,82	0,993	0,624
0,6	510	507,00	0,994	0,714	640	636, 16	0,994	0,734
0,7	<b>688</b>	685,00	0,995	0,825				<u> </u>
0,8			—					
0,9								
0,95								

Tabelle 3. Aktivitätskoeffizienten des Phenols  $f_2$  im System Phenol(2)—Aceton(3) aus den obigen Rohwerten durch graphische Integration, mit Hilfe der Gibbs—Duhemschen Beziehung erhalten, und korrigierte Werte nach Othmer<sup>10</sup>

 $x_3$	50°		56,3°		68°		75°	
0,05	1,06	1,09	1,05	1,07	1,06	1,02	1,01	1,00
0,1	1,13	1,14	1,12	1,13	1,13	1,11	1,12	1,10
0,2	1,32	1,32	1,31	1,33	1,32	1,35	1,36	1,36
0,3	1,58	1,58	1,59	1,60	1,51	1,65	1,69	1,69
0,4	1,96	1,95	1,95	1,98	2,00	2,06	2,11	2,12
0,5	2,45	2,41	2,44	2,45	2,47	2.54	2.63	2.61
0,6	3.01	2,94	2,96	3,00	2,94	3.10	3.20	3.19
0,7	3,61	3,64	3,48	3,69	3,31	3,80	3.81	3.88
0,8	4,25	4,03	4,06	4,06		4.12	4.33	4.18
0,9	4,79	4,78	4,69	4,81		4.86	4.83	4,90
0,95	5,14	4.87	4.95	4.93		5.03	5.25	5 12

<sup>10</sup> D. F. Othmer, Ind. Engng. Chem. **32**, 841 (1940); **36**, 858 (1944); **37**, 299 (1945).

1113

Die Korrektur der AK wurde nach der Methode von  $Othmer^{10}$  vorgenommen.

Die Temperaturabhängigkeit der AK eines binären Systems läßt sich nach diesem Autor nach der Formel

$$\log f_i = rac{\Delta \overline{H_i}}{L_i} \cdot \log p_{0i} + ext{Const.}$$
 (3)

darstellen.

Unsere nach der Gibbs—*Duhem*schen Gleichung ermittelten Werte für die  $AKf_2$  und auch für die  $AKf_3$  wurden für jede vorkommende Konzentration ausgeglichen. Dies war infolge der Versuchsungenauigkeiten notwendig.

Diese Ausgleichung wurde nach der Formel

$$y_i = a + b \cdot x_i \tag{4}$$

vorgenommen (lineare Ausgleichung), wobei sich die a und b aus der Matrix

$$a:b:(-1) = \begin{vmatrix} n & [x] & [y] \\ \\ [x] & [xx] & [xy] \end{vmatrix}$$
(5)

errechnen ließen<sup>11</sup>.

Das Ergebnis der Ausgleichung findet sich in Tab. 3 für die AK des Phenols  $f_2$  und in Tab. 4 für die AK des Acetons  $f_3$ .

Tabelle 4. Korrigierte Partialdrucke  $p_2$  und  $p_3$  im System Phenol(2)—Aceton(3), daraus berechnet die molare Zusammensetzung der Dampfphase  $y_2$  und  $y_3$  sowie der gemessene und der berechnete Totaldruck mit dem gefundenen Fehler

<i>x</i> 3	y <sub>2</sub>	$y_3$	$p_2$	$p_3$	P <sub>(ber)</sub>	P <sub>(exp)</sub>	Fehler	$f_3$
				50 °				
0,05	0,189	0,870	2,27	10,46	12,73	12	+ 0,73	0,346
0,1	0,103	0,940	2,26	20,60	22,86	22	+0,86	0,342
0,2	0,053	0,950	2,32	41,90	44,12	44	+0,12	0,346
0,3	0,034	0,966	2,46	69,06	72,06	72	+ 0,06	0,394
0,4	0,023	0,996	2,56	109,50	112,16	110	+ 2,16	0,453
0,5	0,015	0,993	2,70	178,80	181,50	180	+ 1,50	0,592
0,6	0,009	0,995	2,64	278,60	281,24	280	+ 1,24	0,768
0,7	0,007	0,997	2,43	363,80	366,20	365	+ 1,20	0,857
0,8	0,003	0,997	1,78	458,00	-459,78	460	-0,28	0,945
0,9	0,002	0,997	1,05	543,95	545,00	545	0,00	1,000
0,95	0,0005	0,999	0,56	574,44	575,00	575	0,00	1,000

<sup>11</sup> W. Grossmann, Grundzüge der Ausgleichsrechnung, 2. Aufl. 284, Springer, Berlin 1961.

A				·		<u>محمد سور برین می محمد محمد محمد محمد محمد محمد محمد م</u>		وزوي المتاركة التقاطية الم
<i>x</i> <sub>3</sub>	<b>y</b> 2	<b>y</b> 3	$p_2$	$p_3$	P(ber)	P(exp)	Fehler	$f_3$
				 56,3 °				
0,05	0,222	0,730	3,56	11,67	15,23	16	0,77	0,307
0,1	0,127	0,851	3,56	23,80	27,36	<b>28</b>	-0,64	0,314
0,2	0,068	0,922	3,72	49,86	53,58	54,5	5 - 0,92	0,328
0,3	0,045	0,945	3,92	84,60	88,52	87	+ 1,52	0,370
0,4	0,029	0,979	4,07	137, 10	141,17	140	+ 1,17	0,450
0,5	0,019	0,991	4,28	228,00	232,28	230	+2,28	0,602
0,6	$0,012^{-1}$	0,993	4,20	347,00	351,20	350	+ 1,20	0,761
0,7	0,008	0,983	3,87	463,00	466,87	470	-3,13	0,871
0,8	0,005	0,998	2,84	578,80	571,64	580	+ 1.64	0,952
0,9	0,002	0,998	1,67	683,63	685,30	685	+0,30	0,997
0,95	0,001	0,9995	0,86	729,36	730,49	730	+0,49	0,999
				68 °				
0,05	0,308	0,685	6,80	14,39	21,19	22	-0,81	0,242
0,1	0,182	0,811	6,93	30,80	37,73	<b>38</b>	-0,27	0,260
0,2	0,105	0,975	7,55	69,26	76,81	72	+ 4,81	0,292
0,3	0,071	0,954	$^{8,09}$	118,10	126, 19	114!	+ 12,19	0,332
0,4	0,040	0,960	8,64	212,53	221, 17	215	+ 6,17	0,448
0,5	0,026	0,976	8,90	358,00	366,90	345	+ 23,90	0,604
0,6	0,017	0,985	8,66	553,00	561,66	510	+ 51,66	0,777
0,7	0,011		7,98	738,00	745,98	688	+ 57,98	0,890
0,8	(0,006)		5,76	905,00	910,76	(870)		0,940
0,9	(0,003)	A	3,40	1041,00	1044,40	(1030)	-	0,976
0,95	(0,001)		1,76	1110,00	1111,76	(1080)		0,977
				75 °				
0,05	0,417	0,598	10,45	14,94	25,39	25	+ 0,39	0,207
0,1	0,254	0,750	10,90	32,25	43, 15	<b>43</b>	+ 0,15	0,225
0,2	0,138	0,876	11,95	76,24	88,19	87	+ 1,19	0,264
0,3	0,088	0,910	13,00	133,40	146,40	147	0,60	0,308
0,4	0,054	0,988	14,00	257, 61	271,61	260	+ 11,61	0,446
0,5	0,036	0,994	14,35	451,30	465, 65	454	+ 11,65	0,625
0,6	0,022	0,996	14,05	672,00	686,00	640	+ 46,00	0,778
0,7	(0,014)	(0,997)	12,50	906,00	918,50	(910)		0,897
0,8	(0,008)	(0,998)	9,21	1105,78	1114,99	(1108)		0,958
0,9	(0,004)	(0,999)	5,40	1284,35	1289,75	(1285)		0,988
0,95	(0,002)	(0,999)	2,81	1371.00	1373.81	(1366)		1.000

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Tab. 4 bringt schließlich die korrigierten Partialdrucke  $p_2$  und  $p_3$ , die molare Zusammensetzung der Dampfphase  $y_2$  und  $y_3$  und zuletzt den gemessenen und den berechneten Totaldruck mit dem gefundenen Fehler.

Schon beim Auftragen der von *Schreinemakers* gefundenen Totaldrucke zeigt sich, daß besonders für den Temperaturwert 68° einige experimentell gefundene Werte ungenau waren. So konnte der für 68° als letzter von *Schreinemakers* erhaltene Wert 794 mm nicht richtig sein, da die so dargestellte Kurve sich nicht auf einen Enddruck von  $p_{03} =$ 1186 mm extrapolieren ließ. In der Tat errechnete sich dann, wie aus der Tab. 4 zu entnehmen ist, ein Fehler von nahezu 60 mm. Die in Klammer gesetzten Werte der Tab. 4 bedeuten, daß dem errechneten Wert kein experimentell gefundener Wert gegenüberstand. Diese Werte wurden vielmehr nur durch Extrapolation der *Schreinemakers*-Werte auf den jeweiligen Reindruck des Acetons gewonnen. Nach Durchführung der Berechnung zeigte es sich, daß für die Temperaturen 50° und 56,3° —



Abb. 3. Dekadischer log des  $AK f_s$  des Acetons in Abhängigkeit von dem Reindampfdruck  $p_{02}$  des Phenols. Unterste Gerade Van-Laarsche Konstante A<sub>ss</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur

für die ja der ganze Konzentrationsbereich von Schreinemakers untersucht wurde — die experimentellen Werte ausgezeichnete Gültigkeit besitzen (der größte Fehler beträgt — 3,13 mm), die beiden anderen Temperaturwerte jedoch hinsichtlich der Güte der experimentellen Messungen zu wünschen übrig lassen. In Tab. 4 findet sich alles, was zur Berechnung der Van-Laarschen Konstanten unseres Systems von Bedeutung ist. Die strichpunktierten Linien der Abb. 2 geben den errechneten Verlauf der Totaldampfdruckkurven wieder.

Abb. 3 und Abb. 4 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten unseres Systems für den ganzen Konzentrationsbereich. Als Abszisse sind der Reindampfdruck des Phenols bzw. die zugehörigen Temperaturwerte aufgetragen, als Ordinate der log des Aktivitätskoeffizienten log  $f_i$ . H. 6/1963]

Die mit 0,0 bezeichneten Geraden stellen den Temperaturverlauf der Van-Laarschen Konstanten dar. Es gilt

$$A_{23} = \lim \log f_2 \text{ und } A_{32} = \lim \log f_3 \tag{6}$$
$$x_3 \to 1 \qquad x_2 \to 1$$
$$x_2 \to 0 \qquad x_3 \to 0$$

Die beiden Geraden sind in den Abb. mit  $A_{32} = f(T)$  bzw.  $A_{23} = f(T)$  bezeichnet.



Abb. 4. Wie Abb. 3 für den log  $f_2$  des Phenols.  $A_{23}$  ist hier die zuoberst liegende Gerade