- 49) Proost-Thoden van Velsen, J.C.: *ibid.*, 48, 241 (1970)
- 50) Rackett, H.G.: *J. Chem. Eng. Data*, 15, 514 (1970)
- 51) Redlich, O. and V.B.T. Ngo: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 287 (1970)
- 52) Rigby, M., J.P. O'Connell and J.M. Prausnitz: *ibid.*, 8, 460 (1969)
- 53) Robertson, S.L., S.E. Babb, Jr. and G.J. Scott: *J. Chem. Phys.*, 50, 2160, 4560, 51, 1357 (1969)
- 54) Rosenbaum, B.M. and G. Thodos: *Can. J. Chem. Eng.*, 47, 441 (1969)
- 55) Sandri, R. and J.K.S. Wong: *ibid.*, 47, 211 (1969)
- 56) Seshadri, D.N., D.S. Viswanath and N.R. Kuloor: *J. Chem. Eng. Data*, 14, 322 (1969)
- 57) Sood, S.K. and G.G. Haselden: *A.I.Ch.E. J.*, 16, 891 (1970)
- 58) Spear, R.R., R.L. Robinson, Jr. and K.C. Chao: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 2 (1969)
- 59) Starling, K.E. and J.E. Powers: *ibid.*, 8, 531 (1970)
- 60) Sugie, H. and B.C.-Y. Lu: *ibid.*, 2, 428 (1970)
- 61) Swinton, F.L.: *Can. J. Chem. Eng.*, 48, 692 (1970)
- 62) Tang, Y.P.: *ibid.*, 48, 726 (1970)
- 63) Theeuwes, F. and R.J. Bearman: *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 171, 179, 501, 507, 513 (1970)
- 64) Vennix, A.J. and R. Kobayashi: *A.I.Ch.E. J.*, 15, 926 (1969)
- 65) Vogl, W.F. and K.E. Hall: *ibid.*, 16, 985 (1970)
- 66) Vogl, W.F. and K.E. Hall: *ibid.*, 16, 1103 (1970)
- 67) Zudkevitch, D. and J. Joffe: *ibid.*, 16, 112 (1970)

2. 溶液の熱力学 (混合エンタルピー)*

井 口 昭 洋**

化学または化学工学で取り扱う溶液の種類は多く、その性質も溶液によってそれぞれ異なる。混合操作にともなう物性に限っても、一括して論ずることはむずかしい。そこで、電解質水溶液や熔融塩など無機物質の系はのぞいて、主として有機物質の分子性溶液について、混合エンタルピーについて述べる。混合の自由エネルギーは、その活量係数との関係から、気液平衡のデータを用いて求められる。もっとも混合エンタルピーも活量係数の温度微分値から計算できるが、直接測定するのがふつうである。また、混合容積については、混合エンタルピーとともに測られることが多く、理論の適用も同様に行なわれる。

1. 総説、推算法

混合容積に関する測定法と溶液理論について、1955～1968年の文献に基づいて、Battino がまとめている⁷⁾。装置と測定法が A4 版 6 ページ、理論が約 10 ページにわたって述べられていて、等モル溶液のデータの一覧表がある。

非電解質の溶液理論の総説としては、Scott と Fenby のものがある⁷³⁾。分子間力パラメータによる対応状態理論について、やや詳しく論じている。余剰物性の測定値と理論値との比較は、主に単純分子の系に対して行なわれている。

Van Ness は測定の精度をよくすることとデータの相

関法の重要性を強調している⁸²⁾。

純物質のエンタルピーもふくめて、測定法と推算法とが Yesavage ら⁹⁰⁾ によってまとめられている。推算法は、対応状態原理によるものと状態式による方法である。炭化水素系に対して、Barner と Shreiner が BWR 式を用いて気相液相の高圧下のエンタルピーを計算している⁴⁾。Nathan⁵²⁾ も混合エンタルピーの求め方について述べているが、第三パラメータを用いる対応状態原理によるものとしては、Holcomb と Brown の方法⁸¹⁾ や Canjar らの方法¹⁰⁾ がすぐれているとしている。また Osborne は、混合エンタルピーを無限希釈値を用いて推定して、無極性溶液に対して実測値と比較している⁸⁷⁾。純成分のエンタルピーの値は、Lydersen ら³⁴⁾ の対応状態相関図表から得る。

2. 単純分子の系に対する理論と計算

単純分子 (アルゴン、窒素、メタンなど) の相互作用は簡単なポテンシャル関数であらわされる。Osborne の方法も関数形が相似であるところから理論を展開している⁸⁷⁾。

液体のセルモデルに基づく理論と分子間力パラメータによる相関とを合わせて、Prausnitz らが単純分子系の余剰物性を計算している^{67, 68)}。パラメータとして、分子間距離とエネルギーのほか分子間力の作用する中心と分子の中心との偏りをパラメータに加える。

臨界点近くの系にセルモデル理論を適用している例として、Orentlicher ら⁵⁴⁾ や Van Eijnsbergen ら⁸¹⁾ の報告

* 昭和 46 年 8 月 4 日受理

** Akihiro Iguchi 武蔵工業大学工学部

がある。Throop と Bearman は⁷⁹⁾ 動径分布関数を積分して得られる Percus と Yevick の式を用いて熱力学関数を求め、Tan と Lucks は⁷⁸⁾、やはり統計力学的に計算して Percus らの理論と比較検討を行なっている。また、Singer⁷⁴⁾ や McDonald⁴⁸⁾ も、Monte-Carlo 法によって別個に高密度希ガス系の混合エンタルピーと混合容積とを求めている。

しかし、これらの精巧な理論によるよりも、van der Waals 式やそれを修正した Guggenheim の式で計算した方がよく合うこともある⁴⁹⁾。

3. 炭化水素系に対する理論と計算

無極性溶液に対する理論としては Flory らのものがある^{24, 25, 26)}。Abe と Flory は、その理論を用いて余剰物性を推定している¹⁾。Orwoll と Flory も⁵⁵⁾、17 の n -パラフィン炭化水素系の混合エンタルピーの温度による変化を予知できるとしている。

芳香族炭化水素と飽和環状炭化水素との混合液に対して、Benson と Singh は、Flory の理論がよく合うことをたしかめている¹⁰⁾。シクロヘキサン+デカリン系に対しても Flory 理論による検討がなされている⁹⁾。Battino はシクロヘキサン+2, 2, 4-トリメチルペンタン系の気液平衡と混合容積とを測り、混合エンタルピーを計算して、Flory の理論とよく合うことをしらべている⁵⁾。

Nigam はベンゼン+シクロヘキサン系はか7つの系に対して Flory の理論で余剰物性を計算している⁵³⁾。混合容積は符号が合い、混合エンタルピーはベンゼン+シクロヘキサン系のみ測定値が一致する。

Barker の準格子理論³⁾も無極性溶液に対して適用されるが、Singh らはベンゼン+キシレン系の余剰物性を求め、Flory 理論とも比較している⁷⁵⁾。炭化水素 (n -オクタン, n -デカン, n -ドデカン)+シクロヘキサン系や⁵²⁾、 n -ヘキサン+ n -ヘキサデカン系²²⁾に対する格子理論の適用もある。また、Jones らはベンゼン+ n -パラフィン (ペンタン, デカン, トリデカン) 系の理論式のパラメータを表示している³⁹⁾。

McGlashan ら⁵⁰⁾ の格子理論との比較を、Larkin らが行なっている⁴⁵⁾。系はヘキサン異性体+ n -ヘキサデカンである。

Hermesen と Prausnitz は簡単な分子系と同様にセルモデルにもとづく理論を提出し²⁸⁾、混合エンタルピーを求めている²⁹⁾。

Prigogine の理論⁵⁸⁻⁶¹⁾による計算例としては、Lal らのベンゼン+ベンゼン D_6 系と、シクロヘキサン+シクロヘキサン D_6 系に対するものがある⁴⁴⁾。

Bronsted と Koefoed¹⁴⁾が提唱した合同状態原理によ

る方法も、炭化水素系に適用される。これは、同族列物質の混合物の性質がその鎖状炭素数の平均値のみに関係するとして、その平均値と同じ炭素数の炭化水素またはその混合物の性質から任意の炭化水素系の性質を求めようという方法である。その場合、炭素数の平均値の同じ系はたがいに合同であるという。

Bronsted らにつづいて何人かの研究がなされているが、Hijmans と Holleman の理論^{30, 32, 33)}もそのひとつである。混合エンタルピーは次式によって求められる。

$$\begin{aligned} H^M(n_i, n_j, \bar{n}) &= H^M(n_1^0, n_2^0, \bar{n}) \\ &\quad - \frac{n_j - \bar{n}}{n_j - n_i} H^M(n_1^0, n_2^0, n_i) \\ &\quad - \frac{\bar{n} - n_i}{n_j - n_i} H^M(n_1^0, n_2^0, n_j) \quad (1) \\ \bar{n} &= n_i x_i + n_j x_j \quad (2) \end{aligned}$$

H^M : 混合エンタルピー

n_i, n_j : 成分 i および成分 j の炭素数

n_1^0, n_2^0 : 基準混合物の成分 1 および成分 2 の炭素数

x_i, x_j : 各成分のモル分率

(1) 式では4つの混合物を考えている。すなわち

$(n_i, n_j, \bar{n})$ ……物性を推算しようとする系

$(n_1^0, n_2^0, \bar{n})$ ……平均値が問題の系と同じ基準混合物

(n_1^0, n_2^0, n_i) ……平均値が n_i と同じ基準混合物

(n_1^0, n_2^0, n_j) ……平均値が n_j と同じ基準混合物

である。

この Holleman らの方法を修正して、Ramalho らが混合エンタルピーを推算している⁶²⁾。

また、混合容積 0 の場合の混合熱の計算法が Van Laar らによって提出されているが、Stoekli らが炭化水素系にこころみている⁷⁷⁾。あまり精度はよくないようである。

4. ハロゲン化炭化水素+炭化水素系の理論と計算

Huggins のポリマー溶液の理論は1942年に発表され、低分子溶液への適用も行なわれている^{37, 38)}。その理論では、各分子をいくつかの断片にわけて、それらの接触面でのエネルギーを考える。全エネルギーは各接触面積とエネルギーの積の和で与えられる。Huggins は単調流体として四塩化炭素やけい素や錫の四塩化物を取りあげているが、これらの分子では塩素原子が断片となり同一のエネルギーをもつ。ベンゼンやシクロヘキサンも断片が1種類であり、それらの系に対して理論が適用できる⁴⁶⁾。

Battino は四塩化炭素+2, 2, 4-トリメチルペンタン系の余剰物性を Flory の理論で検討している⁶⁾。四塩化炭素+シクロペンタン系に対して、Roublick らが気液平衡と余剰物性の測定を行ない、Flory と Prigogine の理論によって計算している⁷⁰⁾。混合容積の推算は不十分である。

四塩化炭素と芳香族炭化水素の系では複合体が生ずる

ので、Rastogi らや McGlashan らによってそれぞれ取りあげられている。

Rastogi らは Flory の理論を用いて計算し、符号は一致するが数値には差が生じたといっている^{64,65}。余剰物性は分子の大きさによる項と相互作用による項とにわけられて、相互作用項はイオン化ポテンシャルと関連される⁶⁵。

等モル混合液の混合エンタルピーと温度の関係は次式であらわされる⁶¹。

$$H^E = \xi(H_{AB} - H_A - H_B) + \left[x(1-x) - \frac{\xi}{2} \right] N_0 u \quad (3)$$

$$u = w - T \frac{dw}{dT} \quad (4)$$

H^E : 余剰エンタルピー

H_A, H_B, H_{AB} : 各成分および複合体のエンタルピー

ξ : 複合体生成の割合

x : 成分 A のモル分率

w : 交換の自由エネルギー

N_0 : Avogadro 数 T : 絶対温度

複合体生成の割合は、その平衡定数と成分 A の交換自由エネルギーとから求めることができる。

$$K_{AB} = \frac{2\xi}{(1-x-\xi)(x-\xi)} e^{\left(-1 - \frac{wN_0}{2RT}\right)} \quad (5)$$

$$\frac{d \ln K_{AB}}{dT} = \frac{(H_{AB} - H_A - H_B)}{RT^2} \quad (6)$$

$$N_0 w = A(T_0/T) \quad (7)$$

K_{AB} : 平衡定数

A : 系に特有な定数 R : 気体定数

T_0 : 基準温度

これらの式で混合エンタルピーが求められることは、複合体形成を示すことでもある⁶⁵。

Vilcu らは、四塩化炭素+ベンゼン系の余剰自由エネルギーを混合エンタルピーの温度係数から求めている⁶⁶。

Bhattacharyya と Mukherjee は Barker の準格子理論をさらに一般化して、フルオロベンゼン+トルエン系とシクロヘキサンとの系の余剰物性を検討している¹¹。その理論は炭化水素にも適用できる。

Fenby と Scott もフッ化ベンゼンの 2 成分系の混合のエンタルピーの符号についてしらべている²³。34 系のうちの 9 系が組成によって符号をかえる。

5. アルコール+炭化水素系の理論と計算

グループ相互作用の理論は Redlich らによってまとめられているが⁶⁰、Chao ら¹⁷は、その理論を n -アルコール+ n -パラフィン系に対して適用している。その場合の分子内のグループは

であり、それらの表面積と相互作用のエネルギーを求めている。

Renon と Prausnitz は、Flory の理論を修正して極性分子をふくむ系に対する理論を展開している⁶⁹。

Wiehe と Bagley は⁶⁹、アルコール分子の水素結合を考慮し、活量係数を求める式を導いている。混合エンタルピーも計算できるが、最少 1 点のデータが必要である。

極性物質を無極性の同形態物質におきかえて、その物性を比較する Brown らの方法が知られている¹³。その場合に混合液中の全炭素原子数に対する官能基 ($-\text{OH}$) の数を濃度変数とする。

$$C = \frac{x}{xN_a + (1-x)N_p} \quad (8)$$

C : 濃度変数 x : アルコールモル分率

N_a, N_p : アルコールと炭化水素内の炭素数

この変数によって混合エンタルピーが次式のようにあらわされる。

$$\phi(C) = \frac{H_{ap}^M - H_{hp}^M}{x} + (H_a - H_p) \quad (9)$$

H_a, H_p : アルコールまたは同形態パラフィン炭化水素のエンタルピー

H_{ap}^M, H_{hp}^M : アルコールまたは同形態炭化水素の混合エンタルピー

(9) 式の関数は各アルコールの系に対して共通の相関曲線となる。Vesely と Pick は⁶⁴、Brown らの相関関係を用いて混合エンタルピーの計算を行なっているが、同形態物質としては炭素数が 4 多い炭化水素の方がよい結果を得るとしている。

6. アルコール以外の酸素化合物をふくむ系の理論と計算

四塩化炭素+酢酸系に対して、Liszi は酢酸を会合分子の混合物とみなして準格子構造と仮定している⁴⁷。その理論によって混合エンタルピーが求められる。Zawisza は二酸化いおう+ジメチルエーテル系の余剰物性を測定し (50 atm, 100~225°C), 空孔理論で検討している⁹¹。

四塩化炭素+ジエチルエーテル系とジメチルサルファイドとの系に対して、ドナー原子 (O, S) と四塩化炭素との相反作用と混合エンタルピーとの関係が、Gray ら²⁷によってしらべられている。Becker ら⁸は、やはり成分間の相互作用と混合エンタルピーとの関係を考察し、混合エンタルピーを求める式を出している。系は、クロロホルム+ジエチルエーテルほか 2 つである。

測定法と装置図の与えられている文献

研究者	文献(巻, ページ)	年
Becker, Kiefer	<i>Z. Naturforsch.</i> , A, 24, 7	1969
Brusset, et al.	<i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> , 397	1969
Fernandez-Garcia	<i>Helv. Chim. Acta.</i> , 49, 854	1966
Howell, Stubble	<i>J. Chem. Soc., A</i> , 2489	1969
Lissi	<i>Acta. Chim.</i> , 63, 363	1970
Loiseleur, Merlin	<i>J. Chim. Phys.</i> , 62, 1380	1965
Murakami, Fujishiro	<i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> , 40, 1784	1967
村上, 藤代	工化, 88, 1627	1966
長田, 田子, 高橋	化学工学, 34, 1107	1970
Ramallo, Ruel	<i>Can. J. Chem. Eng.</i> , 46, 456	1968
Rastogi, Nath	<i>Indian J. Chem.</i> , 5, 249	1967
Rose, Storvick	<i>J. Chem. Eng. Data</i> , 11, 143	1966
Savini, et al.	<i>ibid.</i> , 11, 40	1966
Sturtevant, Lyons	<i>J. Chem. Thermodynamics</i> , 1, 201	1969
Vesely, Pick	<i>Collect. Czech. Chem. Commun.</i> , 34, 1854	1969
Watts, et al.	<i>Can. J. Chem.</i> , 46, 815	1968
Winterhalter, Van Ness	<i>J. Chem. Eng. Data</i> , 11, 189	1966
吉本, 金子	工化, 88, 1614	1966

7. 窒素化合物をふくむ系の理論と計算

Despande と Pandya は、アニリンをふくむ系の余剰物性を Blalescu の理論²⁾ によって計算している¹⁸⁻²¹⁾。混合エンタルピーはほぼ一致する。

Kehiaian ら⁴²⁾ は、アニリン+トルエン系について、アニリンが会合するとして混合エンタルピーの値を検討している。会合のエンタルピーはスペクトルデータによる値とよく合う。Oyre と Prausnitz⁵⁰⁾ はアセトニトリル+トルエン系に対して複合体形成の影響を論じている。また、ジエチルアミン+シクロヘキサン系のケミカルシフトを Lempe らが測って、会合性モデルによって考察を行なっている⁴⁶⁾。余剰物性も計算している。Billes と Sztarka¹²⁾ も会合性分子から成る混合液の活量係数を得る式を導き、ピリジン+ピペリジン系に適用し、混合エンタルピーを求めている。

Kehiaian の無熱会合性混合液に対する理論は⁴¹⁾、窒素化合物をふくむ系に適用される。混合エンタルピーと会合定数との関係式が導かれている⁴⁰⁾。ピリジンやピペリジンと炭化水素の系に対する Woycicki らの一連の研究には Kehiaian の理論が用いられている⁴⁷⁻⁴⁹⁾。

8. 非電解質水溶液に対する理論と計算

Sinoda と Fujishiro は⁷⁰⁾ 無極性溶質の水溶液について溶解エンタルピーを正則溶液からのずれを考慮してしらべている。

Schönert は⁷¹⁾、水和理論を述べている。混合のエンタルピーの計算には浸透圧のデータが必要である。

9. 多成分系に対する理論と計算

Ramallo らは、3成分系の混合エンタルピーを2成分系のデータから求める場合、いくつかの方法について比較している⁴³⁾。

Schweickart らも多成分系の混合エンタルピーの計算式を導いている⁷²⁾。

10. その他の研究

無極性混合液の余剰物性の符号による分類を Kauer らが行なっている^{40,11)}。

粘度データから混合エンタルピーや気液平衡を推定する方法を Krishnan と Laddha が述べている⁴³⁾。流れの活性化自由エネルギーと余剰自由エネルギーとを等しいとおく。逆に気液平衡値から粘度を推算する方が精度はよいようである。

11. 測定装置と測定法

混合エンタルピーの測定法と装置の略図の記載してある文献を別表に示した。

余剰物性は、年刊「物性定数」では溶解平衡の章に分類されているが、混合容積は液体の密度の章で取り扱われるし、溶液理論は気液平衡とも関連がある。そのために、ここに溶液の熱力学として最近までの理論的研究の概要をまとめてみた。データについては「物性定数」に数値または文献が与えられているので省略した。

引用文献

- 1) Abe, A. and P.J. Flory: *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1838 (1965); 88, 2887 (1966)
- 2) Balescu, R.: *Acad. Roy. Belg. Cl. Sc.*, 41, 1242 (1955)
- 3) Barker, J.A.: *J. Chem. Phys.*, 20, 1526 (1952); 21, 1391 (1953)
- 4) Barner, H.E. and W.C. Shreiner: *Hydrocarbon Processing*, 45 (6), 161 (1966)
- 5) Battino, R.: *J. Phys. Chem.*, 70, 3408 (1966)
- 6) Battino, R.: *ibid.*, 72, 4503 (1968)
- 7) Battino, R.: *Chem. Rev.*, 71, 5 (1971)
- 8) Becker, F., H.D. Pfug and M. Kiefer: *Z. Naturforsch.*, A, 23, 1805 (1968)
- 9) Benson, G.C., S. Murakami, V.T. Lam and J. Singh: *Can. J. Chem.*, 48, 211 (1970)
- 10) Benson, G.C. and J. Singh: *J. Phys. Chem.*, 72, 1345 (1968)
- 11) Bhattacharyya, S.N. and A. Mukherjee: *ibid.*, 72, 56, 63 (1968)
- 12) Billes, F. and L. Sztarka: *Z. Phys. Chem.*, 235, 286 (1967)

- 13) Bittrich, H.J.: *ibid.*, 235, 165 (1967)
- 14) Bronsted, J.N. and J. Koefoed: *Kgl. Danske Videnskab, Selskab, Mat. fys. Medd.*, 22, 1 (1946)
- 15) Brown, I., W. Fock and F. Smith: *Austrian J. Chem.*, 17, 1106 (1964)
- 16) Canjar, L.N. and V.J. Peterka: *A I Ch E J.*, 2, 343 (1956)
- 17) Chao, K.C., R.L. Robinson, Jr., M. J. Smith and C.M. Kuo: *Chem. Eng. Progress, Symp. Ser.*, 63, 121 (1967)
- 18) Despande, D.D. and M.V. Pandya: *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1858 (1965)
- 19) Despande, D.D. and M.V. Pandya: *ibid.*, 63, 2149 (1967)
- 20) Despande, D.D. and M.V. Pandya: *ibid.*, 63, 2346 (1967)
- 21) Despande, D.D. and M.V. Pandya: *ibid.*, 65, 1456 (1969)
- 22) Diaz Pena, M. and M. Benits de Soto: *An Real Soc. Espan. Fiz. Quim.*, 62 A, 319 (1966)
- 23) Fenby, D.V. and R.L. Scott: *J. Phys. Chem.*, 71, 4103 (1967)
- 24) Flory, P.J., R.A. Orwoll and A. Vrij: *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 3507, 3515 (1964)
- 25) Flory, P.J. and A. Abe: *ibid.*, 86, 3563 (1964)
- 26) Flory, P.J.: *ibid.*, 87, 1833 (1965)
- 27) Gray, D.F., I.D. Watson and A.G. Williamson: *Australian J. Chem.*, 21, 379 (1968)
- 28) Hermesen, R.W. and J.M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, 21, 791 (1966)
- 29) Hermesen, R.W. and J.M. Prausnitz: *ibid.*, 21, 803 (1966)
- 30) Hijimans, J.: *Physica*, 27, 443 (1961)
- 31) Holcomb, D.E. and G.G. Brown: *Ind. Eng. Chem.*, 34, 590 (1942); 38, 384 (1944)
- 32) Holleman, Th. and J. Hijimans: *Physica*, 28, 604 (1962)
- 33) Holleman, Th. and J. Hijimans: *ibid.*, 31, 49, 64 (1965)
- 34) Hougen, O.A., K.M. Watson and R.A. Ragatz: *Chem. Process Principles*, 2nd ed., Part II, p.596, Wiley (1969)
- 35) Howell, P.J. and D. Stubble: *J. Chem. Soc. A*, 2489 (1969)
- 36) Huggins, M.L.: *J. Phys. Chem.*, 74, 371 (1970)
- 37) Huggins, M.L.: *ibid.*, 58, 1141 (1954)
- 38) Huggins, M.L.: *Inorg. Chem.*, 7, 2108 (1968)
- 39) Jones, H.K., D.P.L. Poon, R.F. Lama and B.C.-Y. Lu: *Can. J. Chem. Eng.*, 45, 22 (1967)
- 40) Kauer, E., K. King and H.J. Bittrich: *Chem. Tech.*, 20, 406 (1968)
- 41) Kehiaian, H.V.: *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 15, 367 (1967)
- 42) Kehiaian, H.V. and K.S. Kehiaian: *Trans. Faraday Soc.*, 62, 834 (1966)
- 43) Krishnan, M.R.V. and G.S. Ladda: *Indian Chem. Engineer*, 10, 56 (1968)
- 44) Lal, M. and F.L. Swinton: *Physica*, 40, 446 (1968)
- 45) Larkin, J.A., D.V. Fenby, T.S. Gilman and R.L. Scott: *J. Phys. Chem.*, 70, 1959 (1966)
- 46) Lempe, D. and H.J. Bittrich: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 73, 199 (1969)
- 47) Lissi, J.: *Acta Chim.*, 83, 363, 370 (1970)
- 48) McDonald, I.R.: *Chem. Phys. Lett.*, 3, 241 (1969)
- 49) McGlashan, M.L.: *Trans. Faraday Soc.*, 66, 18 (1970)
- 50) McGlashan, M.L., K.W. Morcom and A.G. Williamson: *ibid.*, 57, 601 (1961)
- 51) McGlashan, M.L., D. Stubble, H. Watts: *J. Chem. Soc. A*, 673 (1968)
- 52) Nathan, D.I.: *Brit. Chem. Eng.*, 12, 223 (1967)
- 53) Nigam, R.K. and P.P. Singh: *Indian J. Chem.*, 7, 156 (1969)
- 54) Orentlicher, M. and J.M. Prausnitz: *Can. J. Chem. Eng.*, 45, 78 (1967)
- 55) Orwoll, R.A. and P.J. Flory: *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 6822 (1967)
- 56) Orye, R.V. and J.M. Prausnitz: *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1338 (1965)
- 57) Osborne, A.: *A I Ch E J.*, 12, 377 (1966)
- 58) Prigogine, I. and G. Garikian: *Physica*, 18, 239 (1960)
- 59) Prigogine, I. and A. Bellemans: *Discussions Faraday Soc.*, No. 15, 80 (1953)
- 60) Prigogine, I., N. Trappeniers and V. Mathot: *ibid.*, No. 15, 93 (1953)
- 61) Prigogine, I., A. Bellemans and A. Englert-Chwoles: *J. Chem. Phys.*, 24, 518 (1956)
- 62) Ramalho, R.S. and M. Ruel: *Can. J. Chem. Eng.*, 46, 167 (1968)
- 63) Ramalho, R.S. and M. Ruel: *ibid.*, 46, 456, 467 (1968)
- 64) Rastogi, R.P., J. Nath and J. Misra: *J. Phys. Chem.*, 71, 1277 (1967)
- 65) Rastogi, R.P., J. Nath, J. Misra: *ibid.*, 71, 2524 (1967)
- 66) Redlich, O., E.L. Derr, G.J. Pierotti: *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2283 (1959)
- 67) Renon, H., C.A. Eckert and J.M. Prausnitz: *IEC Fundamentals*, 6, 52 (1967)
- 68) Renon, H., C.A. Eckert and J.M. Prausnitz: *ibid.*, 6, 158 (1967)
- 69) Renon, H., J.M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, 22, 299 (1967)
- 70) Roublick, T., V.T. Lam, S. Murakami and G.C. Benson: *J. Phys. Chem.*, 73, 2356 (1969)
- 71) Schönert, H.: *Z. Phys. Chem.*, 61, 262 (1968)
- 72) Schweickart, M.C.P., K.R. Hall and C.E. Schwartz: *A I Ch E J.*, 14, 833 (1968)
- 73) Scott, R.C. and D.V. Fenby: *Annual Rev. Phys. Chem.*, 20, 111 (1969)
- 74) Singer, K.: *Chem. Phys. Lett.*, 3, 164 (1969)
- 75) Singh, J., H.D. Pfung and G.C. Benson: *J. Phys. Chem.*, 72, 1939 (1968)
- 76) Sinoda, K. and M. Fujihira: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2612 (1968)
- 77) Stoeckli, H.F. and J.G. Fernández-García: *Trans. Faraday Soc.*, 62, 3044 (1966)
- 78) Tan, P.Y. and K.D. Luks: *J. Chem. Phys.*, 52, 3091 (1970)
- 79) Throop, G.J. and R.J. Bearman: *ibid.*, 41, 3036 (1967)
- 80) Treszczanowicz, A. and H.V. Kehiaian: *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 18, 171 (1968)
- 81) Van Eijnsbergen, B. and J.J.M. Beenakker: *Physica*, 39, 519 (1968)
- 82) Van Ness, H.C.: *Ind. Eng. Chem.*, 59, (9), 33 (1967)
- 83) Vesely, F. and J. Pick: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 34, 1792 (1969)
- 84) Vesely, F. and J. Pick: *ibid.*, 34, 1854 (1969)
- 85) Vilcu, R. and F. Stanciu: *Rev. Roumaine Chim.*, 11, 175 (1966)
- 86) Wiehe, I.A. and E.B. Bagley: *IEC Fundamentals*, 6, 209 (1967)
- 87) Woycicki, W. and K.W. Sadowska: *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 18, 147 (1968)
- 88) Woycicki, W. and K.W. Sadowska: *ibid.*, 18, 329 (1968)
- 89) Woycicki, W. and K.W. Sadowska: *ibid.*, 18, 365 (1968)
- 90) Yesavage, V., A.E. Mather, D.L. Katz and J.E. Powers: *Ind. Eng. Chem.*, 59, (11), 35 (1967)
- 91) Zawisza, A.C.: *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 15, 299 (1967)