

Zur Thermodynamik der Mischungen von n-Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen

Von

Ernst Liebermann und Emmerich Wilhelm

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 13. November 1974)

On the Thermodynamics of Mixtures of n-Alcohols with Hydrocarbons

A method is presented which allows to describe the concentration dependence of the excess *Gibbs* free energy G^E as well as its variation with temperature in mixtures of n-alcohols with various hydrocarbons. The number of data required is reduced to one experimental point of the excess *Gibbs* free energy for each system.

The theoretical treatment is based on the work of *Flory*^{1, 2} and of *Renon* and *Prausnitz*³. The excess volume due to mixing and association is neglected, but differences in the size of the various species are taken into account.

This procedure yields a thermodynamic correlation between the excess *Gibbs* free energy and the enthalpy of mixing H^E of alcohol—hydrocarbon solutions and results in a comprehensive formalism including nonassociated mixtures.

1. Einleitung

Die Grundlagen zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften assoziierter Mischungen gehen bereits auf *Dolezalek*⁴ zurück. Ausgangspunkt für die theoretische Betrachtung war die Annahme, daß der Assoziationsvorgang formal als eine chemische Reaktion angesehen werden kann, bei welcher neue Species gebildet werden. Im Falle der Alkohole bestehen diese Species aus kettenförmigen Komplexen verschiedener Länge, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Diese Kettenassoziate sollten nach *Dolezalek* miteinander und mit dem als „inert“ gedachten Lösungsmittel eine ideale Mischung bilden. Ein System mit solchen Eigenschaften wird als ideal assoziierte Mischung⁵ bezeichnet. Gegen dieses Modell bestehen einerseits molekulartheoretische Einwände⁶, außerdem versagt es bei Systemen mit Mischungslücke, da in ideal asso-

zierten Mischungen aus thermodynamischen Gründen⁷ zwei flüssige Phasen nicht koexistieren können.

Barker^{8, 9} und *Saroléa*¹⁰ gingen von der Zustandssumme einer Anordnung der Moleküle in einem Quasigitter aus, in welchem die Wechselwirkungsenergien für Kontakte zwischen den nächsten Nachbarn von der gegenseitigen Orientierung der Moleküle abhängen. Den Beitrag der Größe der einzelnen Species zur Mischungsentropie berücksichtigte *Saroléa* mit Hilfe eines Ansatzes von *Guggenheim*¹¹. *Kretschmer* und *Wiebe*¹² benutzten zu dem gleichen Zweck die Theorie von *Flory* und behandelten die Alkoholmischungen mit den für Hochpolymerlösungen entwickelten Beziehungen. In dieser Theorie wird angenommen, daß zwischen Alkohol und Lösungsmittel bloß physikalische Wechselwirkungen bestehen, d. h. solche, wie sie in nichtassozierten Mischungen vorkommen. *Renon* und *Prausnitz* überarbeiteten das Assoziationsmodell von *Kretschmer* und *Wiebe* und berücksichtigten die Temperaturabhängigkeit des physikalischen Wechselwirkungsterms, mußten dafür aber einen empirischen Parameter einführen.

In der vorliegenden Untersuchung wird eine Modifizierung der Gleichungen von *Renon* und *Prausnitz* verwendet, welche diesen empirischen Parameter entbehrlich macht und damit die Anzahl der notwendigen experimentellen Daten zur Voraussage der Mischungswärme auf einen einzigen Meßpunkt — bestehend aus dem Wert der Freien Zusatzenthalpie beim Molenbruch 0,5 — reduziert.

Über eine analoge Methode für nichtassozierte Mischungen wurde bereits an anderer Stelle berichtet^{13, 14}. Im folgenden soll gezeigt werden, wie der Anwendungsbereich dieser Methode auf Mischungen von Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen erweitert werden kann.

2. Berechnungsgrundlagen

Zunächst soll der einfache Fall einer nichtassozierten binären Mischung mit den Komponenten *A* und *B* betrachtet werden. Die Freie Zusatzenthalpie G^E einer solchen Mischung läßt sich aufgliedern in einen Anteil G_p^E für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen¹³ und einen *Flory*¹⁵—*Huggins*¹⁶-Teil $RT f(V)$:

$$G^E = G_p^E - RT f(V) \quad (1)$$

mit

$$f(V) = x_A \ln(x_A + x_B V_B/V_A) + x_B \ln(x_B + x_A V_A/V_B), \quad (2)$$

wobei x_A und x_B die Molenbrüche sind. Die Molvolumina V_A und V_B der reinen Komponenten werden als Maß für die Molekülgröße verwendet. Für G_p^E wählt man zweckmäßig eine analytische Darstellung, die zusammen mit dem zweiten Term der Gl. (1) den experimentellen

Konzentrationsverlauf von G^E möglichst getreu wiedergibt. Dafür hat sich eine von *Bruin*¹⁷ eingeführte Funktion mit den anzupassenden Parametern A_1 und A_2 gut bewährt:

$$G_p^E = - \frac{RT x_A x_B \ln (A_1 A_2)}{(x_A + x_B A_1)(x_B + x_A A_2)}$$

Setzt man die Parameter A_1 und A_2 einander gleich, $A_1 = A_2 = A$, dann erhält man für G_p^E und H_p^E (siehe Anhang):

$$G_p^E = - \frac{2 RT x_A x_B \ln A}{(x_A + x_B A)(x_B + x_A A)} \quad (3)$$

$$H_p^E = - \frac{A C G_p^E \ln A}{1 - \ln A} \left(\frac{x_B}{x_A + x_B A} + \frac{x_A}{x_B + x_A A} - \frac{1}{A \ln A} \right),$$

wobei angenommen wird, daß

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{H_p^E}{G_p^E} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{H_p^E}{G_p^E} \equiv C. \quad (4)$$

Für nichtassoziierte Mischungen erhält man im Mittel¹³ $C \approx 2$.

Die für Alkohol—Kohlenwasserstoffsysteme vorgenommenen Berechnungen von *Renon* und *Prausnitz* sollen hier nicht wiederholt, sondern nur die wichtigsten Punkte angeführt werden; bezüglich der Einzelheiten sei auf die zitierte Arbeit³ verwiesen.

Die Komponente A sei der Kohlenwasserstoff, B der Alkohol, wobei folgende Voraussetzungen näherungsweise erfüllt sein sollen:

1. Der Alkohol bildet wasserstoffbrückengebundene Kettenassoziate jeder beliebigen Ordnung $B_1, B_2, \dots, B_n, \dots$. Der Bildungsprozeß der Ketten erfolgt durch kontinuierliche Assoziation, d. h. in Form von Reaktionen vom Typ: $B_1 + B_{n-1} \rightleftharpoons B_n$.

2. Die Volumbrüche der Species sind miteinander verknüpft durch eine Gleichgewichtskonstante K , welche von n unabhängig sein soll und folgendermaßen definiert ist*:

$$K = \frac{\phi_{B_{n+1}}}{\phi_{B_n} \phi_{B_1}} \frac{n}{n+1}$$

3. Die für die Temperaturabhängigkeit von K maßgebende Bildungsenthalpie ΔH° einer Wasserstoffbrückenbindung ist unabhängig von Temperatur und Assoziationsgrad.

* *Renon* und *Prausnitz*³ wiesen darauf hin, daß unter bestimmten Annahmen eine so definierte Gleichgewichtskonstante im Quasigittermodell von *Flory*² lediglich von der Temperatur abhängt.

4. Durch Assoziation tritt kein zusätzlicher Volumeneffekt auf, so daß das Molvolumen eines Alkoholassoziates n -ter Ordnung n -mal so groß ist wie das des Monomeren.

5. Das Verhältnis der Molvolumina der reinen Komponenten sei temperaturunabhängig.

6. Die Kettenassoziate treten mit dem Lösungsmittel nur durch physikalische Kräfte in Wechselwirkung.

7. Die Freie Zusatzenthalpie G^E setzt sich additiv zusammen aus einem stets positiven Anteil für die physikalischen Wechselwirkungen und einem Beitrag G_s^E , der von der Größe der Species abhängt³:

$$G^E = G_p^E + G_s^E. \quad (5)$$

Für den Beitrag G_s^E zeigten *Renon* und *Prausnitz*³, daß

$$\frac{G_s^E}{RT} = x_A \ln \frac{\phi_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\phi_{B_1}}{\phi_{B_1}^* x_B} + K x_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^*). \quad (6)$$

Aus Gl. (5), (3) und (6) folgt für die Freie Zusatzenthalpie:

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & - \frac{2 x_A x_B \ln A}{(x_A + x_B A)(x_B + x_A A)} + x_A \ln \frac{\phi_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\phi_{B_1}}{\phi_{B_1}^* x_B} + \\ & + K x_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^*). \end{aligned} \quad (7)$$

$\phi_A = \frac{N_A}{N_A + N_B V_B/V_A}$ ist der Volumbruch der Komponente A ,

$\phi_{B_1} = \frac{N_{B_1}}{N_B + N_A V_A/V_B}$ derjenige der Monomeren und N_A , N_B und N_{B_1} sind die Molzahlen der Komponente A , B und der Monomeren. $\phi_{B_1}^*$ ist der Volumbruch der Monomeren in reinem Alkohol:

$$\phi_{B_1}^* = \lim_{x_B \rightarrow 1} \phi_{B_1}.$$

Aus der Gleichgewichtskonstante K und dem Volumbruch $\phi_B = 1 - \phi_A$ erhält man zunächst³:

$$\phi_{B_1} = \frac{1 + 2K\phi_B - \sqrt{1 + 4K\phi_B}}{2K^2\phi_B} \quad \phi_{B_1}^* = \frac{1 + 2K - \sqrt{1 + 4K}}{2K^2}. \quad (8)$$

Durch einfache Umformung läßt sich Gl. (8) in die Gestalt bringen:

$$\phi_{B_1} = \frac{4\phi_B}{(1 + \sqrt{1 + 4K\phi_B})^2} \quad \phi_{B_1}^* = \frac{4}{(1 + \sqrt{1 + 4K})^2}. \quad (9)$$

Nun ist nach Gl. (9)

$$\lim_{K \rightarrow 0} \frac{\phi_{B_1}}{\phi_{B_1}^*} = \phi_B. \tag{10}$$

Setzt man in Gl. (6) $K = 0$, dann ergibt sich mit Gl. (10) und (2)

$$\frac{G_s^E}{RT} = -x_A \ln(x_A + x_B V_B/V_A) - x_B \ln(x_B + x_A V_A/V_B) = -f(V).$$

Obiger Ausdruck in Gl. (5) eingesetzt, führt zu Gl. (1).

Damit ist gezeigt, daß die Gruppe der nichtassoziierten Mischungen als Grenzfall aus den Alkohol—Kohlenwasserstoffsystemen hervor- geht, wenn man $K \rightarrow 0$ gehen läßt.

3. Voraussage der Mischungswärme von Alkohol—Kohlenwasserstoffsystemen

Aus Gl. (5) folgt für die Mischungswärme:

$$H^E = H_p^E + H_s^E. \tag{11}$$

Für den Anteil H_s^E erhält man mit

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{K \Delta H^\circ}{RT^2} :$$

$$H_s^E = -T^2 \frac{\partial}{\partial K} \left(\frac{G_s^E}{T}\right)_{P,x} \cdot \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{K \Delta H^\circ}{R} \frac{\partial}{\partial K} \left(\frac{G_s^E}{T}\right)_{P,x}$$

und mit Hilfe von Gl. (6) ergibt sich:

$$H_s^E = -K \Delta H^\circ x_B \cdot \left[\frac{\partial \ln \phi_{B_1}}{\partial K} (1 + K \phi_{B_1}) - \frac{\partial \ln \phi_{B_1}^*}{\partial K} (1 + K \phi_{B_1}^*) + (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^*) \right]. \tag{12}$$

Nach *Kehiaian* und *Treszczanowicz*¹⁸ ist

$$\frac{\partial \ln \phi_{B_1}}{\partial K} = -\frac{2 \phi_{B_1}}{1 + K \phi_{B_1}} \quad \frac{\partial \ln \phi_{B_1}^*}{\partial K} = -\frac{2 \phi_{B_1}^*}{1 + K \phi_{B_1}^*}. \tag{13}$$

Daraus folgt:

$$H_s^E = K \Delta H^\circ x_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^*). \tag{14}$$

Aus Gl. (11), (3) und (14) ergibt sich für die Mischungswärme:

$$H^E = -\frac{A C G_p^E \ln A}{1 - \ln A} \left(\frac{x_B}{x_A + x_B A} + \frac{x_A}{x_B + x_A A} - \frac{1}{A \ln A} \right) + K \Delta H^\circ x_B (\phi_{B1} - \phi_{B1}^*) \quad (15)$$

Über den Parameter C in Gl. (15) wurde bisher noch nicht verfügt. Für nichtassoziierte Mischungen gilt, da $H^E = H_p^E$ ist (vgl. Anhang) und $C = 2$ gesetzt werden kann, auf Grund von Gl. (4):

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{H^E}{G_p^E} = 2. \quad (16)$$

Nun wird C so gewählt, daß Gl. (16) auch für Alkohol—Kohlenwasserstoffsysteme richtig bleibt. Nach Gl. (4), (11) und (16) ist

$$C = 2 - \lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{H_s^E}{G_p^E}.$$

Die Durchrechnung ergibt:

$$C = 2 - \frac{2 A K \Delta H^\circ}{RT \ln A} \frac{V_A/V_B}{\sqrt{1 + 4 K} (1 + \sqrt{1 + 4 K})^2}$$

4. Datenauswertung und Diskussion

Zur Verfügung standen Daten für Mischungen von Methanol, Äthanol und Propanol mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen (siehe insbesondere die umfangreiche Zusammenstellung von *Sackmann et al.*¹⁹).

Wenn zwischen der Komponente A und dem Alkohol nur physikalische Wechselwirkungen bestehen, dann ist voraussetzungsgemäß K_0 (das ist der Wert der Gleichgewichtskonstanten K bei der Bezugstemperatur T_0) eine für jeden Alkohol charakteristische Größe und sollte daher in verschiedenen Lösungsmitteln gleich sein³. Die in dieser Arbeit verwendeten Gleichgewichtskonstanten wurden von *Renon* und *Prausnitz* übernommen. Die Werte von K_0 für die drei Alkohole bezogen auf 50 °C betragen 450 für Methanol, 190 für Äthanol und 90 für Propanol.

Für die Bildungsenthalpie ΔH° der Wasserstoffbrückenbindung wurde von *Renon* und *Prausnitz* einheitlich $\Delta H^\circ = -6$ kcal/mol ($-25,1$ kJ/mol) angegeben.

Aus den Werten von K , dem Verhältnis der Molvolumina der Reinstoffe und der Freien Zusatzenthalpie beim Molenbruch 0,5 wurde

der Parameter A mittels Gl. (7) durch ein Iterationsverfahren berechnet. Die hierzu verwendeten Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Voraussage der Mischungswärme erfolgte mit Hilfe der Gl. (15).

Tabelle 1. Freie Zusatzenthalpie G^E (in J/mol) für $x_A = 0,5$ und das Verhältnis der Molvolumina V_A/V_B der Reinstoffe, bezogen auf die Temperatur t (in °C)

System	t	G^E	V_A/V_B
Cyclohexan + Methanol ²⁰	55	1644	2,67
Hexan + Methanol ²¹	45	1642	3,23
Cyclohexan + Äthanol ²²	20	1356	1,85
Methylcyclohexan + Äthanol ²³	35	1406	2,19
Pentan + Äthanol ²⁴	10	1253	1,96
Hexan + Äthanol ²⁵	25	1405	2,24
Heptan + Äthanol ²⁶	30	1450	2,51
Isooctan + Äthanol ²⁷	25	1412	2,83
Cyclohexan + Propanol ²⁸	25	1130 ^a	1,45

^a Extrapoliert.

Tabelle 2. Berechnete und experimentelle Mischungswärme H^E (in J/mol) für $x_A = 0,5$ und Wert des Parameters A der untersuchten Systeme, bezogen auf die Temperatur t (in °C)

System	t	H_{ber}^E	H_{exp}^E	A
Cyclohexan + Methanol ²⁹	55	756	741 (46 °C)	0,827
Hexan + Methanol ³⁰	45	689	753	0,834
Cyclohexan + Äthanol ³¹	20	647	699	0,832
Methylcyclohexan + Äthanol ³²	35	602	665	0,859
Pentan + Äthanol ²⁴	10	439	410 ^a	0,881
Hexan + Äthanol ²⁵	25	610	555	0,848
Heptan + Äthanol ³³	30	583	557 (20 °C)	0,878
Isooctan + Äthanol ³²	25	500	636	0,879
Cyclohexan + Propanol ³⁴	25	478	570	0,891

^a Berechnet aus dem Temperaturgang von G^E .

Die Ergebnisse sind zusammen mit den experimentellen Daten in Tab. 2 wiedergegeben. Die angegebenen Bezugstemperaturen gelten für die aus G^E bei $x_A = 0,5$ (Tab. 1) berechneten Größen H^E und A . Meßtemperaturen, welche mit den Bezugstemperaturen nicht übereinstimmen, sind in Klammern gesetzt.

Aus den zuletzt tabellierten Daten ist ersichtlich, daß das beschriebene Verfahren eine realistische Voraussage der Mischungswärme erlaubt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die von verschiedenen Autoren^{3, 12, 35, 36} mitgeteilten Werte für K und ΔH° eine nicht unbeträchtliche Streuung zeigen, so daß die Genauigkeit der Berechnungsergebnisse durch die Unsicherheit der verwendeten Konstanten beeinträchtigt wird.

Das der theoretischen Behandlung zugrunde liegende molekulare Bild enthält eine Reihe vereinfachender Annahmen, welche getroffen werden mußten, um den mathematischen Formalismus möglichst wenig zu komplizieren und mit einem Mindestmaß an Parametern und Meßdaten auszukommen. So wurde unter anderem die Möglichkeit der Bildung von cyclischen Assoziaten nicht in Betracht gezogen.

Die zunächst für nichtassoziierte Mischungen aufgestellte empirische Gl. (16) erwies sich im alkoholreichen Konzentrationsgebiet als anwendbar. Diese Beziehung macht es möglich, die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Wechselwirkungen wiederzugeben, ohne dafür einen eigenen empirischen Parameter einführen zu müssen. Trotz Reduzierung der Zahl der anzupassenden Parameter wurden für Systeme, bei denen ein direkter Vergleich möglich war, im wesentlichen die gleichen Mischungswärmen vorausgesagt wie von *Renon* und *Prausnitz*.

Anhang

Zur Berechnung von H^E wird von der Beziehung Gl. (1) ausgegangen:

$$H^E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{G_p^E}{T} - R f(V) \right]_{P, x} \quad (\text{A } 1)$$

Nimmt man näherungsweise an, daß das Verhältnis der Molvolumina der reinen Komponenten temperaturunabhängig ist (siehe *Liebermann* und *Fried*¹³), dann verschwindet die Temperaturableitung des *Flory—Huggins*-Beitrages und man erhält

$$H^E = T G_p^E \left[\frac{1}{T} - \frac{\partial \ln G_p^E}{\partial T} \right] = H_p^E. \quad (\text{A } 2)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\ln G_p^E$ ergibt sich zu

$$\frac{\partial \ln G_p^E}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{\partial A}{\partial T} \left[\frac{1}{A \ln A} - \frac{x_A}{x_B + x_A A} - \frac{x_B}{x_A + x_B A} \right]. \quad (\text{A } 3)$$

Nach Einsetzen von Gl. (A3) in Gl. (A2) und Bildung des Verhältnisses

H_p^E/G_p^E , erhält man aus seinem durch Gl. (4) gegebenen Grenzwert für die Ableitung $\partial A/\partial T$ folgende Beziehung (siehe auch ¹³):

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\frac{AC \ln A}{T(1 - \ln A)}. \quad (\text{A } 4)$$

Setzt man Gl. (A4) und (A3) in Gl. (A2) ein, so ergibt sich der in Gl. (3) angegebene Ausdruck für H_p^E .

Literatur

- ¹ P. J. Flory, J. Chem. Phys. **14**, 49 (1946).
- ² P. J. Flory, J. Chem. Phys. **12**, 425 (1944).
- ³ H. Renon und J. M. Prausnitz, Chem. Engng. Sci. **22**, 299 und 1891 (1967).
- ⁴ F. Dolezalek, Z. phys. Chem. **64**, 727 (1908).
- ⁵ I. Prigogine und R. Defay, Chemical Thermodynamics. New York: Wiley. 1962. Siehe auch: H. Kehiaian und A. Treszczanowicz, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. **14**, 891 (1966); H. Kehiaian, ibid. **16**, 165 (1968).
- ⁶ F. Kohler, Mh. Chem. **100**, 1151 (1969).
- ⁷ J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures. London: Butterworth. 1969.
- ⁸ J. A. Barker, J. Chem. Phys. **20**, 794 (1952).
- ⁹ J. A. Barker, J. Chem. Phys. **20**, 1526 (1952).
- ¹⁰ L. Saroléa-Mathot, Trans. Farad. Soc. **49**, 8 (1953).
- ¹¹ E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. A **183**, 203 (1944).
- ¹² C. B. Kretschmer und R. Wiebe, J. Chem. Phys. **22**, 1697 (1954).
- ¹³ E. Liebermann und V. Fried, Ind. Engng. Chem., Fundam. **11**, 350 (1972).
- ¹⁴ E. Liebermann und V. Fried, Ind. Engng. Chem., Fundam. **11**, 354 (1972).
- ¹⁵ P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942).
- ¹⁶ M. Huggins, Ann. N. Y. Acad. Sci. **43**, 1 (1942).
- ¹⁷ S. Bruin, Ind. Engng. Chem., Fundam. **9**, 305 (1970).
- ¹⁸ H. Kehiaian und A. Treszczanowicz, Bull. Soc. Chim. France **1969**, 1561.
- ¹⁹ H. Kehlen, H. Kraetsch, J. Peil und H. Sackmann, Wiss. Z. Univ. Halle, XVIII'69M, H. 1, 3.
- ²⁰ A. N. Marichinew und M. P. Sussarew, J. prikl. Khim. **38**, 1619 (1965).
- ²¹ J. B. Ferguson, J. Phys. Chem. **36**, 1123 (1932).
- ²² Y. Nagai und N. Ishii, J. Soc. Chem. Ind. [Japan] **38**, 8 (1935) und **38**, 86 (1935).
- ²³ C. B. Kretschmer und R. Wiebe, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3176 (1949).
- ²⁴ N. Ishii, J. Soc. Chem. Ind. [Japan] **38**, 705 (1935).
- ²⁵ I. Brown, W. Fock und F. Smith, J. Chem. Thermodyn. **1**, 273 (1969).
- ²⁶ Chia-Ming Kuo, R. L. Robinson, Jr. und Kwang-Chu Chao, Ind. Engng. Chem., Fundam. **9**, 564 (1970).
- ²⁷ C. B. Kretschmer, J. Nowakowska und R. Wiebe, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1785 (1948).
- ²⁸ W. Brzostowsky und S. Warycha, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. **11**, 539 (1963).
- ²⁹ K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. phys. Chem. B **36**, 237 (1937).

- ³⁰ I. Brown, W. Fock und F. Smith, Austral. J. Chem. **17**, 1106 (1964).
³¹ G. Scatchard, F. G. Satkiewicz und G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 130 (1964).
³² I. Brown, W. Fock und F. Smith, Austral. J. Chem. **9**, 364 (1956).
³³ H. Grosse-Worthmann, W. Jost und H. G. Wagner, Z. phys. Chem. [N. F.] **49**, 74 (1966).
³⁴ F. Vesely und J. Pick, Coll. Czech. Chem. Comm. **34**, 1854 (1969).
³⁵ W. Dannhauser und L. W. Bahe, J. Chem. Phys. **40**, 3058 (1964).
³⁶ C. E. Loeffler und J. J. McKetta, Jr., Amer. Inst. Chem. Engng., J. **12**, 813 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. E. Liebermann
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich*