

# Aktivitäten von Methanol und Chlorwasserstoff in chlorwasserstoffsauerm Methanol

Von

**Hermann Schmid, Anton Maschka und Hubert Sofer\***

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1963)

Die Aktivitäten von Methanol und HCl wurden auf Grund von Partialdruckmessungen nach der dynamischen Methode über einen Bereich von 0,375 m (0,297 n) bis 12,4 m (8,25 n)\*\* HCl berechnet. Die Aktivität  $a_{\text{HCl}}$  des Chlorwasserstoffs wurde gemäß dem *Henry'schen* Gesetz  $p_{\text{HCl}} = k \cdot a_{\text{HCl}}$  aus dem Partialdruck bestimmt; die hierfür erforderliche *Henry'sche* Konstante  $k$  ergab sich durch Einsetzen gemessener  $p_{\text{HCl}}$ -Werte und aus Literaturdaten errechneter  $a_{\text{HCl}}$ -Werte. Die Aktivität des Methanols wurde dem Dampfdruckquotienten  $p_{\text{M}}/p_{\text{M}}^0$  gleichgesetzt\*\*\*.

Zur Kontrolle wurden die so erhaltenen Aktivitäten von Methanol jenen gegenübergestellt, die sich nach der *Gibbs-Duhem-Margules'schen* Gleichung aus den  $a_{\text{HCl}}$ -Werten ergaben. Die Übereinstimmung ist bis etwa 5 m HCl sehr gut, bei höheren Molalitäten treten Abweichungen von etwa 10% auf.

## Problemstellung

Zur Berechnung von Gleichgewichten in chlorwasserstoffsauerm Methanol war die Kenntnis der Aktivität sowohl des Methanols als auch des gelösten Chlorwasserstoffs nötig. In der Literatur konnten für Methanol

---

\* Aus der Dissertation von *H. Sofer*, Technische Hochschule Wien, 1962.

\*\* m: Molalität (Mole pro 1000 g Lösungsmittel), n: Normalität (Äquivalente pro Liter Lösung).

\*\*\*  $p_{\text{M}}^0$  Dampfdruck des reinen Methanols.

keine Angaben und für Chlorwasserstoff nur solche für verdünnte Lösungen gefunden werden<sup>1</sup>.

Es wurden daher die Aktivitäten von Methanol und von Chlorwasserstoff bis hinauf zu 12 Mol HCl je 1000 g Methanol bei 25° C ermittelt.

Die Aktivitäten des Methanols wurden aus Dampfdruckmessungen bestimmt:

$$a_M = \frac{f_M}{f_M^0} = \frac{p_M}{p_M^0}. \quad (2)$$

$a_M$  Aktivität,  $f_M$  Fugazität,  $p_M$  Dampfdruck des Methanols in Lösung;  $f_M^0$  Fugazität,  $p_M^0$  Dampfdruck des reinen Methanols.

Für Chlorwasserstoff als starken Elektrolyten ist

$$a_{\text{HCl}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2 \quad (3)$$

und der (Molalitäts-)Aktivitätskoeffizient

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{m}. \quad (4)$$

Nach dem *Henry*schen Gesetz ist die Fugazität des Chlorwasserstoffs

$$f_{\text{HCl}} = k \cdot a_{\text{HCl}} = k \cdot (\gamma m)^2 = p_{\text{HCl}}. \quad (5)$$

Um aus Gleichung (5) mit Hilfe von Partialdruckmessungen die Aktivität zu erhalten, ist die Kenntnis des *Henry*schen Koeffizienten  $k$  erforderlich. Da der naheliegende Weg der Bestimmung von  $k$  durch Extrapolation für  $m \rightarrow 0$  wegen des niedrigen Wertes der HCl-Partialdrucke in sehr verdünnten Lösungen nicht zu beschreiten ist, wurden Literaturdaten zu Hilfe genommen. Aus der Arbeit von *Nonhebel* und *Hartley*<sup>1</sup> können die Werte von  $\gamma$  für die Molalitäten  $m = 0,4802$  und  $m = 0,5574$  berechnet werden; bei diesen Molalitäten sind aber die Partialdrucke auch noch meßbar. Daher läßt sich aus Gleichung (5) der *Henry*sche Koeffizient  $k$  berechnen, wodurch die Ermittlung der Aktivitäten des Chlorwasserstoffs aus den gemessenen Partialdrucken für beliebige Chlorwasserstoff-Gehalte ermöglicht wird.

<sup>1</sup> *G. Nonhebel* und *N. Hartley* (Philos. Magaz. [6] **50**, 729 [1925]) führten EMK-Messungen an der Zelle  $\text{H}_2$  (Pt)/HCl (m)/AgCl—Ag (1) aus; sie berechneten aus ihren Meßergebnissen Aktivitätskoeffizienten von Chlorwasserstoff unter Zugrundelegung der Virialtheorie von *S. R. Milner* (Philos. Magaz. [6] **23**, 531 [1912]; **25**, 742 [1913]). Gleichfalls aus diesen Meßergebnissen berechnen *W. W. Lucasse* (Z. physikal. Chem. **121**, 254 [1926]) nach der *Debye—Hückel*-Theorie und *I. T. Ojwa* (J. Physic. Chem. **60**, 754 [1956]) nach der von *T. H. Gronwall*, *V. K. LaMer* und *K. Sandved* (Physikal. Z. **29**, 358 [1928]) erweiterten *Debye—Hückel*-Theorie die Aktivitätskoeffizienten.

### Experimenteller Teil

Nach der dynamischen Methode können in *einem* Versuch die Partialdrucke *beider* Komponenten ermittelt werden: Getrockneter Stickstoff wird bei konstanter Temperatur (25° C) so langsam durch die Lösung Methanol—Chlorwasserstoff\* geleitet, daß Sättigung des Gases eintritt. Dann durchströmt dieses Gasgemisch Gefäße, in denen Methanol und Chlorwasserstoff absorbiert werden; das übrigbleibende Trägergas wird zwecks Volumsbestimmung in einer Gasometerflasche gesammelt.

Als Absorptionsgefäße wurden verwendet:

1. Ein mit wäßriger 0,5 n-NaOH beschickter Kali-Apparat zur Absorption des Chlorwasserstoffs. In der Lauge wurde auch ein Großteil des Methanols zurückgehalten. Nach dem Austritt aus dem Kali-Apparat enthielt das Trägergas nur noch wenig Methanol-, aber etwas Wasserdampf von der Natronlauge.

2. Zwei mit wasserfreiem Magnesiumchlorid gefüllte U-Rohre zur Absorption des restlichen Methanols; darin wurde auch das aus dem Kali-Apparat mitgeführte Wasser zurückgehalten. Der überwiegende Teil (bis zu 95%) wurde bereits im ersten U-Rohr aufgenommen.

Alle Glasrohrverbindungen zwischen Sättigungssystem und erstem U-Rohr waren mit Widerstandsdraht unwickelt und auf eine über 25° C liegende Temperatur geheizt (ca. 40—50° C), um Kondensation zu verhindern.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Gewichtszunahme der drei Absorptionsgefäße festgestellt und die Lösung im Kali-Apparat nach Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> mit 0,1 n-AgNO<sub>3</sub> potentiometrisch titriert.

Es wurden bis zu 8 Versuche mit der gleichen Lösung Methanol—Chlorwasserstoff durchgeführt. In der Regel waren die bei den ersten Versuchen gefundenen Werte der Partialdrucke zu niedrig, so daß sie für deren Festlegung nicht herangezogen wurden. Vermutlich ist hierfür die anfängliche Adsorption von HCl und CH<sub>3</sub>OH an den Glaswänden der Apparatur bzw. am Hahnfett der Schliffstellen maßgeblich.

Nach Beendigung einer solchen Versuchsreihe wurde die HCl-Konzentration der methanol. HCl durch Titration mit NaOH gegen Phenolphthalein ermittelt.

### Berechnung der Partialdrucke und der Aktivitäten

Die Gewichtszunahme der drei Absorptionsgefäße ist auf Methanol und Chlorwasserstoff zurückzuführen. Da, wie schon erwähnt, der absorbierte Chlorwasserstoff potentiometrisch bestimmt wurde, ergab sich das absorbierte Methanol als Ergänzung auf die Gewichtszunahme.

Die Partialdrucke  $p_M$  und  $p_{HCl}$  wurden nach dem Gesetz von Dalton berechnet. Ihre Mittelwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1

\* Die methanol. HCl wurde durch Einleiten von HCl-Gas in Methanol täglich frisch hergestellt. Das Ausmaß der Veresterung unter Bildung von Methylchlorid und Wasser kann für die höheren Chlorwasserstoff-Gehalte während der Versuchsdauer von 5—8 Stdn. höchstens ½% betragen (vgl. S. R. Carter, J. A. V. Butler, J. chem. Soc. [London] **125**, 963 [1924]; F. Mitchell und O. Lüttmann, Ann. Chem. **466**, 126 [1928]; W. Voss und W. Wachs, Ann. Chem. **522** 253 [1936]).

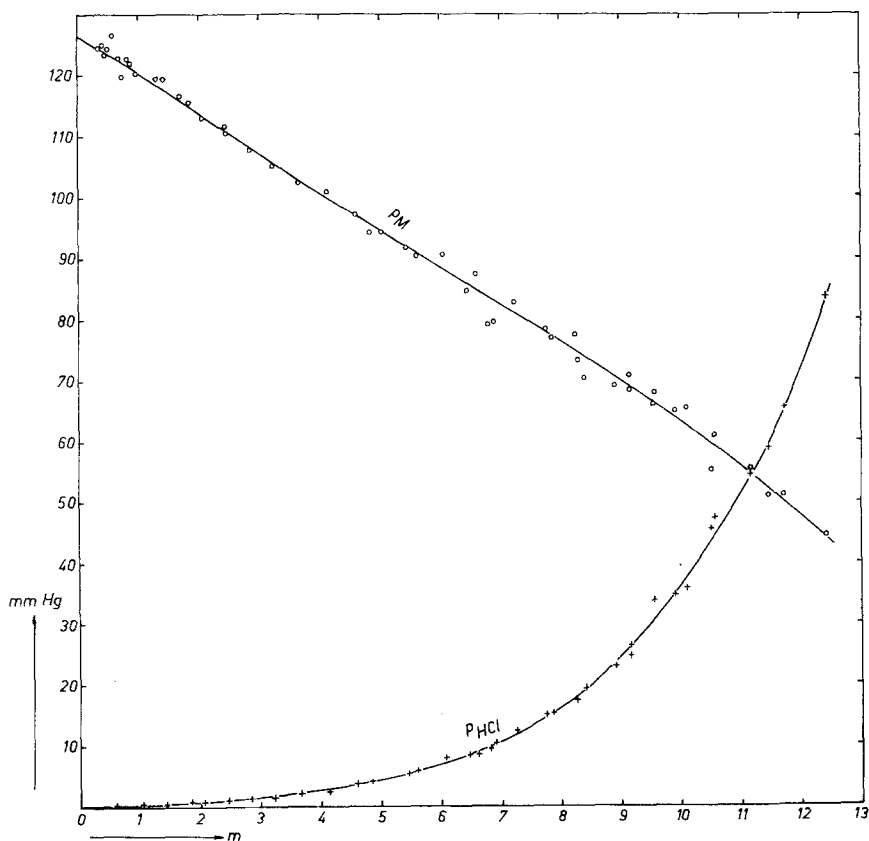
Tabelle 1.  
(25° C)

m	Anzahl der Versuche	$p_M$ (mm Hg)	$p_{HCl}$ (mm Hg)
Methanol	5	126,4	0
0,375	3	124,6	0,0417
0,379	1	125,1	0,0389
0,416	1	125,1	0,0417
0,446	2	124,0	0,0473
0,478	1	123,2	0,0531
0,507	2	124,3	0,0538 *
0,580	1	126,6	0,0705
0,598	2	124,6	0,0772
0,67	3	122,6	0,0932
0,73	2	119,8	0,110
0,825	1	123,2	0,154
0,85	3	122,7	0,141
0,885	2	122,0	0,152
0,975	2	121,0	0,201
0,98	2	120,3	0,194
1,04	2	120,3	0,231
1,28	3	119,6	0,310
1,43	3	119,3	0,386
1,45	3	119,1	0,365
1,67	4	116,6	0,492
1,84	4	115,6	0,516
2,06	4	113,2	0,671
2,45	4	111,8	0,961
2,46	3	110,7	0,903
2,85	4	107,8	1,27
3,23	5	105,4	1,49
3,67	2	102,7	2,21
4,12	3	101,2	2,34
4,6	5	97,2	3,63
4,85	4	94,4	4,01
5,45	4	91,7	5,32
5,6	4	90,4	5,77
6,05	4	90,8	7,94
6,45	3	84,7	8,63
6,6	4	87,5	8,61
6,8	4	79,2	9,37
6,9	5	79,6	10,2
7,25	5	82,9	12,4
7,75	4	78,5	14,8
7,85	5	77,2	15,2
8,25	4	77,5	17,4
8,3	3	73,4	17,8
8,4	4	70,4	19,1
8,9	5	69,1	23,1
9,15	2	70,9	26,4
9,15	5	68,6	24,7

Fortsetzung von Tabelle 1

m	Anzahl der Versuche	$p_M$ (mm Hg)	$p_{HCl}$ (mm Hg)
9,55	4	66,1	33,4
9,55	3	68,0	33,8
9,9	3	65,1	34,8
10,1	5	65,6	36,1
10,5	4	55,1	45,8
10,55	4	60,9	47,6
11,15	4	55,4	54,5
11,45	4	51,3	58,9
11,7	3	51,2	65,4
12,4	3	44,9	83,7

\* Nach Nonhebel und Hartley<sup>1</sup> hat H. G. Smith mit Hilfe der Methode von S. J. Bates und H. D. Kirschmann (J. Amer. chem. Soc. 41, 1991 [1919]) den Wert  $p_{HCl} = 0,084$  mm Hg für  $m = 0,4802$  gemessen. Dieser Wert liegt höher als der unsere. In Ermangelung genauerer Angaben über Durchführung, Auswertung und Berechnung können die Ursachen dieser Abweichung nicht diskutiert werden.

Abb. 1. Partialdrücke von  $CH_3OH$  und  $HCl$  über methanol.  $HCl$  (25°C)

gegen die Molalität der Salzsäure ( $m$ ) aufgetragen; Abb. 2 gibt den Teil der Kurve von  $p_{\text{HCl}}$  zwischen  $m = 0,35$  und  $m = 1,1$  vergrößert wieder.

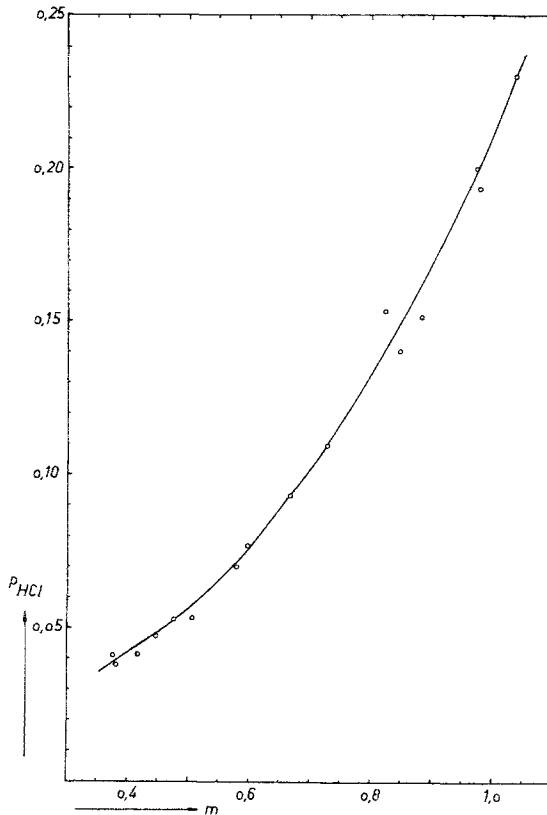


Abb. 2. Ausschnitt aus Abb. 1

Wie auf Seite 349 erläutert wurde, ist für die Ermittlung der Aktivitäten des Chlorwasserstoffs der *Henry'sche* Koeffizient  $k$  erforderlich. Dieser wird auf folgende Weise berechnet:

Für die EMK der Zelle (1)<sup>1</sup> gilt:

$$E = E^0 - 2 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\pm} = E^0 - 2 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \ln (\gamma m). \quad (8)$$

Aus den von *Nonhebel* und *Hartley*<sup>1</sup> gemessenen EMK-Werten dieser Zelle berechnete *Oiwa*<sup>1</sup> die Standard-EMK  $E^0$  zu  $-0,0099$  V; somit ergibt sich aus Gleichung (8)

$$\log \gamma = - \frac{E + 0,0099}{4,605 \cdot \frac{RT}{F}} - \log m. \quad (9)$$

Für die höchsten Salzsäure-Gehalte, bei denen *Nonhebel* und *Hartley*<sup>1</sup> EMK-Messungen ausführten, lassen sich die Partialdrucke von HCl eben noch gut messen. Bei diesen Molalitäten betragen die EMK-Werte bzw. die daraus errechneten Aktivitätskoeffizienten:

$$\begin{aligned} \text{a) } m &= 0,4802 & E &= 0,0892 & \gamma &= 0,303 \\ \text{b) } m &= 0,5574 & E &= 0,0844 & \gamma &= 0,286 \end{aligned}$$

Tab. 2 zeigt die berechneten Werte des *Henryschen* Koeffizienten  $k$ ; die Werte für  $p_{\text{HCl}}$  sind der Abb. 2 entnommen.

Tabelle 2

$m$	$\gamma$	$a_{\pm}$	$a_{\text{HCl}}$	$p_{\text{HCl}}$	$\frac{p_{\text{HCl}}}{a_{\text{HCl}}}$	$= \frac{k}{\text{Mittel}}$
a) 0,4802	0,303	0,1455	0,0212	0,0534	2,52	2,58
b) 0,5574	0,286	0,1594	0,0254	0,0668	2,63	

In Tab. 3 sind die auf Grund der Partialdruckmessungen berechneten Aktivitäten  $a_{\text{M}}$  [Gl. (2)],  $a_{\text{HCl}}$  [Gl. (5)], die mittleren Aktivitäten  $a_{\pm}$  und die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  [Gl. (4)] verzeichnet. Die Aktivitätskoeffizienten von 0,001 bis 0,1  $m$  sind der Arbeit von *Oiwa*<sup>1</sup> entnommen.

Kontrolle nach der *Gibbs—Duhem—Margules*chen Gleichung

Da Chlorwasserstoff, gelöst in Methanol, als vollständig ionisiert angesehen werden kann, ist die *Gibbs—Duhem—Margules*che Gleichung in folgender Weise zu formulieren:

$$x_{\text{M}} \cdot d \ln a_{\text{M}} + x_{\pm} \cdot d \ln (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}) = 0, \quad (10)$$

wobei  $x_{\pm}$  den Molenbruch des  $\text{H}^+$ -Ions, bzw. des  $\text{Cl}^-$ -Ions bedeutet. Nach Subtraktion der Identität

$$x_{\text{M}} \cdot d \ln x_{\text{M}} + x_{\pm} \cdot d \ln x_{\pm}^2 = 0 \quad (11)$$

und Übergang zu dekadischen Logarithmen läßt sie sich auf die Gestalt

$$d \log \frac{a_{\text{M}}}{x_{\text{M}}} = - \frac{x_{\pm}}{x_{\text{M}}} \cdot d \log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2} \quad (12)$$

bringen.

Aus

$$x_{\pm} = \frac{m}{\frac{1000}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} + 2m}, \quad \frac{1000}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 31,2$$

und

$$x_{\text{M}} = \frac{31,2}{31,2 + 2m} = 1 - 2x_{\pm}$$

Tabelle 3  
(25°C)

m	$p_M$	$a_M$	$p_{HCl}$	$a_{HCl}$	$a_{\pm}$	$\gamma$
0	126,4	1	0	0	0	1
0,001				$0,805 \cdot 10^{-6}$	0,000897	0,897
0,002				$2,94 \cdot 10^{-6}$	0,001714	0,857
0,005				$15,3 \cdot 10^{-6}$	0,00391	0,782
0,01				$50,8 \cdot 10^{-6}$	0,00713	0,713
0,02				$158 \cdot 10^{-6}$	0,01258	0,629
0,03				$305 \cdot 10^{-6}$	0,01746	0,582
0,05				$676 \cdot 10^{-6}$	0,0260	0,520
0,07				$1136 \cdot 10^{-6}$	0,0337	0,481
0,1				$1998 \cdot 10^{-6}$	0,0447	0,447
0,375	124,3	0,985	0,039	0,0151	0,123	0,328
0,4	124,1	0,98	0,042	0,0163	0,128	0,320
0,5	123,5	0,975	0,056	0,0217	0,147	0,294
1	121	0,955	0,211	0,0819	0,286	0,286
1,5	117,5	0,93	0,415	0,1610	0,401	0,267
2	114	0,90	0,67	0,260	0,510	0,255
2,5	111	0,875	0,98	0,380	0,616	0,246
3	107,5	0,85	1,35	0,524	0,724	0,241
3,5	103,5	0,82	1,83	0,710	0,843	0,241
4	100,5	0,795	2,48	0,962	0,981	0,245
4,5	97,5	0,77	3,45	1,339	1,157	0,257
5	94,5	0,745	4,37	1,696	1,302	0,260
5,5	91,5	0,725	5,60	2,173	1,474	0,268
6	88,5	0,70	7,00	2,716	1,648	0,275
6,5	85,5	0,675	8,60	3,34	1,828	0,281
7	83	0,655	10,60	4,11	2,027	0,290
7,5	79,5	0,63	13,15	5,10	2,258	0,301
8	76,5	0,605	16,05	6,23	2,496	0,312
8,5	73,5	0,58	20,1	7,80	2,793	0,329
9	70,5	0,555	24,6	9,54	3,089	0,343
9,5	67	0,53	30,2	11,7	3,420	0,360
10	63,5	0,50	36,4	14,1	3,755	0,376
10,5	59,5	0,47	43,6	16,9	4,11	0,391
11	56	0,445	51,3	19,9	4,46	0,405
11,50	52	0,41	60,7	23,6	4,86	0,423
12	48	0,38	72,3	28,1	5,30	0,442

ergibt sich:

$$\frac{x_{\pm}}{x_M} = \frac{m}{31,2} \quad (13)$$

Integration zwischen der unteren Grenze  $x_M = 1$  (gleichbedeutend mit  $\frac{a_M}{x_M} = 1$  und  $x_{\pm} = 0$ ) und der oberen Grenze  $x_M(x_{\pm})$  liefert als endgültige Form der Gleichung (12):



$$\log \frac{a_M}{x_M} = - \frac{1}{31,2} \cdot \int_0^{x_{\pm}} m \cdot d \log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2}. \quad (14)$$

Die Auswertung erfolgt graphisch, in Abb. 3 ist zu diesem Zweck  $m$  gegen  $\log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2}$  aufgetragen. Die erforderlichen numerischen Werte von

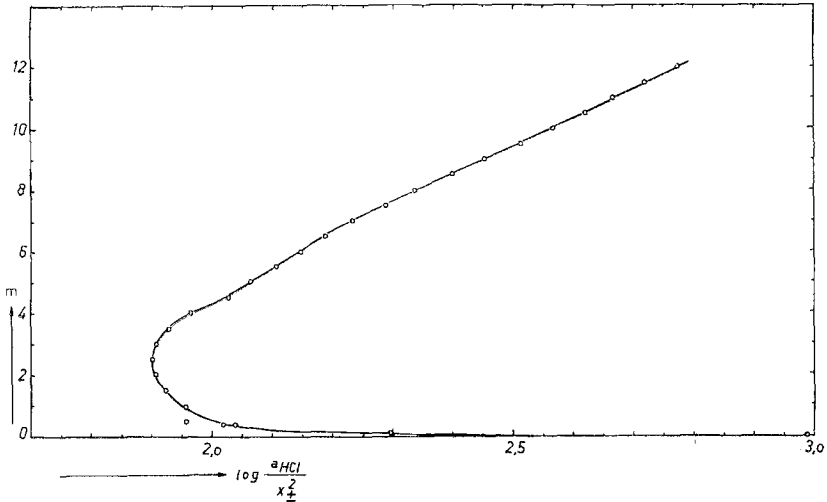


Abb. 3. Diagramm zu Gleichung (14)

$x_{\pm}$ ,  $x_{\pm}^2$ ,  $x_M$  und von  $\log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2}$  sind für „runde“ Molalitäten  $m$  in Tab. 4 zusammengestellt.

Der Wert des Integrals für einen bestimmten Kurvenpunkt mit dem Ordinatenwert  $m \leq 2,5$  ist negativ und entspricht dem Flächenstück  $F_1$ , das eingeschlossen wird von:

- der Abszissenachse,
- der Ordinate, die durch den betreffenden Punkt geht, und
- dem Kurvenstück zwischen diesem Punkte und dem Punkt

$$\left( \log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2} = 2,988, m = 0 \right).$$

Der Wert des Integrals für  $m > 2,5$  ergibt sich als Differenz zweier Flächenstücke,  $F_2 - F_1^*$ .  $F_1^*$  ist das oben beschriebene  $F_1$  mit  $m = 2,5$ .  $F_2$  ist das Flächenstück, das begrenzt ist von:

- der Abszissenachse,
- der Ordinate durch den speziellen Kurvenpunkt

$$\left( \log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2} = 1,901, m = 2,5 \right),$$

- der Ordinate durch den jeweiligen Kurvenpunkt mit dem Ordinatenwert  $m > 2,5$  und

d) dem Kurvenstück zwischen diesem Kurvenpunkt und dem speziellen

$$\text{Punkt} \left( \log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2} = 1,901, m = 2,5 \right).$$

Tabelle 4

m	$x_{\pm}$	$x_{\pm}^2$	$x_M$	$\log \frac{a_{\text{HCl}}}{x_{\pm}^2}$
0	0	0	1	2,988*
0,1	0,00318	0,0000101	0,994	2,296**
0,375	0,01174	0,000138	0,977	2,039
0,4	0,0125	0,000156	0,975	2,019
0,5	0,0155	0,000240	0,969	1,956
1	0,0301	0,000906	0,940	1,956
1,5	0,0439	0,001927	0,912	1,922
2	0,0568	0,00323	0,886	1,906
2,5	0,0691	0,00477	0,862	1,901
3	0,0806	0,00650	0,839	1,906
3,5	0,0916	0,00839	0,817	1,928
4	0,1020	0,01040	0,796	1,966
4,5	0,1119	0,01252	0,776	2,029
5	0,1212	0,01469	0,758	2,063
5,5	0,1303	0,01698	0,739	2,107
6	0,1389	0,01929	0,722	2,149
6,5	0,1470	0,0216	0,706	2,189
7	0,1549	0,0240	0,690	2,234
7,5	0,1623	0,0263	0,675	2,288
8	0,1695	0,0287	0,661	2,337
8,5	0,1763	0,0311	0,647	2,400
9	0,1829	0,0335	0,634	2,454
9,5	0,1892	0,0358	0,622	2,514
10	0,1953	0,0381	0,609	2,568
10,5	0,2011	0,0404	0,598	2,622
11	0,2068	0,0428	0,586	2,667
11,5	0,2122	0,0450	0,576	2,720
12	0,2174	0,0472	0,565	2,775

$$* \text{ Als } \lim_{m \rightarrow 0} \log \frac{\gamma^2 \cdot m^2}{\left( \frac{m}{31,2 + 2m} \right)^2}.$$

\*\* Aus dem Aktivitätskoeffizienten nach *Oima*<sup>1</sup> berechnet.

Die Anzahl der Flächeneinheiten ( $FE$ ), jeweils vom Ordinatenwert Null bis zu Kurvenpunkten mit ganzzahligen Ordinatenwerten  $m$  sind in Tab. 5 angegeben; diese enthält auch  $\frac{a_M}{x_M}$  sowie die nach *Gibbs—Duhem—Margules* berechneten und die aus den Dampfdruckmessungen direkt erhaltenen Aktivitäten von Methanol (aus Tab. 3).

Die Übereinstimmung der Werte dieser beiden letzten Spalten im Bereich bis etwa  $m = 5$  ist sehr gut (maximale Abweichung 2%); bei höheren Molalitäten betragen die Abweichungen etwa 10%.

Tabelle 5

Bis zu $m =$	$FE$	$-\frac{FE}{31,2}$	$\frac{a_M}{x_M}$	$\frac{a_M}{(Gibbs-Duhem-Margules)}$	$\frac{a_M}{(Dampf-druck)}$
1	- 0,068	0,0022	1,005	0,945	0,955
2	- 0,169	0,0054	1,013	0,896	0,90
3	- 0,164	0,0053	1,012	0,849	0,85
4	+ 0,049	0,9984 — 1	0,996	0,793	0,795
5	+ 0,483	0,9845 — 1	0,965	0,731	0,745
6	+ 0,930	0,9702 — 1	0,934	0,674	0,70
7	+ 1,517	0,9514 — 1	0,894	0,617	0,655
8	+ 2,298	0,9263 — 1	0,844	0,558	0,605
9	+ 3,274	0,8951 — 1	0,785	0,498	0,555
10	+ 4,341	0,8609 — 1	0,726	0,442	0,50
11	+ 5,448	0,8254 — 1	0,669	0,392	0,445
12	+ 6,645	0,7870 — 1	0,612	0,346	0,38

Man sieht ferner, daß der Bruch  $\frac{a_M}{x_M}$ , berechnet nach Gl. (14), bis zu 4molaren Lösungen ungefähr den Wert Eins annimmt, daß also bis zu diesen Gehalten das *Raoult'sche* Gesetz gültig ist.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt.