

## Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung thermodynamischer Daten aus experimentell gefundenen Werten, 10. Mitt.<sup>1</sup>:

Zur Frage der Parameterzahl und Fehlerverteilung bei einigen Rechenansätzen für binäre thermodynamische Systeme\*

Von

**F. Göllles und O. Wolfbauer**

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz  
und aus dem Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik  
der Technischen Hochschule Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1968)

Es wird eine vergleichende Untersuchung über die Anwendungsmöglichkeit zweier dreiparametrischer und zweier zweiparametrischer Ansätze angestellt. Die Bestimmung der Konstanten erfolgt nach der Methode der kleinsten Quadrate, die entstehenden Fehlerquadratsummen werden als Funktion der Iterationszahl dargestellt und verglichen. Ebenso wird mit den Verbesserungen  $\xi_i$  und den mittleren Fehlern der einzelnen Parameter  $m_{\xi_i}$  verfahren. Es ergibt sich, daß der Ansatz von *Wilson* für stark assoziierende Systeme mit nahezu horizontaler Grenztangente die kleinste Fehlerverteilung aufweist. Die beiden dreiparametrischen Ansätze von *Redlich—Kister* und von *Musil—Breitenhuber* zeigen sich für das System *n*-Hexan—Methylamin besser geeignet als für die Systeme Benzol—Methanol und  $\text{CCl}_4$ —Methanol. Die Problematik der Parameterzahl wird an Hand der Fehlerverteilung bei den Ansätzen von *MB* und *KK* aufgezeigt und diskutiert.

\* Herrn Professor Dr. *Robert Fischer* zum 65. Geburtstag in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

<sup>1</sup> 1. bis 6. Mitt.: *F. Göllles*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); **93**, 191, 201 (1962); **94**, 1108 (1963); **95**, 1656 (1964); **96**, 1366 (1965); 7. bis 9. Mitt.: *F. Göllles* und *A. Höpfner*, Mh. Chem. **97**, 368, 911 (1966); **99**, 230 (1968).

Das Programm wurde in der Programmiersprache FORTRAN erstellt und mit der UNIVAC-490-Computer-Anlage des Grazer Rechenzentrums gerechnet\*.

Four thermodynamical statements are tested with regard to their applicability to binary systems, two statements having three and two only two parameters. The least square method of *Gauss* shows that the *Wilson* statement has the smallest dispersion of errors for systems with nearby horizontal boundary tangent.  $[vv]$ ,  $\xi_i$  and  $m_{\xi_i}$  are shown as functions of the number of iterations. The problem of the parameters' number is shown and discussed by means of the dispersion of errors for the *Musil—Breitenhuber* (*MB*) and *Redlich—Kister* (*RK*)-statements.

The programme is written in FORTRAN and has been used the UNIVAC-490-Computer of the Graz Computer Centre.

Das Schrifttum über die Vor- und Nachteile bestimmter Rechenansätze zur Ermittlung thermodynamischer Daten binärer Systeme aus Dampfdruckmessungen ist in letzter Zeit so angeschwollen, daß es angebracht erscheint, die wichtigsten bisher bekannten Ansätze im Hinblick auf ihre Anwendungsmöglichkeit zu vergleichen. In der letzten Mitteilung<sup>1</sup> wurde ein transformierter dreiparametrischer Ansatz nach *Musil* und *Breitenhuber*<sup>2</sup> (*MB*) beschrieben und mit einigen Abänderungen, die die Auffindung der Konstanten aus den Grenztangenten betrafen, für die Datenverarbeitung programmiert. Das Programm wurde nunmehr zur Errechnung von 10 Isothermen erweitert und auf den Ansatz nach *Redlich—Kister*<sup>3</sup> (*RK*) ausgedehnt. In jüngster Zeit hat *Wilson*<sup>4</sup> einen zweiparametrischen Ansatz mit logarithmischen Gliedern zur Darstellung von Aktivitätskoeffizienten binärer Systeme publiziert. Als älterer Ansatz mit nur zwei Parametern sei noch der Ansatz von *Van Laar*<sup>5</sup> erwähnt und mit den genannten drei Ansätzen verglichen.

Durch die Erweiterung und gleichzeitige Neuprogrammierung der Ansätze von *Redlich—Kister*, *Van Laar* und *Wilson* konnte ein zusammenfassender Überblick über Fehlerverteilung, Fehlerquadratsummen und Konstanten gewonnen werden.

Zur Untersuchung wurden die Systeme *n*-Hexan—Methylamin<sup>6</sup>, Benzol—Methanol<sup>7</sup> und  $\text{CCl}_4$ —Methanol<sup>7</sup> herangezogen. Vom ersten System lagen 10 Isothermen und von den beiden letzten Systemen je drei Isothermen vor. Die Messungen von *Wolff* und *Höpfner* im System

\* Interessenten steht das Programm auf Anfrage zur Verfügung.

<sup>2</sup> *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, *Allgem. Wärmetechnik* **5**, 103 (1954).

<sup>3</sup> *O. Redlich* und *A. T. Kister*, *Ind. Engng. Chem.* **40**, 345 (1948).

<sup>4</sup> *G. M. Wilson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964).

<sup>5</sup> *J. J. Van Laar*, *Z. Physik. Chem.* **72**, 729 (1910).

<sup>6</sup> *H. Wolff* und *A. Höpfner*, *Z. Elektrochem.* **66**, 2, 149 (1962).

<sup>7</sup> *G. Scatchard* und *C. Raymond*, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1280 (1938).

n-Hexan—Methylamin zeichnen sich durch große Genauigkeit und saubere Durchführung aus.

In der 7. Mitteilung<sup>1</sup> wurde erwähnt, daß Ansätze mit logarithmischen Gliedern, wie sie z. B. in früherer Zeit von *Musil*<sup>8</sup> zur Berechnung stark assoziierender Systeme vorgeschlagen worden sind, vom mathematischen Standpunkt aus abgelehnt werden müssen, da bei einem Ansatz der Form

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= a_1 x_2 + \sum_1^{\infty} a_v x_2^v \\ \ln f_2 &= -(a_1 + \ln x_2) + \sum_1^{\infty} b_v x_1^v \end{aligned} \quad (1)$$

wegen

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln f_1}{d x_1} = -a_1 \neq 0 \quad (2)$$

das *Raoult'sche* Gesetz nicht erfüllt ist. Daher wird von diesem und einem weiteren von *Musil* (l. c.) vorgeschlagenen Ansatz das Grenzgebiet nicht richtig wiedergegeben.

Der Ansatz von *Wilson* (l. c.) vermeidet die geschilderten mathematischen Unzukömmlichkeiten, denn wenn die Aktivitätskoeffizienten mit folgenden Gleichungen wiedergegeben werden

$$\ln f_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right) \quad (3)$$

$$\ln f_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \right),$$

$$\text{ist } \lim_{x_1 \rightarrow 1} \frac{d \ln f_1}{d x_1} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \frac{d \ln f_2}{d x_2} = 0, \quad (4)$$

wie sich durch Ableiten nach  $x_1$  bzw.  $x_2$  und nachheriges Einsetzen des Grenzwertes ergibt.

Der Ansatz von *Van Laar*<sup>5</sup> wird meistens in einer Form zitiert, die für die Stellen  $x_2 = 0$  und  $x_1 = 0$  eine Unstetigkeit vortäuscht. Durch einfache Umrechnung erscheint dieser Ansatz in der mathematisch einwandfreien Form

$$\ln f_1 = \frac{A \cdot B^2 \cdot x_2^2}{(A \cdot x_1 + B \cdot x_2)^2} \quad \text{und} \quad \ln f_2 = \frac{A^2 \cdot B \cdot x_1^2}{(A \cdot x_1 + B \cdot x_2)^2} \quad (5)$$

Auch für diesen Ansatz gilt die Beziehung (4), wie man sich durch Differenzieren überzeugt.

<sup>8</sup> *A. Musil* und *L. Breitenhuber*, Z. Elektrochem. **57**, 6, 423 (1953).

Allen vier Ansätzen gemeinsam ist die Forderung, die Summe der Quadrate der Abweichungen in den Totaldruckkurven zum Minimum werden zu lassen. Es sollen an den Parametern Verbesserungen  $\xi_i$  so angebracht werden, daß diese Forderung erfüllt wird. Dies führt zu linearen Gleichungen für die  $\xi_i$ , deren Koeffizienten die Ableitungen der Totaldruckkurven nach den Parametern darstellen. Für die vier untersuchten Systeme lauten diese Ableitungen

1. *Musil—Breitenhuber (MB)*

$$\frac{\partial P}{\partial Y_1} = \alpha_1 = p_2 \cdot a_1 + p_1 \cdot b_1$$

$$\frac{\partial P}{\partial Y_2} = \alpha_2 = p_2 \cdot a_2 + p_1 \cdot b_2 \quad (6)$$

$$\frac{\partial P}{\partial Y_3} = \alpha_3 = p_2 \cdot a_3 + p_1 \cdot b_3$$

$p_1$  und  $p_2$  sind die Partialdrücke,  $a_i$  und  $b_i$  die in der 9. Mitteilung ausführlich angeschriebenen Interpolationsfunktionen.

2. *Redlich—Kister (RK)*

$$\frac{\partial P}{\partial A} = \alpha_1 = p_2 \cdot x_1^2 + p_1 \cdot x_2^2$$

$$\frac{\partial P}{\partial B} = \alpha_2 = p_2 \cdot x_1^2 (4x_2 - 1) + p_1 \cdot x_2^2 (1 - 4x_1) \quad (7)$$

$$\frac{\partial P}{\partial C} = \alpha_3 = p_2 \cdot x_1^2 (1 - 8x_2 + 12x_2^2) + p_1 \cdot x_2^2 (1 - 8x_1 + 12x_1^2)$$

3. *Wilson (W)*

$$\frac{\partial P}{\partial \Lambda_{12}} = \alpha_1 = -(p_2 x_1^2 + \Lambda_{12} \cdot p_1 x_2^2) / (x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2)^2 \quad (8)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \Lambda_{21}} = \alpha_2 = -(p_1 \cdot x_2^2 + \Lambda_{21} \cdot p_2 x_1^2) / (x_2 + \Lambda_{21} x_1)^2$$

4. *Van Laar (VL)*

$$\frac{\partial P}{\partial A} = \alpha_1 = \frac{B^2 x_2}{(A x_1 + B x_2)^3} \cdot [2 A x_1^2 p_2 + p_1 x_2 (B x_2 - A x_1)] \quad (9)$$

$$\frac{\partial P}{\partial B} = \alpha_2 = \frac{A^2 x_1}{(A x_1 + B x_2)^3} \cdot [2 B x_2^2 p_1 + p_2 x_1 (A x_1 - B x_2)]$$

Tabelle 1. Konstanten der untersuchten Systeme in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur

(a) n-Hexan—Methylamin, (b) Benzol—Methanol, (c) CCl<sub>4</sub>—Methanol.  
Bei (a) 10 Isothermen, bei (b) und (c) je drei Isothermen

t° (C)	Ansatz:	<i>MB</i>	<i>RK</i>	<i>Wilson</i>	<i>van Laar</i>
	Bezeichnung:	Y 1	A	Λ 12	A
— 55	(a)	3,1877	2,4334	0,0414	2,3906
— 50		2,9407	2,3377	0,0763	2,3018
— 45		2,8202	2,2672	0,0933	2,2710
— 40		2,7893	2,2108	0,1020	2,2636
— 30		2,5477	2,0833	0,1277	2,2027
— 20		2,3797	1,9490	0,1526	2,1208
— 10		2,2348	1,8217	0,1722	2,0408
0		2,0939	1,6913	0,1913	1,9484
+ 10		1,9567	1,5622	0,2088	1,8476
+ 20		1,8227	1,4337	0,2244	1,7427
		Y 2	B	Λ 21	B
— 55		2,8242	0,1817	0,1374	2,5112
— 50		2,6772	0,1317	0,1557	2,4074
— 45		2,5526	0,1338	0,1786	2,2974
— 40		2,4407	0,1516	0,2032	2,1943
— 30		2,2153	0,1662	0,2547	2,0046
— 20		2,0117	0,1840	0,3123	1,8259
— 10		1,8257	0,2045	0,3749	1,6627
0		1,6506	0,2217	0,4438	1,5068
+ 10		1,4888	0,2339	0,5170	1,3619
+ 20		1,3351	0,2438	0,5969	1,2231
		Y 3	C		
— 55		2,2901	0,5725		
— 50		1,8850	0,4712		
— 45		1,6767	0,4192		
— 40		1,5259	0,3815		
— 30		1,1927	0,2982		
— 20		0,9868	0,2467		
— 10		0,8342	0,2085		
0		0,7234	0,1809		
+ 10		0,6417	0,1604		
+ 20		0,5808	0,1451		
	(b)	Y 1	A	Λ 12	A
+ 20		2,1212	2,0584	0,3093	1,1771
+ 35		2,0207	1,9484	0,3498	1,6850
+ 55		2,0208	1,9018	0,3471	1,6836

Tabelle 1 (Fortsetzung)

$t^{\circ}(\text{C})$	Ansatz:	<i>MB</i>	<i>RK</i>	<i>Wilson</i>	<i>van Laar</i>
		Y 2	B	A 21	B
+ 20		2,6957	— 0,2872	0,0871	2,5167
+ 35		2,5448	— 0,2620	0,1126	2,3681
+ 55		2,4353	— 0,2073	0,1401	2,2425
		Y 3	C		
+ 20		1,4002	0,3500		
+ 35		1,3375	0,3344		
+ 55		1,3025	0,3263		
	(c)	Y 1	A	A 12	A
+ 20		2,0567	2,1232	0,3077	1,7796
+ 35		2,0117	2,0696	0,3189	1,7522
+ 55		2,0721	2,0879	0,2896	1,8083
		Y 2	B	A 21	B
+ 20		2,8023	— 0,3728	0,0593	2,6760
+ 35		2,6911	— 0,3397	0,0778	2,5702
+ 55		2,6425	— 0,2852	0,0924	2,5116
		Y 3	C		
+ 20		1,2252	0,3063		
+ 35		1,1274	0,2818		
+ 55		1,0777	0,2694		

Von diesen Ableitungsformeln zeichnen sich (6) und (7) durch Einfachheit und Symmetrie besonders aus. Am kompliziertesten wird wohl die Ableitung des *Van Laar*-Ansatzes (9). Bei diesem und auch beim *Wilson*-Ansatz (8) erscheinen in den Ableitungen auch die Parameter selbst, was für die weitere Ableitung nach der Temperatur von Bedeutung ist.

Die Realgaskorrektur erfolgte in bekannter Weise nach den Formeln von *Scatchard* und *Raymond*<sup>9</sup>. Die Virialkoeffizienten  $B_{ii}$  und  $B_{ij}$  werden aus den kritischen Daten mit Hilfe der *Berthelotschen* Gleichung gewonnen.

Tab. 1 bringt die Konstanten der untersuchten Systeme in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur. Aus diesen Konstanten lassen sich die Aktivitätskoeffizienten nach den zugehörigen Gleichungen errechnen. Für die Ansätze von *Wilson* und *Van Laar* sind dies die Formeln (3) und (5), für die Ansätze *MB* und *RK* finden sich diese Formeln in der 9. Mitteilung<sup>1</sup>, bzw. bei *Wolff* und *Höpfner* (l. c.).

<sup>9</sup> *G. Scatchard* und *C. L. Raymond*, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1278 (1938); *G. Scatchard* und *L. B. Ticknor*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3724 (1952).

Abb. 1 zeigt die Größe der Fehlerquadratsumme  $[vv]$  in Abhängigkeit von der Zahl der Iterationen für die  $0^\circ$  (C)-Isotherme des Systems n-Hexan—Methylamin. Die Werte von  $[vv]$  sind logarithmisch aufgetragen und zeigen einen für die einzelnen Ansätze völlig verschiedenen Verlauf. Der Ansatz *RK* zeigt bei der ersten Iteration eine Fehlerquadratsumme von 871 915 mm<sup>2</sup> Hg, der von *MB* eine solche von nur 2249 mm<sup>2</sup> Hg. Die dritte Iteration liefert für beide Ansätze identische Werte, die für die

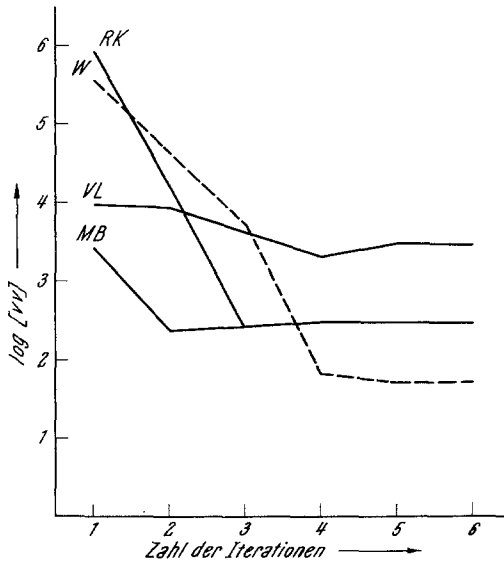


Abb. 1. Fehlerquadratsummen in Abhängigkeit von der Iterationszahl beim System n-Hexan—Methylamin für vier Rechenansätze. *MB* = Musil—Breitenhuber, *RK* = Redlich—Kister, *W* = Wilson, *VL* = Van Laar

vierte und die weiteren Iterationen konstant bleiben. Der Ansatz *MB* zeigt bei der zweiten Iteration ein kleines relatives Minimum, was bedeutet, daß an sich bei diesem System mit zwei Iterationen nach dem Ansatz *MB* das Auslangen gefunden werden könnte, wie es die Autoren bereits behauptet hatten. Nur war damals das zur Verfügung stehende experimentelle Material so gering an Umfang, daß von einem repräsentativen Querschnitt an Versuchsmaterial wohl nicht gesprochen werden kann.

Das Hinzutreten der Realgaskorrektur bewirkt kleine Störungen im Verlauf der an sich regelmäßig kleiner werdenden Fehlerquadratsummen, die schließlich bei der 5. und 6. Iteration, teilweise schon ab der vierten, konstante Werte annehmen.

Die zweiparametrischen Ansätze von *Wilson* und *Van Laar* zeigen ein gänzlich anderes Verlaufsbild. Der strichliert gezeichnete Verlauf

der Fehlerquadratsummen nach dem *Wilson*-Ansatz erreicht bei der 5. Iteration sein Minimum, um dann für die 6. Iteration konstant zu bleiben. Der *Van Laar*-Ansatz zeigt von allen vier untersuchten Ansätzen die relativ größte Fehlerquadratsumme. Dies bedeutet, daß dieser Ansatz nicht ausreicht, um die Totaldruckmessungen unserer untersuchten Systeme richtig wiederzugeben.

Auf Grund der relativen Größe der Fehlerquadratsummen erweist sich der *Wilson*-Ansatz (zwei Parameter in Verbindung mit einem logarith-

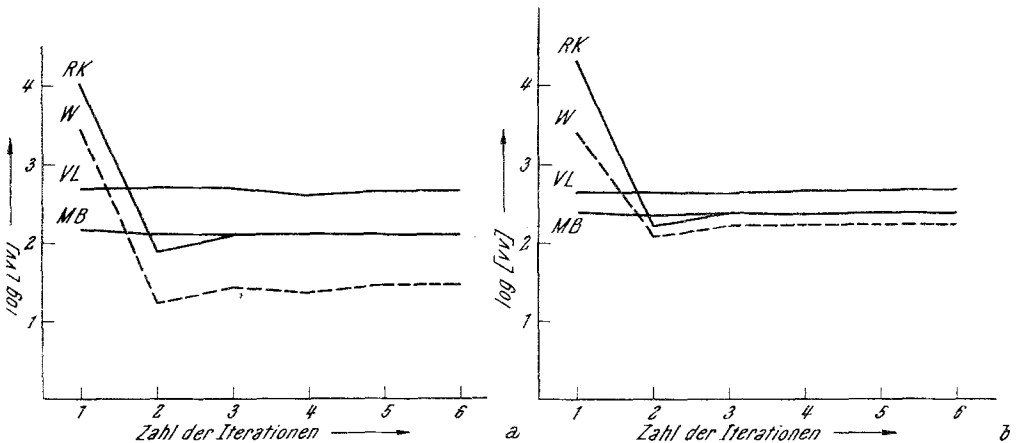


Abb. 2. Wie Abb. 1 für das System Benzol—Methanol (2a) und für das System  $\text{CCl}_4$ —Methanol (2b)

mischen Glied) als der geeignetste, was auch Abb. 2 für die Systeme Benzol—Methanol und  $\text{CCl}_4$ —Methanol (Versuchstemperatur  $35^\circ\text{C}$ ) eindeutig zum Ausdruck bringt.

In den Abb. (2a) und (2b) fällt wiederum auf, wie es sich schon beim *RK*-Ansatz (Abb. 1) gezeigt hat, daß zwischen der ersten und zweiten Iteration die Größe  $[vv]$  steil abfällt. Diese deutet darauf hin, daß mit den roh bestimmten Konstanten für die erste Iteration nur ganz grobe Näherungswerte erhalten werden. Für die Ansätze *RK* und *Wilson* liefert also das in der 9. Mitteilung<sup>1</sup> angegebene Verfahren nicht die richtigen Konstanten. Diese stellen sich vielmehr erst im Verlauf der Ausgleichsrechnung ein. Man vergleiche in Tab. 1 die Werte von  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  mit den Werten von  $A$ ,  $B$  und  $C$  des *RK*-Ansatzes. Die Werte des *Wilson*-Ansatzes liegen durchwegs um eine bis zwei Zehnerpotenzen niedriger als die des Ansatzes von *MB*.

Tab. 2 enthält für die Isotherme  $-55^\circ\text{C}$  des Systems n-Hexan—Methylamin die Verbesserungen  $\xi_i$  und deren mittlere Fehler  $m_{\xi_i}$  nach allen vier untersuchten Rechenansätzen in Abhängigkeit von der Itera-



Tabelle 2. Korrekturen  $\xi_i$  und mittlere Fehler  $m_{\xi_i}$  für die Isotherme  $-55^\circ\text{C}$  des Systems n-Hexan—Methylamin nach allen vier untersuchten Rechenansätzen in Abhängigkeit von der Zahl der durchgeführten Iterationen

Iteration	$\xi_1$	$m_{\xi_1}$	$\xi_2$	$m_{\xi_2}$	$\xi_3$	$m_{\xi_3}$
<i>Ansatz MB</i>						
1	0,8033	0,0855	0,7360	1,4920	— 1,2635	1,5531
2	— 0,1583	0,0385	0,5128	0,0101	— 1,4549	0,0791
3	— 0,0047	0,0366	0,2373	0,0144	— 0,1209	0,0870
4	0,0108	0,0373	0,0324	0,0171	0,0477	0,0930
5	0,0004	0,0373	0,0005	0,0175	0,0016	0,0946
6	$0,26 \cdot 10^{-5}$	0,0373	$0,24 \cdot 10^{-5}$	0,0175	$0,12 \cdot 10^{-4}$	0,0946
<i>Ansatz RK</i>						
1	0,5941	0,1537	0,2383	0,2384	— 1,1017	0,3423
2	0,5870	0,0265	1,3910	0,0488	— 0,0994	0,0837
3	0,2148	0,0079	0,3625	0,0154	0,1229	0,0222
4	0,0147	0,0087	0,0243	0,0168	0,0075	0,0234
5	— 0,0007	0,0087	0,0002	0,0170	— 0,0016	0,0236
6	$0,22 \cdot 10^{-5}$	0,0087	$— 0,17 \cdot 10^{-5}$	0,0170	$— 0,11 \cdot 10^{-4}$	0,0236
<i>Ansatz Wilson</i>						
1	— 0,0344	0,0103	— 0,0494	0,0031		
2	0,0293	0,0017	— 0,0384	0,0008		
3	0,0022	0,0026	— 0,0062	0,0017		
4	$— 0,25 \cdot 10^{-3}$	0,0026	$— 0,37 \cdot 10^{-3}$	0,0018		
5	$0,14 \cdot 10^{-3}$	0,0026	$+ 0,41 \cdot 10^{-3}$	0,0018		
6	$0,07 \cdot 10^{-4}$	0,0026	$+ 0,11 \cdot 10^{-4}$	0,0026		
<i>Ansatz van Laar</i>						
1	1,2850	0,0440	0,8078	0,0194		
2	0,3636	0,0732	0,6344	0,0513		
3	— 0,0746	0,0876	0,3050	0,0705		
4	— 0,0899	0,0965	0,0674	0,0712		
5	— 0,0257	0,1013	0,0138	0,0703		
6	— 0,0054	0,1023	0,0037	0,0700		

tionszahl. Diese wurde bei unseren Untersuchungen rein willkürlich mit sechs angenommen. Die Ausgleichung kann dann als beendet angesehen werden, wenn die Verbesserungen  $\xi_i$  die Größenordnung ihrer mittleren Fehler  $m_{\xi_i}$  erreicht haben.

Dies ist bei den betrachteten Systemen durchwegs nach drei, sicher aber nach vier Iterationen der Fall. Wenn *Musil* und *Breitenhuber* schreiben, daß die Einführung eines dritten Parameters in ihrem Ansatz „wertlos und unökonomisch“ ist, so ist dieser Behauptung auf Grund der nun

durchgeführten Untersuchungen nur bedingt beizupflichten. Die Autoren der Heidelberger Schule verwenden von vorneherein den *RK*-Ansatz mit drei Parametern in der von *Barker*<sup>10</sup> ausgearbeiteten Form. Wie die Tab. 2 zeigt, ist beim *MB*-Ansatz der mittlere Fehler des dritten Parameters [siehe (2)] und beim *RK*-Ansatz der des zweiten Parameters relativ am größten. Mit steigender Parameterzahl vergrößert sich dieser Fehler, daher

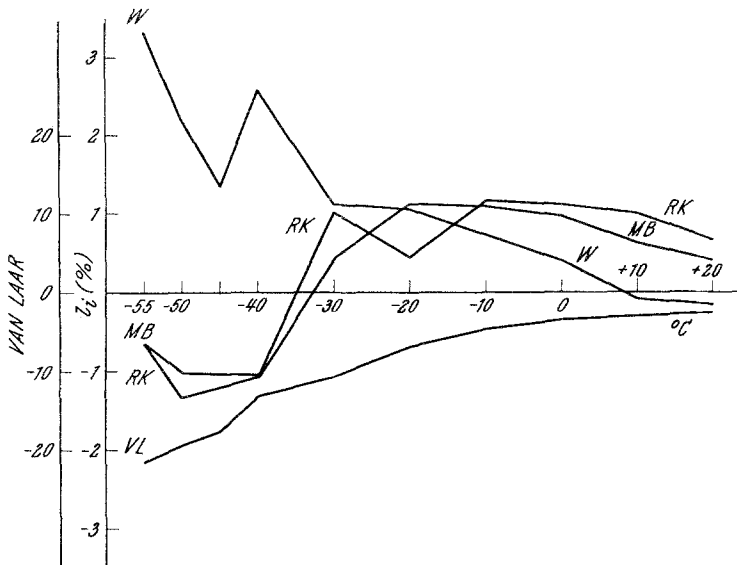


Abb. 3. Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Totaldruck in Prozent beim System *n*-Hexan—Methylamin für das Gebiet der sehr verdünnten Lösung ( $x = 0,0068$ ) in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur für sämtliche vier Ansätze. Für den *Van Laar*-Ansatz wurde eine eigene Ordinate gezeichnet

markiert der dritte Parameter sozusagen die Grenze, über die hinauszugehen keinen weiteren Gewinn an Genauigkeit bringen würde.

Bei den zweiparametrischen Ansätzen fällt auf, daß der *Van Laar*-Ansatz durchwegs nicht für die Darstellung der untersuchten Systeme geeignet ist. Der *Wilson*-Ansatz zeigt sehr kleine mittlere Fehler  $m_{\xi_i}$  mit überraschend guter Konstanz bereits nach der zweiten Iteration. Hier kann also nach dieser, spätestens aber nach der dritten Iteration abgebrochen werden. Die gefundenen Werte müssen — was die Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Totaldruck anlangt — als sehr gut bezeichnet werden.

Abb. 3 bringt für  $x_2 = 0,0068$  — also das Gebiet der hochverdünnten Lösung — den Fehler  $l_i = P(\text{ber}) - P(\text{exp})$  in Prozent.

<sup>10</sup> *J. A. Barker*, *J. Austr. Chem.* 6, 207 (1953).

In diesem Gebiet bleiben die Werte von  $l_i$  mit steigender Temperatur für die Ansätze *MB* und *RK* für sämtliche 10 als Abszisse aufgetragenen Temperatur innerhalb der 2%-Grenze. Der Ansatz von *Wilson* unterschreitet die 2%-Grenze bei  $-30^\circ$ , um dann die  $l_i$  rasch kleiner werden zu lassen. Für den *Van Laar*-Ansatz mußte sogar eine

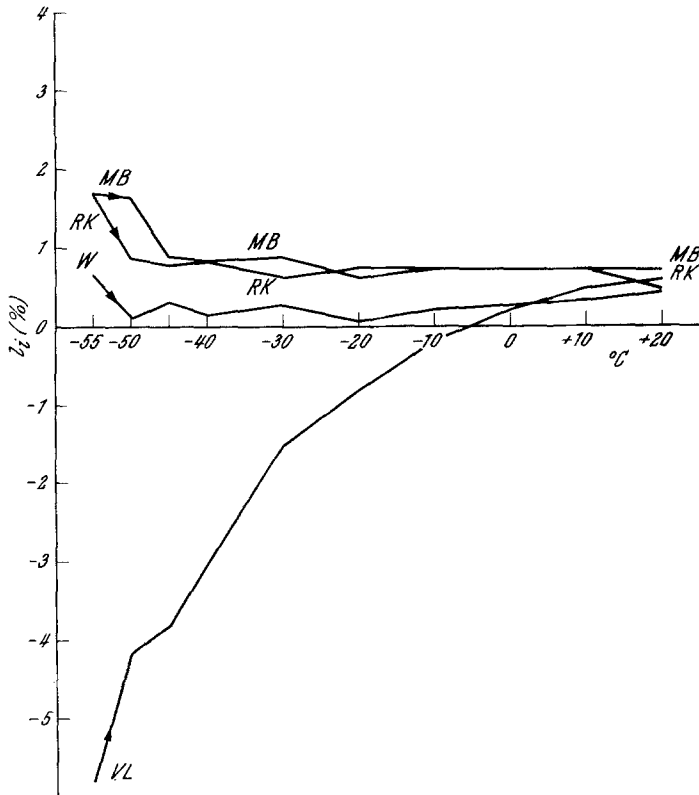


Abb. 4. Wie Abb. 3, für  $x = 0,543$

eigene Ordinatenachse gezeichnet werden, um den überaus großen Fehler von  $-20\%$  darstellen zu können.

Für das Gebiet gleicher Mengen *n*-Hexan und Methylamin ( $x_2 = 0,543$ ) zeigt sich ein völlig verschiedenes Bild. Die Ansätze *MB*, *RK* und *Wilson* bleiben weit unter der 2%-Grenze, wobei der *Wilson*-Ansatz wiederum die kleinsten relativen Fehler aufzuweisen hat. Der *Van Laar*-Ansatz nähert sich mit steigender Temperatur der 2%-Grenze, um diese bei  $-30^\circ$  zu erreichen. Zwischen  $-20^\circ$  und  $-10^\circ$  wechseln die Werte von  $l_i$  das Vorzeichen (Abb. 4).

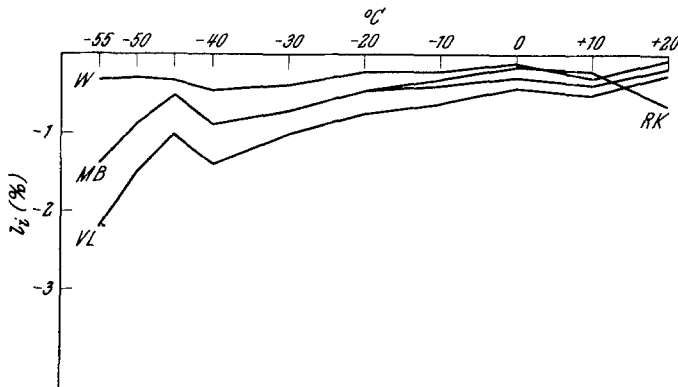
Tabelle 3. Fehlerverteilung in % für die Systeme Benzol—Methanol und  $\text{CCl}_4$ —Methanol für je drei Isothermen und einige ausgewählte Konzentrationen  $x_2$   
System Benzol—Methanol

$x_2$	Ansatz:	<i>MB</i>	<i>RK</i>	<i>Wilson</i>	<i>van Laar</i>
t = 20° C					
0,05		— 2,83	— 2,83	+ 0,55	— 6,08
0,1		+ 0,71	+ 0,71	— 0,07	— 0,65
0,3		+ 0,02	+ 0,02	— 0,31	+ 1,59
0,5		— 1,03	— 1,03	— 0,78	— 0,61
0,7		— 0,45	— 0,45	— 0,01	— 0,14
0,9		+ 0,62	+ 0,62	+ 0,56	— 2,94
0,95		+ 2,83	+ 2,83	+ 2,49	— 1,32
t = 35° C					
0,05		— 2,32	— 2,32	— 0,02	— 5,49
0,1		+ 0,41	+ 0,41	— 0,11	— 0,95
0,3		— 0,09	— 0,09	— 0,11	+ 1,54
0,5		— 0,88	— 0,88	— 0,57	— 0,55
0,7		— 0,24	— 0,24	+ 0,09	— 0,26
0,9		+ 0,68	+ 0,68	+ 0,16	— 2,48
0,95		+ 2,22	+ 2,22	+ 1,41	— 1,26
t = 55° C					
0,05		— 1,99	— 1,99	— 0,54	— 5,53
0,1		+ 0,35	+ 0,35	— 0,05	— 1,21
0,3	—	— 0,32	— 0,32	— 0,07	+ 1,55
0,5		— 0,58	— 0,58	— 0,26	— 0,33
0,7		— 0,13	— 0,13	+ 0,02	— 0,46
0,9		+ 0,91	+ 0,90	+ 0,14	— 2,09
0,95		+ 0,87	+ 0,87	— 0,10	— 2,29
System $\text{CCl}_4$ —Methanol					
t = 20° C					
0,05		— 3,13	— 3,13	+ 0,60	— 5,37
0,1		+ 1,00	+ 1,00	+ 0,56	+ 0,01
0,3		+ 0,02	+ 0,02	+ 0,53	+ 0,93
0,5	—	— 0,47	— 0,47	+ 0,52	— 0,02
0,7		— 1,10	— 1,10	+ 0,48	— 0,40
0,9		+ 1,54	+ 1,54	+ 0,34	— 1,59
0,95		+ 0,29	+ 0,29	+ 0,24	— 3,37
t = 35° C					
0,05		— 3,13	— 3,13	+ 0,60	— 5,29
0,1		+ 1,41	+ 1,41	+ 0,55	+ 0,48
0,3	—	— 0,05	— 0,05	+ 0,51	+ 0,96
0,5		— 0,51	— 0,51	+ 0,48	— 0,16
0,7		— 0,13	— 0,13	+ 0,45	+ 0,26
0,9		+ 1,38	+ 1,38	+ 0,31	— 1,36
0,95		+ 0,66	+ 0,66	+ 0,21	— 2,44

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$x_2$	Ansatz:	<i>MB</i>	<i>RK</i>	<i>Wilson</i>	<i>van Laar</i>
$t = 55^\circ \text{C}$					
0,05		− 2,84	− 2,84	+ 0,57	− 5,30
0,1		+ 1,18	+ 1,18	+ 0,51	+ 0,18
0,3		+ 0,06	+ 0,06	+ 0,47	+ 1,32
0,5		− 0,56	− 0,56	+ 0,45	− 0,32
0,7		− 1,10	− 1,10	+ 0,41	− 0,98
0,9		+ 1,46	+ 1,46	+ 0,29	− 1,22
0,95		+ 0,78	+ 0,78	+ 0,20	− 2,18

Starke Methylamin-Konzentrationen ( $x_2 = 0,969$ ) bewirken, daß die Fehler über den ganzen Temperaturbereich negativ werden (Abb. 5). Die vier untersuchten Ansätze entsprechen der Forderung einer Fehlergrenze von  $\pm 2\%$ , nur der *Van Laar*-Ansatz überschreitet diese Grenze bei  $-55^\circ$  ganz unwesentlich.

Abb. 5. Wie Abb. 3, für  $x = 0,969$ 

Bei den Systemen Benzol—Methanol und  $\text{CCl}_4$ —Methanol lagen nur je drei gemessene Isothermen vor, so daß von einer graphischen Darstellung der Temperaturabhängigkeit Abstand genommen wurde. Tab. 3 bringt für einige ausgewählte Konzentrationen  $x_2$  die Fehlerverteilung  $l_i$  nach den vier Ansätzen. Auch hier zeigt sich der *Wilson*-Ansatz allen übrigen Ansätzen überlegen. Besonders in den Gebieten höherer bis starker Verdünnung ( $x_2 < 0,1$ ), in denen die Ansätze *MB* und *RK* je 2,83% Fehler aufweisen, bleiben die Fehler des *Wilson*-Ansatzes durchwegs unter 1%. Der *Van Laar*-Ansatz zeigt in diesem Gebiet den erwarteten hohen Fehler von 5—6%. Das Gebiet der verdünnten Lösung ist bei den Systemen Benzol und  $\text{CCl}_4$  mit einwertigen Alkoholen noch nicht genügend untersucht, um hier Genaueres aussagen zu können. In nächster Zeit wird über Gleichgewichtsmessungen an diesen Systemen im Gebiet hochverdünnter Lösung berichtet werden.