

## Phasengleichgewichte und Stoffwerte im System 1,2-Dichlorethan/*n*-Propanol/Wasser<sup>a</sup>

Franz Gölles\* und Franz Still

Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz,  
und Institut für Pharmakognosie, Universität Graz,  
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 30. März 1978. Angenommen 27. April 1978)

### *Phase Equilibria and Constants for the System 1,2-Dichloroethane/*n*-Propanol/Water*

Liquid-liquid equilibria of the ternary system 1,2-dichloroethane/*n*-propanol/water were measured at 20, 30, and 40 °C. In the plot of the system for 20 °C are shown the results of "titration" (i. e. addition of increasing quantities of water resp. 1,2-dichloroethane to the homogenous mixture of the other components). These results agree well with the plot of extraction results.

The binary homogeneous systems *n*-propanol/water and *n*-propanol/1,2-dichloroethane exhibit a non-ideal behaviour. Vapor-liquid equilibria of these systems were measured at 133.32 and 666.6 mbar (100 and 500 Torr). The azeotropic points at these pressures are in good agreement with the literature.

In addition to this, measurements of the values of surface-tension, viscosity and refractive index were performed.

Aqueous solutions of *n*-propanol can be determined by the micromethod of R. Fischer.

(Keywords: Halogenated hydrocarbons; Liquid-liquid equilibria; Liquid-vapour equilibria; Phase equilibria; Thermodynamics)

### 1. Einleitung

Das heterogene Dreistoffgemisch 1,2-Dichlorethan/*n*-Propanol/Wasser ist für die Destillations- und Extraktionstechnik von Wichtigkeit.

<sup>a</sup> Unserem Lehrer, Herrn Universitätsprofessor Dr. et Mr. Robert Fischer zum 75. Geburtstag in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Die Programme wurden auf der Rechenanlage UNIVAC 494 des Forschungszentrums Graz erstellt.

Von den zugehörigen binären Systemen wurde das System 1,2-Dichloroethan/Wasser im Hinblick auf die gegenseitige Löslichkeit seiner Komponenten von *Svetlanova*<sup>1</sup> und das zugehörige Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht von *Bakin*<sup>2</sup> mit Hilfe der Methode der markierten C-Atome untersucht.

Genauere Löslichkeitsangaben in diesem System finden sich bei *Udovenko* und *Fatkulina*<sup>3</sup> und bei *Gross*<sup>4</sup>. Für das ternäre System lagen keine Literaturangaben vor.

Die Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte der binären Systeme *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan und *n*-Propanol/Wasser wurden von *Udovenko* und *Frid*<sup>5</sup> bzw. von *Doroshevsky*<sup>6</sup> beschrieben. Bei 1012,32 mbar wurde das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht *n*-Propanol/H<sub>2</sub>O von *Dobroserdov* und bei 266,64, 533,28, 799,92 und 1013,32 mbar von *Smirnova*<sup>8</sup> untersucht. Hier nicht zitierte Arbeiten finden sich in ausführlicher Zusammenstellung bei *Gmehling-Oncken*<sup>9</sup>.

Wir untersuchten die Mischungslücken des heterogenen Systems 1,2-Dichloroethan/*n*-Propanol/Wasser bei 20, 30 und 40 °C, sodann die isobaren Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte der homogenen binären Systeme *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan und *n*-Propanol-Wasser bei 133,32 und 666,6 mbar (100 bzw. 500 Torr).

Das System kann zur Gehaltsbestimmung wäßriger Lösungen von *n*-Propanol nach der Mikromethode von *R. Fischer*<sup>10</sup> herangezogen werden.

Von den beiden binären Systemen wurden ferner die Brechungsindizes bestimmt und nach der Methode von *Lama* und *Lu*<sup>11</sup> ausgewertet. Oberflächenspannungen und Zähigkeiten dieser binären Systeme wurden ebenfalls untersucht.

Die Gehaltsbestimmung der anfallenden Proben wurde mit einem Hewlett-Packard-Gaschromatographen Nr. 7620 A (automatischer Integrator und selbsttätiger Probengeber) vorgenommen. Versuchsbedingungen und Arbeitsweise sind in unserer letzten Arbeit eingehend beschrieben<sup>12</sup> (Säule Carbowax 20 M auf Chromosorb W, 80—100 mesh. Länge 2 m, Durchmesser 1/8").

Die verwendeten Substanzen wurden durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt. Wasser wurde als „Leitfähigkeitswasser“ verwendet. Die physikalischen Konstanten der Reinstoffe sind aus Tab. 1 zu ersehen.

Die Berechnungsindizes wurden mit einem *Abbe*-Refraktometer, die Oberflächenspannung mit einem *Fischer*-Tensiomat und die Viskositäten mit einem *Ubbelohde*-Viskosimeter ermittelt. Die Phasengleichgewichte der homogenen binären Systeme wurden mit einer Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsapparatur nach *Stage*<sup>13</sup> vermessen.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Das ternäre flüssig-flüssig-Gleichgewicht

Das flüssig-flüssig-Gleichgewicht des ternären Systems wurde mit Hilfe eines thermostatisierten Schütteltrichters von etwa 100 ml Inhalt vermessen. Die Ergebnisse zeigen Abb. 1(a)—(c).

Außerdem wurde die Mischungslücke bei 20 °C durch „Titration“ (Zugabe steigender Mengen von Wasser bzw. 1,2-Dichlorethan zum

Tabelle 1. *Physikalische Konstanten der verwendeten Reinstoffe, Dampfdruckkonstanten nach Van Laar und Antoine*

Stoff	$T_s$ (K)	$n_D^{20}$	$\sigma_{20}$	$\eta_{20}$	$\rho_{20}$	
1,2-DiClEt	356,7	1,4465	32,3	0,831	1,253	
<i>n</i> -Propanol	370,4	1,3850	32,75	2,200	0,804	
Wasser	373,2	1,3340	72,5	1,002	1,000	
Dampfdruckkonstanten nach Van Laar						
Stoff	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
1,2-DiClEt	-806,91930	18531,5921	0,0	-0,222900000	0,0	142,0000
<i>n</i> -Propanol	-193,45232	-471,2726	0,0	-0,065109100	0,0	37,0000
Wasser	70,43469	-7362,6981	0,0	-0,006952085	0,0	-9,0000
Dampfdruckkonstanten nach Antoine						
1,2-DiClEt	9,9429	-3128,6255	-41,20000			
<i>n</i> -Propanol	11,4860	-3449,6867	-69,04806			
Wasser	11,7454	-3841,8876	-45,16000			

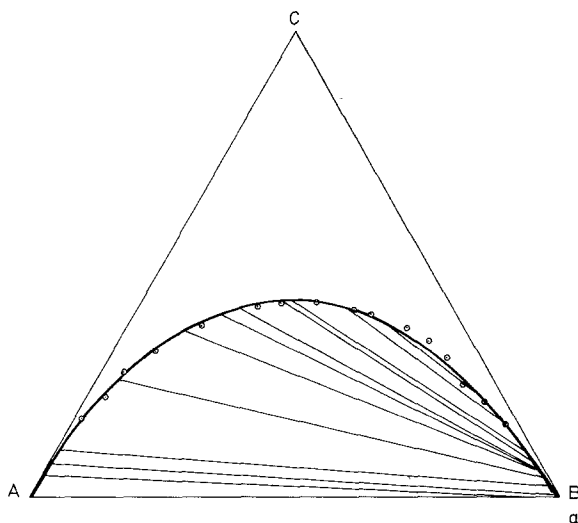


Abb. 1a

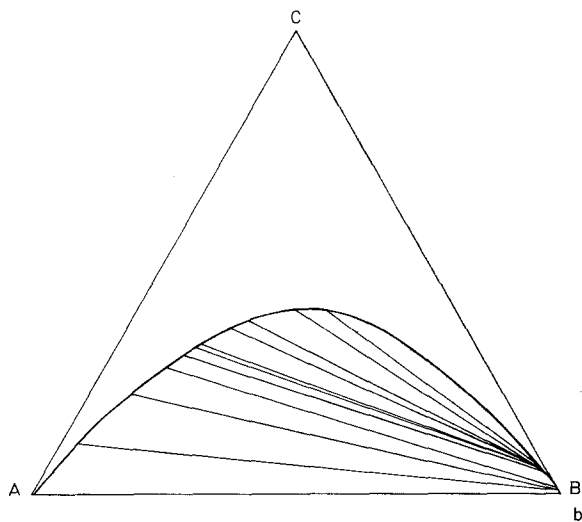


Abb. 1b

homogenen Gemisch der jeweils beiden anderen Komponenten) erhalten. Diese Werte sind in Abb. 1(a) durch  $\text{---} \circ \text{---}$  gekennzeichnet. Sie stimmen mit der durch Ausschütteln erhaltenen Kurve gut überein. Die Maxima und die kritischen Punkte der drei Kurvenzüge sind in Tab. 2 verzeichnet.

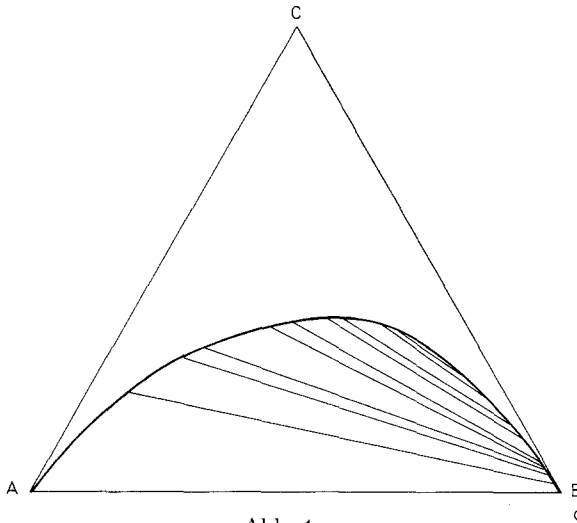


Abb. 1c

Abb. 1. Phasengleichgewichte im System 1,2-Dichlorethan/Wasser/*n*-Propanol. *a* Versuchstemperatur 20 °C, *b* Versuchstemperatur 30 °C, *c* Versuchstemperatur 40 °C

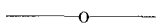
In Abb. 1(*a*) sind die durch „Titration“ erhaltenen Werte durch  gekennzeichnet.

Tabelle 2. Kurvenmaxima und kritische Punkte des flüssig-flüssig-Gleichgewichtes 1,2-Dichlorethan/*n*-Propanol/Wasser (Konzentrationsangaben in Molenbrüchen)

<i>t</i> /°C	Maxima			kritische Punkte		
	1,2-DiClEt	<i>n</i> -Prop.	Wasser	1,2-DiClEt	<i>n</i> -Prop.	Wasser
40	0,23	0,37	0,40	0,12	0,33	0,55
30	0,21	0,40	0,39	0,14	0,22	0,54
20	0,23	0,43	0,33	0,08	0,31	0,61

## 2.2. Die binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte

Die Phasengleichgewichte der binären Systeme *n*-Propanol/H<sub>2</sub>O und *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan wurden sodann mit der in der Einleitung beschriebenen Umlaufapparatur vermessen. Die Messung der Gleichgewichtstemperatur erfolgte auf  $\pm 0,5$  °C genau mit Hilfe eines Thermistors. Die Drucke (133,2 und 666,0 mbar) wurden mittels eines Vakuumkonstanthalters auf  $\pm 0,3$  mbar genau eingestellt.

Die Dampfdrucke der reinen Komponenten wurden nach den

Tabelle 3. Phasengleichgewichte in den Systemen *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan und *n*-Propanol/Wasser bei 500 und 100 Torr  
 3.1. System *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan,  $p = 500$  Torr., „Van Laar“... berechnet mit den Dampfdruckkonstanten nach Van Laar  
 (siehe Tabelle), „Antoine“... berechnet mit den Konstanten nach Antoine.

<i>T</i>	<i>x</i> (exp)	<i>y</i> (exp)	Van Laar		Antoine			
			<i>y</i> (W)	<i>y</i> (VL)	<i>y</i> (M)	<i>y</i> (W)	<i>y</i> (M)	<i>y</i> (VL)
342,16	0,050	0,081	0,066	0,065	0,065	0,099	0,092	0,096
341,66	0,100	0,132	0,115	0,114	0,114	0,152	0,149	0,152
341,41	0,109	0,141	0,122	0,121	0,122	0,159	0,157	0,160
341,16	0,180	0,189	0,172	0,172	0,173	0,200	0,205	0,203
341,16	0,240	0,215	0,206	0,207	0,206	0,224	0,232	0,228
341,13	0,375	0,269	0,264	0,264	0,264	0,268	0,273	0,267
341,91	0,425	0,284	0,284	0,283	0,283	0,285	0,287	0,283
342,31	0,510	0,312	0,316	0,313	0,313	0,314	0,313	0,310
343,14	0,575	0,339	0,343	0,339	0,338	0,341	0,338	0,337
344,16	0,635	0,369	0,371	0,366	0,386	0,373	0,367	0,367
345,16	0,680	0,399	0,396	0,391	0,391	0,401	0,395	0,396
347,66	0,785	0,480	0,473	0,469	0,469	0,492	0,486	0,489
349,41	0,825	0,529	0,517	0,514	0,514	0,542	0,573	0,540
350,91	0,865	0,588	0,572	0,571	0,570	0,604	0,601	0,603
352,16	0,900	0,653	0,653	0,636	0,635	0,672	0,671	0,672
353,41	0,920	0,701	0,682	0,683	0,683	0,720	0,720	0,721
354,66	0,940	0,757	0,738	0,740	0,793	0,774	0,776	0,775
355,16	0,955	0,806	0,788	0,789	0,789	0,820	0,822	0,821
356,66	0,970	0,862	0,847	0,848	0,848	0,873	0,875	0,875
358,16	0,990	0,959	0,942	0,943	0,943	0,954	0,975	0,975
Mittl. rel. F:			0,022	0,022	0,022	0,012	0,014	0,016
Mittl. abs. F:			0,015	0,015	0,015	0,009	0,009	0,011
Parameter:		(1,2):	476,73	1,1942	1,1946	989,42	1,5305	1,6305
$x_{AZ} = 0,200$		(2,1):	524,33	1,2043	1,2040	222,23	1,0335	1,0482

3.2. System *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan.  $p = 100$  Torr

302,45	0,050	0,065	0,050	0,045	0,045	0,082	0,072	0,070
302,25	0,100	0,103	0,084	0,080	0,080	0,121	0,117	0,115
302,25	0,200	0,145	0,131	0,132	0,131	0,158	0,164	0,164
302,25	0,300	0,170	0,161	0,165	0,165	0,178	0,186	0,188
301,75	0,420	0,190	0,186	0,189	0,189	0,193	0,198	0,200
302,25	0,432	0,198	0,189	0,193	0,193	0,196	0,201	0,203
302,15	0,453	0,196	0,192	0,196	0,196	0,199	0,203	0,205
305,25	0,684	0,254	0,250	0,245	0,245	0,256	0,250	0,251
306,15	0,719	0,268	0,264	0,258	0,258	0,271	0,265	0,266
306,05	0,721	0,267	0,264	0,258	0,258	0,272	0,265	0,265
306,25	0,777	0,293	0,286	0,280	0,279	0,299	0,293	0,293
307,25	0,797	0,310	0,300	0,293	0,293	0,315	0,309	0,309
314,85	0,922	0,497	0,476	0,475	0,475	0,518	0,519	0,518
320,25	0,975	0,745	0,723	0,726	0,727	0,767	0,771	0,769
321,35	0,984	0,819	0,801	0,804	0,805	0,837	0,840	0,840
Mittel. rel. F.:			0,032	0,034	0,034	0,022	0,028	0,029
Mittel. abs. F.:			0,004	0,005	0,005	0,003	0,004	0,004
Parameter:		(1,2):	553,59	1,4302	1,4265	990,87	1,8709	1,8286
$\alpha_{AZ} = 0,101$		(2,1):	703,45	1,6730	1,6650	485,80	1,5529	1,5573

3.3. System *n*-Propanol/Wasser.  $p = 500$  Torr

352,95	0,045	0,342	0,354	0,339	0,300	0,330	0,327	0,282
353,15	0,023	0,284	0,295	0,240	0,198	0,273	0,235	0,185
356,65	0,011	0,202	0,211	0,145	0,113	0,193	0,144	0,105
350,75	0,114	0,389	0,400	0,436	0,429	0,377	0,440	0,498
350,65	0,149	0,397	0,408	0,447	0,453	0,386	0,419	0,432
350,75	0,159	0,398	0,410	0,448	0,459	0,388	0,420	0,437
350,25	0,389	0,438	0,442	0,435	0,460	0,433	0,420	0,448

Tabelle 3 (Fortsetzung)

T	x (exp)	y (exp)	Van Laar		Antoine					
			y (W)	y (VL)	y (M)	y (W)	y (M)	y (VL)		
350,45	0,575	0,484	0,481	0,457	0,462	0,486	0,464	0,464	0,464	
350,55	0,598	0,492	0,488	0,464	0,466	0,495	0,474	0,474	0,471	
350,75	0,496	0,461	0,462	0,441	0,456	0,460	0,438	0,438	0,451	
352,05	0,797	0,604	0,590	0,585	0,571	0,618	0,618	0,618	0,660	
352,55	0,850	0,659	0,642	0,647	0,633	0,676	0,668	0,668	0,668	
353,45	0,864	0,678	0,661	0,668	0,654	0,695	0,704	0,690	0,690	
354,00	0,902	0,735	0,717	0,731	0,720	0,753	0,766	0,766	0,756	
355,15	0,910	0,751	0,733	0,747	0,737	0,768	0,781	0,781	0,772	
355,35	0,932	0,795	0,778	0,794	0,786	0,811	0,825	0,825	0,819	
355,95	0,943	0,821	0,805	0,821	0,814	0,836	0,849	0,849	0,844	
356,50	0,950	0,838	0,823	0,839	0,833	0,852	0,865	0,865	0,861	
356,90	0,967	0,885	0,873	0,887	0,883	0,896	0,906	0,906	0,905	
357,25	0,971	0,897	0,886	0,899	0,896	0,907	0,917	0,917	0,917	
Mittl. rel. F.:			0,023	0,048	0,039	0,018	0,037	0,037	0,050	
Mittl. abs. F.:			0,015	0,033	0,057	0,013	0,025	0,025	0,035	
Konstanten:		(1,2):	1071,01	2,7681	2,4416	1079,42	2,7579	2,7579	2,3433	
$\alpha_{AZ} = 0,445$		(2,1):	1518,62	1,4528	1,4778	1349,02	1,2440	1,2440	1,2356	
3.4. System n-Propanol/Wasser. $p = 100$ Torr										
321,85	0,876	0,687	0,662	0,693	0,712	0,703	0,728	0,728	0,760	
317,45	0,561	0,446	0,440	0,405	0,362	0,452	0,424	0,424	0,367	
322,75	0,912	0,745	0,726	0,762	0,793	0,765	0,792	0,792	0,836	
316,45	0,469	0,417	0,416	0,376	0,349	0,419	0,385	0,385	0,344	
317,05	0,257	0,375	0,380	0,368	0,398	0,371	0,355	0,355	0,378	



315,85	0,210	0,367	0,374	0,375	0,414	0,361	0,357	0,392
315,95	0,120	0,350	0,359	0,394	0,425	0,342	0,368	0,402
316,75	0,082	0,338	0,348	0,389	0,404	0,328	0,363	0,382
316,75	0,036	0,296	0,308	0,324	0,303	0,285	0,302	0,285
316,00	0,031	0,290	0,298	0,306	0,281	0,274	0,285	0,263
317,95	0,060	0,325	0,336	0,374	0,374	0,315	0,349	0,352
324,05	0,013	0,205	0,217	0,198	0,166	0,193	0,183	0,153
322,00	0,007	0,146	0,155	0,126	0,100	0,135	0,117	0,093
317,55	0,050	0,311	0,328	0,359	0,350	0,305	0,335	0,330
323,00	0,002	0,045	0,059	0,043	0,032	0,050	0,040	0,030
323,00	0,001	0,030	0,032	0,022	0,016	0,027	0,021	0,015
Mittl. rel. F.:		0,07	0,07	0,01	0,01	0,07	0,01	0,06
Mittl. abs. F.:		0,01	0,01	0,06	0,07	0,01	0,06	0,01
Konstanten:	(1,2):		1089,98	3,0686	2,8879	1044,29	3,1878	2,7626
$x_{Az}0,400$	(2,1):		1293,34	1,0572	0,7450	1150,76	1,2133	0,4141

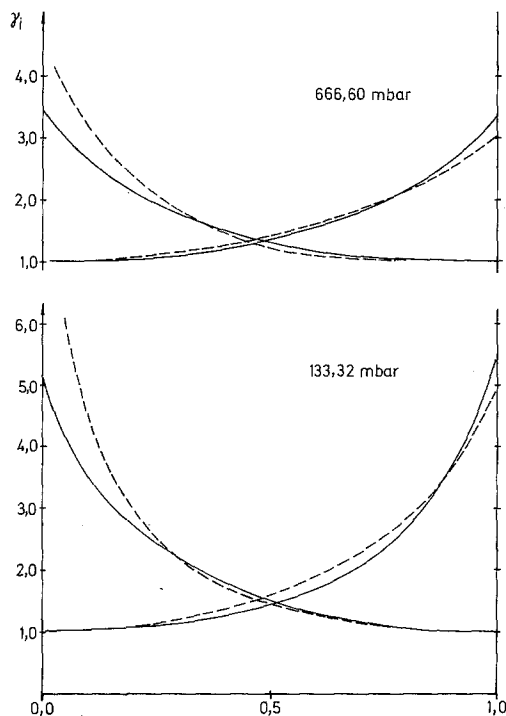


Abb. 2. Aktivitätskoeffizienten des binären Systems *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan bei 666,60 und 133,32 mbar. Ansatz nach *Wilson*. Ausgezogene Linie: Dampfdruckformel nach *Van Laar*, strichlierte Linie Dampfdruckformel nach *Antoine*

empirischen Gleichungen

$$\log p_{oi} = A_i - \frac{B_i}{C_i + t/^\circ\text{C}} \quad (\text{Lit.}^{14}) \quad (1)$$

bzw.

$$\ln p_{oi} = A_i + \frac{B_i}{C_i + T/\text{K}} + D_i \ln T + E_i \cdot T \quad (\text{Lit.}^{15}) \quad (2)$$

berechnet.

Für die Reinstoffe wurden die in Tab.2 (unten) angegebenen Dampfdruckkonstanten verwendet. Der Ausgleich der experimentell gefundenen Werte erfolgte nach *Wilson*<sup>16</sup>, *Van Laar*<sup>17</sup> und *Margules*<sup>18</sup>, für welche Ansätze uns detaillierte Rechenprogramme zur Verfügung standen<sup>19, 20</sup>.

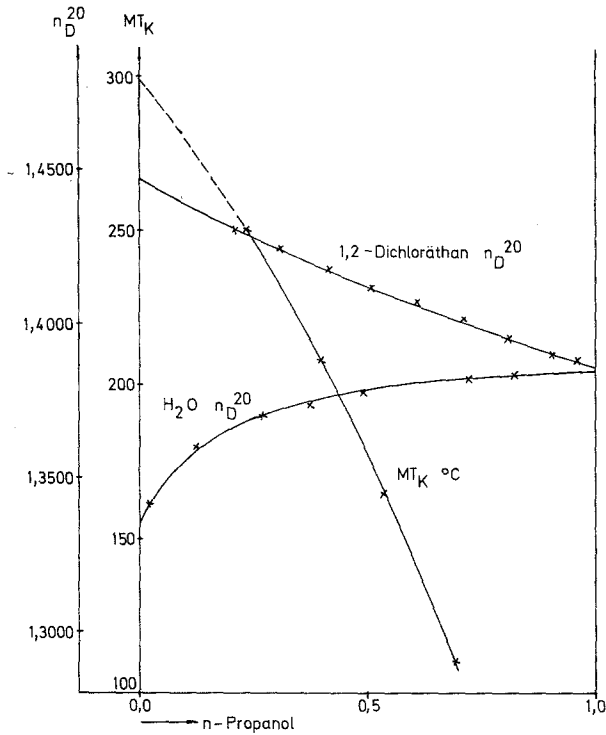


Abb. 3. Kritische Mischungstemperatur wäßriger *n*-Propanollösungen mit 1,2-Dichlorethan als Testflüssigkeit. In der zweiten Skale gezeichnet die Brechungsindizes der binären Mischungen *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan und *n*-Propanol/Wasser

Die aufgenommenen Siedediagramme finden sich in Tab. 3. Hier sind für die untersuchten Systeme die experimentellen Werte der Zusammensetzung der flüssigen Phase ( $x$ ), die Zusammensetzung der Dampfphase ( $y$ ) und die nach den drei Ansätzen errechneten Werte von  $y$  angegeben. Die mit  $dxm$ -Ansatz von *Van Laar* (l. c.) gefundenen Werte weichen zum Teil erheblich von den nach *Antoine*<sup>15</sup> korrelierten Werten ab. Dies zeigt das Schaubild der Aktivitätskoeffizienten des Systems *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan, die nach dem Ansatz von *Wilson*<sup>16</sup> erhalten wurden. Ausgezogene Linie: Werte nach *Van Laar*, strichlierte Linie: Werte nach *Antoine*.

Die im System *n*-Propanol/Wasser von *Doroshevsky*<sup>6</sup> für 1,332 bar gefundenen Werte (wiedergegeben bei *Hala*<sup>21</sup>) zeigen ein Azeotrop bei  $x = y = 0,432$ . Wir überprüften die Angaben von *Doroshevsky* und

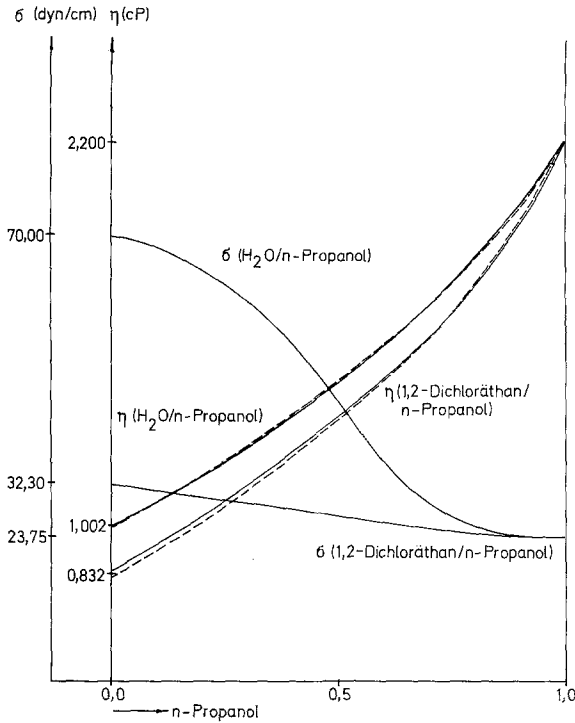


Abb. 4. Oberflächenspannungen und Viskositäten der binären Mischungen *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan und *n*-Propanol/Wasser

fanden, daß die dort für die Ansätze von *Van Laar* und *Margules* angegebenen Konstanten unrichtig sind und daß mit ihnen die *y*-Werte nicht befriedigend wiedergegeben werden. Die azeotropen Punkte nach unseren Messungen finden sich in der letzten Zeile der Tab. 3 verzeichnet. Die Werte von *Smirnova*<sup>8</sup>, kombiniert mit den von uns gefundenen Werten zeigen, daß die Druckabhängigkeit des azeotropen Punktes im untersuchten Druckbereich zu vernachlässigen ist.

### 2.3. Die Mikrobestimmung der kritischen Mischungstemperatur

Die von *R. Fischer* gefundene Schnellmethode zur Gehaltsbestimmung von Mischungen und Lösungen<sup>10</sup> läßt sich auch zur Bestimmung wäßriger *n*-Propanol-Lösungen heranziehen. Gleiche Mengen beschränkt mischbarer Flüssigkeiten werden in eine 0,3—0,6 mm breite Kapillare gefüllt, diese beiderseits zugeschmolzen, zentrifugiert und auf dem *Kofler*-Heiztisch das Verschwinden, bzw.

Wiedererscheinen des Meniskus abgewartet. Je steiler die kritische Mischungstemperatur mit der Änderung der Konzentration abfällt, desto geeigneter ist die Testflüssigkeit zur Gehaltsbestimmung.

Wir fanden im Falle unseres heterogenen Dreistoffsystems, daß sich der Gehalt wäßriger *n*-Propanol-Lösungen in einem Konzentrationsbereich von etwa  $x_{n\text{-Prop.}} = 0,22$  bis ziemlich genau 0,7 sehr gut mit 1,2-Dichlorethan als Testflüssigkeit bestimmen ließ. Die Ergebnisse zeigt Abb. 3. Zwischen  $x = 0,0$  und 0,22 (*n*-Propanol) ist eine Bestimmung wegen der sehr hoch liegenden kritischen Mischungstemperatur nicht möglich. Hier hilft, wie an anderer Stelle gezeigt, der Einsatz anderer Testflüssigkeiten weiter<sup>22</sup>.

#### 2.4. Berechnungsindizes, Viskositäten und Oberflächenspannungen

In Abb. 3 sind neben der Eichkurve der kritischen Mischungstemperatur nach *Fischer* (l. c.) die Brechungsindizes der beiden untersuchten binären Systeme mit Hilfe einer eigenen Ordinatenkala eingetragen. Die nach *Meissner* (l. c.) errechneten Werte stimmen mit den experimentellen Befunden gut überein.

Viskositäten und Oberflächenspannungen der genannten Systeme finden sich in Abb. 4. Die experimentellen Werte der Viskositäten wurden nach der Beziehung von *Kendall* und *Monroe*<sup>23</sup>, die Werte der Oberflächenspannungen für das System *n*-Propanol-Wasser nach dem Ansatz von *Tamura*, *Kurate* und *Odani*<sup>24</sup>, für das System *n*-Propanol/1,2-Dichlorethan nach *Meissner* und *Michaels*<sup>25</sup> rechnerisch überprüft. Es wurde gute Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. B. Svetlanova, S. M. Velichko und M. I. Lewinski*, Zh. fiz. khim. **45**, 877 (1971).
- <sup>2</sup> *V. M. Bakin*, Zh. fiz. khim. **45**, 1870 (1971).
- <sup>3</sup> *V. V. Udovenko und L. G. Fatkulina*, Zh. fiz. khim. **26**, 211 (1952).
- <sup>4</sup> *J. Gross*, Amer. Chem. Soc. **53**, 1750 (1931).
- <sup>5</sup> *V. V. Udovenko und Ts. B. Frid*, Zh. fiz. khim. **22**, 1263 (1968).
- <sup>6</sup> *A. Doroshevsky und E. Polansky*, Z. Phys. Chemie **73**, 192 (1910).
- <sup>7</sup> *L. L. Dobroserdov*, Tr. Leningrad Teknol. inst. Pischevoi Prom. **15**, 55 (1958).
- <sup>8</sup> *N. A. Smirnova*, Vestnik Leningrad Univ. **14** (16), Ser. fiz. i khim. Nr. 3, 80 (1959).
- <sup>9</sup> *Gmehling-Oncken*, Vapor-liquid equil. data coll. Bd. I, Teil 1 und 2a. Verlag Dechema.
- <sup>10</sup> *R. Fischer und G. Karasek*, Mikrochemie, ver. Mikrochim. Acta (Wien) **33**, 316 (1947). *R. Fischer und E. Neupauer*, ebenda, **34**, 319 (1949).
- <sup>11</sup> *H. P. Meissner*, Chem. Eng. Progr. **45**, 151 (1949).

- <sup>12</sup> *F. Gölles, F. Still und H. Schnitzer*, Mikrochim. Acta **1977**, 301.
- <sup>13</sup> *E. Müller und H. Stage*, Experimentelle Vermessung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1961.
- <sup>14</sup> *C. Antoine*, Acad. Sci. Paris **107**, 681, 836, 1143 (1888).
- <sup>15</sup> *J. J. Van Laar*, Die Zustandsgleichung. Leipzig: 1924.
- <sup>16</sup> *G. M. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 127 (1964).
- <sup>17</sup> *J. J. Van Laar*, Z. Phys. Chemie. **72**, 723 (1910); **185**, 35 (1929).
- <sup>18</sup> *M. Margules*, Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Nat. Klasse **104**, 1243 (1895).
- <sup>19</sup> *O. Wolfbauer und F. Gölles*, Mh. Chem. **101**, 314 (1970).
- <sup>20</sup> *O. Wolfbauer*, Verfahrenstechnik **4** (1), 32 (1970).
- <sup>21</sup> *E. Hala, I. Wichterle, J. Polak und T. Boublik*, Vapor-liquid Equilibrium Data at normal Pressures, S. 241. Oxford: Pergamon Press. 1968.
- <sup>22</sup> *R. Fischer, E. Pinter und H. Auer*, Pharm. Zentralhalle **99**, 299 (1960).
- <sup>23</sup> *J. Kendall und K. P. Monroe*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1787 (1917).
- <sup>24</sup> *M. Tamura, M. Kurata und H. Odani*, Bull. Chem. Soc. (Japan), **28**, 83 (1955).
- <sup>25</sup> *H. P. Meissner und A. S. Michaels*, Ind. Eng. Chem. **41**, 2782 (1949).