

グループ寄与法ASOGによる混合熱の推算

栃木勝己*, 中村明裕**, 小島和夫*

(昭和59年12月13日受理)

Prediction of Heats of Mixing by ASOG Group Contribution Method

Katsumi Tochigi*, Akihiro Nakamura** and Kazuo Kojima*

To predict heats of mixing for systems containing alkanes, aromatic hydrocarbons, alcohols, ketones, esters, and trichlorides, by using ASOG group contribution method, the group pair parameters which are fundamental for the prediction have been determined for nine group pairs constituted by six groups CH₂, ArCH, OH, CO, COO, CCl₃ in the temperature range of 298.15 to 318.15K. By using the group pair parameters determined, heats of mixing have been predicted for binary and ternary systems constituted by the six groups using ASOG with relatively good accuracy.

1. 緒 言

混合熱の相関や推算は熱力学分野の一つの課題と考えられ、すでにいくつかの研究^{1~3)}がある。本研究はグループ寄与法ASOGによる混合熱の推算を検討したものであり、ASOGによる混合熱の推算式を示し、推算の基本となるグループ対パラメータを、6種のグループCH₂, ArCH, OH, CO, COO, CCl₃からなる9グループ対について、アルカン、芳香族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、三塩化物を含む42系の2成分系混合熱データを基準系にえらび、温度範囲298.15~318.15Kで決定した。さらに決定したグループ対パラメータを用いて、6種のグループからなる2成分系56系および3成分系21系の混合熱を推算したので報告する。

2. ASOGによる混合熱の推算式

多成分系についての混合熱の表現式を導出する方法の

* 日本大学理工学部：東京都千代田区神田駿河台1-8 〒101

Nihon University, College of Science & Technology, 1-8 Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101

** (現在)日立コンピュータ機器(株)：神奈川県小田原市国府津2880 〒256
Hitachi Computer Peripherals Co. Ltd., 2880 Kouzu, Odawara, Kanagawa 256

一つは、過剰自由エネルギーの表現式とGibbs-Helmholtz式を用いて導出する方法である。

ASOGについての過剰自由エネルギーの表現式^{4,5)}とGibbs-Helmholtz式を用いると、ASOGによる混合熱の推算式である次の式(1)をえる(Appendix)。

$$\Delta h^M = \sum_{i=1}^N x_i \sum_k \nu_{k,i} (H_k - H_k^{(i)}) \quad (1)$$

ただし、 $\nu_{k,i}$ は分子*i*中に含まれるグループ*k*中の水素以外の原子の総数、 H_k はグループ*k*のグループ過剰エンタルピー、 $H_k^{(i)}$ は純成分*i*についてのグループ*k*のグループ過剰エンタルピーであり、 H_k は次の式(2)で与えられる。

$$\frac{H_k}{RT^2} = \frac{\sum_l X_l b_{k/l}}{\sum_l X_l a_{k/l}} + \sum_l \left(\frac{X_l b_{l/k}}{\sum_m X_m a_{l/m}} \right) - \sum_l \left\{ \frac{X_l a_{l/k}}{(\sum_m X_m a_{l/m})^2} \sum_m X_m b_{l/m} \right\} \quad (2)$$

ただし、 X_k は式(3)で与えられるグループのモル分率、 $a_{k/l}$ 、 $b_{k/l}$ は式(4)、(5)であらわされ、グループ対の種類のみ依存し、温度に独立なグループ対パラメータ $m_{k/l}$ 、 $n_{k/l}$ によって与えられる。

$$X_k = \frac{\sum_i x_i \nu_{k,i}}{\sum_i x_i \sum_l \nu_{l,i}} \quad (3)$$

$$a_{k/l} = \exp(m_{k/l} + n_{k/l}/T) \quad (4)$$

Table 1 Group pair parameters $m_{k/l}$ and $n_{k/l}$ in Eq. (4) (298.15–318.15K)

$l \setminus k$	CH ₂		ArCH		OH		CO		COO		CCl ₃	
	$m_{k/l}$	$n_{k/l}$	$m_{k/l}$	$n_{k/l}$	$m_{k/l}$	$n_{k/l}$	$m_{k/l}$	$n_{k/l}$	$m_{k/l}$	$n_{k/l}$	$m_{k/l}$	$n_{k/l}$
CH ₂	0	0	0.897	-14.8	2.346	-56.4	1.586	-310.3	2.766	-8.3	0.567	-60.7
ArCH	1.163	-30.2	0	0	-1.313	368.8	-	-	-	-	-0.111	41.2
OH	7.339	-4210.7	1.359	-1296.5	0	0	1.694	-872.2	0.933	-644.1	-	-
CO	-2.991	-259.1	-	-	-2.978	-2543.7	0	0	-	-	-	-
COO	1.229	-371.3	-	-	-7.532	1598.4	-	-	0	0	-	-
CCl ₃	0.762	-1.5	2.885	0.1	-	-	-	-	-	-	0	0

$$b_{k/l} \equiv \partial a_{k/l} / \partial T = -a_{k/l} (m_{k/l} / T) \quad (5)$$

ここに $m_{k/l}$, $n_{k/l}$ が ASOG による混合熱推算の基本となるグループ対パラメータである。

3. ASOG のグループ対パラメータの決定

ASOG による混合熱推算の基本となるグループ対パラメータの決定は、六つのグループ CH₂, ArCH, OH, CO, COO, CCl₃ からなる 9 グループ対について検討した。グループ対パラメータの決定法は、アルカン、芳香族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、三塩化物を含む 42 系の 2 成分系混合熱データ (温度範囲: 298.15 ~ 318.15 K) を基準系にえらび、次の目的関数を用いて

$$F_{obj} = \sum_n \sum_m (|\Delta h_{exptl.}^M - \Delta h_{calcd.}^M| / n) / N \quad (6)$$

$F_{obj.}$ が最小となる値を、シンプレックス法⁶⁾で求める方法で行なった。決定したグループ対パラメータの値を Table 1 に示す。パラメータの使用温度範囲は CH₂, ArCH, OH, COO からなる各グループ対については 298.15 ~ 318.15 K であり、CO, CCl₃ を含むグループ対については 298.15 K である。

次に決定したグループ対パラメータを用い、基準系として用いた 42 系の 2 成分系混合熱を ASOG で推算し、推算値と測定値との比較を行なった結果を Table 2 に示す。Table 2 中、第 6, 7 欄にモル分率 $x_1 = 0.5$ における混合熱の測定値と推算値を示す。第 8, 9 欄には、混合熱の測定値と推算値との、最大偏差と RMSD (root mean square deviation) で表わした平均偏差を示した。四つの 2 成分系についての推算結果の詳細を Figs. 1, 2 に示す。Fig. 1 は、混合熱が全液組成領域に渡って正の値を示す *n*-オクタノール ~ *n*-ヘプタン (303.15 K), 2-ブタノン ~ *n*-ヘキサン (298.15 K), エタノール ~ ベンゼン (318.15 K) の推算結果, Fig. 2 は混合熱が負になるクロロホルム ~ ベンゼン (298.15 K) の結果である。

4. 混合熱の推算

6 種のグループについて決定したグループ対パラメータを用いて、基準系として用いなかったパラフィン、芳

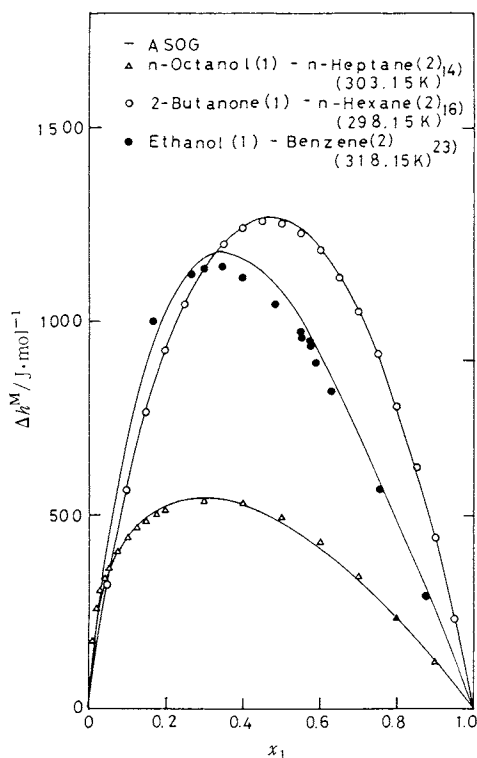


Fig. 1 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for binary systems

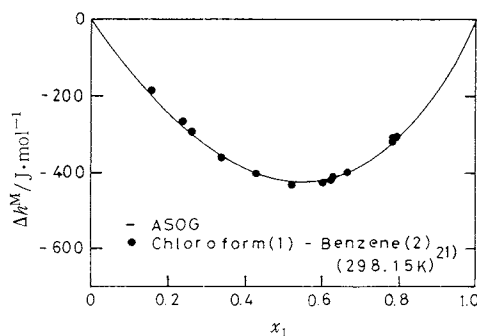


Fig. 2 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for binary system

Table 2 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for binary systems included in the data base

	System		<i>T</i> K	No. of data points	$\Delta h_{x_1=0.5}^M / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$		Deviation %		Ref.
	Component (1)	Component (2)			exptl.	calcd.	maximum	RMSD ^{a)}	
Group CH ₂ + ArCH									
1	Benzene	<i>n</i> -Hexane	298.15	9	860	818	5.0	3.2	7
2	"	<i>n</i> -Heptane	"	7	928	860	13.1	6.7	8
3	"	<i>n</i> -Octane	"	21	970	908	18.5	6.3	9
4	"	"	323.15	41	906	887	31.4	9.2	10
5	"	<i>n</i> -Decane	"	42	978	983	34.5	5.7	10
6	"	Toluene	298.15	6	52	50	15.1	9.1	11
7	Toluene	<i>n</i> -Heptane	"	23	558	580	26.0	12.0	12
Group CH ₂ + OH									
8	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Hexane	298.15	8	569	610	11.3	8.4	13
9	"	<i>n</i> -Heptane	303.15	18	668	730	11.1	6.6	14
10	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Hexane	308.15	9	632	630	7.0	2.5	13
11	"	<i>n</i> -Heptane	303.15	18	642	662	10.2	4.7	14
12	<i>n</i> -Hexanol	<i>n</i> -Hexane	298.15	11	475	455	5.1	2.4	13
13	<i>n</i> -Octanol	"	"	8	415	398	7.9	3.9	13
14	"	<i>n</i> -Heptane	303.15	18	495	483	8.7	3.2	14
15	"	<i>n</i> -Nonane	"	18	588	589	16.0	6.0	14
Group CH ₂ + CO									
16	Acetone	<i>n</i> -Hexane	298.15	9	1590	1585	6.1	4.0	15
17	2-Butanone	"	"	20	1252	1265	5.6	2.0	16
18	2-Pentanone	"	"	20	1040	1032	8.5	2.8	16
19	3-Pentanone	"	"	20	999	1032	15.9	5.0	16
Group CH ₂ + COO									
20	Methyl acetate	<i>n</i> -Hexane	298.15	16	1610	1618	9.8	3.9	17
21	"	"	318.15	13	1800	1665	10.3	7.2	18
22	"	<i>n</i> -Octane	298.15	20	1855	1893	7.5	3.7	17
23	Ethyl acetate	<i>n</i> -Hexane	"	12	1259	1310	9.5	5.7	17
24	"	<i>n</i> -Octane	"	24	1510	1540	20.2	6.7	17
25	"	<i>n</i> -Dodecane	"	20	1715	1846	7.9	5.3	17
26	<i>n</i> -Propyl acetate	<i>n</i> -Hexane	"	17	1510	1550	11.3	5.9	17
27	<i>n</i> -Butyl acetate	"	"	18	835	900	17.5	9.7	17
Group CH ₂ + CCl ₃									
28	Chloroform	<i>n</i> -Hexane	298.15	10	761	761	7.3	3.0	19
29	"	<i>n</i> -Heptane	"	10	797	816	3.8	2.6	19
30	Trichloro-1, 1, 1-Ethane	"	"	9	801	812	20.8	12.1	20
Group ArCH + CCl ₃									
31	Chloroform	Benzene	298.15	13	-425	-419	4.6	2.0	21
Group CH ₂ + ArCH + OH									
32	Ethanol	Benzene	298.15	13	731	745	20.5	8.0	22
33	"	"	308.15	11	875	910	7.3	4.3	22
34	"	"	318.15	14	1020	1070	5.9	4.0	23
35	<i>n</i> -Propanol	"	298.15	6	930	926	4.7	3.4	22
36	<i>n</i> -Butanol	"	"	17	1023	992	4.9	2.2	22
Group CH ₂ + OH + CO									
37	Acetone	<i>n</i> -Butanol	298.15	16	1376	1283	16.1	8.0	24
38	2-Butanone	Methanol	"	13	714	713	11.2	3.5	25
Group CH ₂ + OH + COO									
39	Methyl acetate	Methanol	298.15	10	1009	1218	24.3	18.4	26
40	"	<i>n</i> -Propanol	308.15	13	1723	1767	12.1	4.7	25
41	"	"	318.15	9	1833	1840	14.4	6.6	25
42	Ethyl acetate	<i>n</i> -Butanol	308.15	18	1620	1890	22.6	14.1	18

^{a)} Root mean square deviation

Table 3 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for binary systems not included in the data base

	System		<i>T</i> K	No. of data points	$\Delta h_{x_1=0.5}^M / J \cdot mol^{-1}$		Deviation %		Ref.
	Component (1)	Component (2)			exptl.	pred.	maximum	RMSD ^{a)}	
	Group CH ₂ + ArCH								
1	Benzene	<i>n</i> -Pentane	298.15	28	855	756	13.0	10.8	9
2	"	<i>n</i> -Hexane	323.15	40	809	818	24.7	8.8	10
3	"	<i>n</i> -Heptane	"	4	855	864	3.3	2.4	27
4	"	<i>n</i> -Decane	298.15	8	1035	979	18.0	7.0	28
5	"	<i>n</i> -Dodecane	"	24	1055	1012	25.2	7.1	9
6	"	<i>n</i> -Pentadecane	"	25	1214	1116	26.6	9.8	9
7	"	<i>n</i> -Hexadecane	"	27	1263	1132	25.4	10.2	9
8	"	<i>n</i> -Heptadecane	"	27	1294	1149	26.1	10.0	9
9	Ethyl benzene	<i>n</i> -Heptane	"	23	471	540	22.2	14.6	12
	Group CH ₂ + OH								
10	Methanol	<i>n</i> -Hexane	318.15	10	758	990	37.2	27.6	13
11	Ethanol	"	298.15	15	548	715	39.0	21.6	29
12	"	"	303.15	18	602	743	35.4	16.3	14
13	"	"	308.15	9	625	772	29.1	15.2	13
14	"	"	318.15	8	795	861	13.5	10.5	13
15	"	<i>n</i> -Heptane	303.15	19	650	828	30.3	18.3	30
16	"	"	318.15	18	866	983	28.0	15.1	30
17	"	<i>n</i> -Nonane	303.15	18	730	962	34.3	22.7	14
18	"	"	318.15	18	955	1180	34.5	23.2	14
19	<i>n</i> -Propanol	<i>n</i> -Hexane	308.15	8	703	706	1.2	0.7	13
20	"	"	318.15	9	830	794	10.6	5.8	13
21	"	<i>n</i> -Heptane	"	18	900	896	25.1	8.8	14
22	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Hexane	298.15	8	518	567	22.2	11.5	13
23	"	"	318.15	8	779	748	6.7	4.7	13
24	"	<i>n</i> -Heptane	"	18	865	823	25.0	8.8	14
25	<i>n</i> -Pentanol	<i>n</i> -Hexane	303.15	18	540	540	12.4	4.0	14
26	"	"	318.15	18	720	673	18.7	6.8	14
27	<i>n</i> -Hexanol	"	308.15	9	553	530	5.0	2.6	13
28	"	"	318.15	8	663	625	6.8	5.2	13
29	<i>n</i> -Octanol	"	308.15	7	489	462	10.1	5.9	13
30	"	"	318.15	8	578	552	7.6	4.5	13
31	"	<i>n</i> -Heptane	"	18	642	633	24.5	10.0	14
32	"	<i>n</i> -Nonane	"	18	762	780	31.3	14.1	14
33	"	<i>n</i> -Decane	293.15	22	515	545	18.5	8.5	31
34	"	"	298.15	26	552	590	28.5	10.6	31
35	"	"	308.15	23	663	692	50.5	14.5	31
36	"	"	313.15	21	737	768	43.4	12.7	31
	Group CH ₂ + COO								
37	Methyl acetate	<i>n</i> -Heptane	298.15	13	1785	1810	8.3	2.9	18
38	"	<i>n</i> -Dodecane	"	20	2130	2272	7.7	4.8	17
39	Ethyl formate	<i>n</i> -Hexane	"	13	1570	1680	8.1	4.6	18
	Group CH ₂ + ArCH + OH								
40	Methanol	Benzene	298.15	23	652	505	94.2	45.1	32
41	"	"	318.15	17	868	843	42.0	17.4	33
42	Ethanol	Toluene	298.15	29	707	765	38.4	20.6	34
43	"	"	308.15	9	715	779	13.2	6.6	35
44	"	"	318.15	25	1029	1081	36.3	16.5	34
45	<i>n</i> -Propanol	Benzene	308.15	9	1070	1057	1.9	1.1	22
46	"	"	318.15	3	1205	1199	2.5	1.6	22
47	<i>n</i> -Butanol	"	308.15	10	1180	1175	4.6	1.6	22
48	"	"	318.15	5	1030	1131	4.4	2.2	22
49	<i>n</i> -Hexanol	"	298.15	13	1132	1179	9.2	5.9	36
	Group CH ₂ + OH + CO								
50	Acetone	Methanol	298.15	11	699	815	24.1	15.3	37
51	"	Ethanol	"	12	975	1130	17.8	11.5	38
52	2-Butanone	"	"	17	1073	841	23.7	21.3	25
	Group CH ₂ + OH + COO								
53	Ethyl formate	<i>n</i> -Butanol	298.15	14	1471	1822	23.7	18.1	18
54	"	"	308.15	11	1605	1880	17.2	11.2	18
55	"	"	318.15	11	1654	1962	18.9	14.2	18
56	Ethyl acetate	"	298.15	13	1665	1573	27.3	17.1	18

a) Root mean square deviation

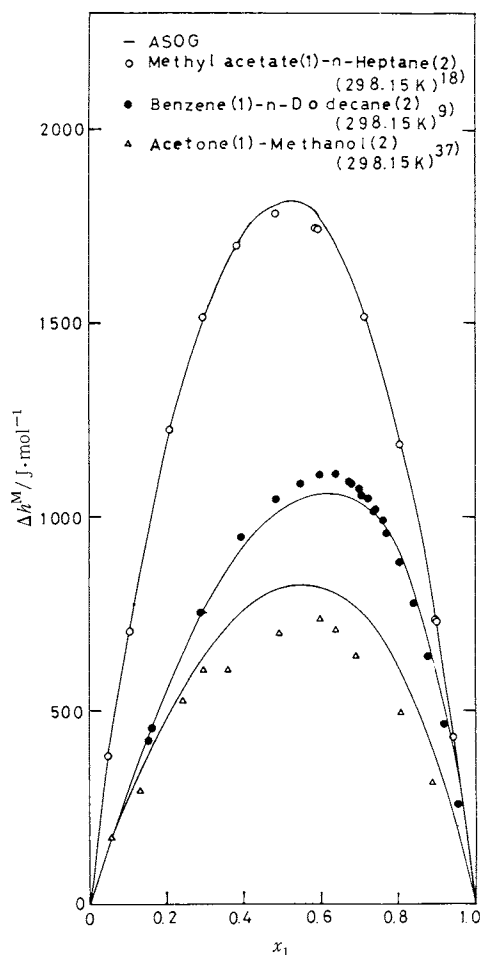


Fig. 3 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for binary systems

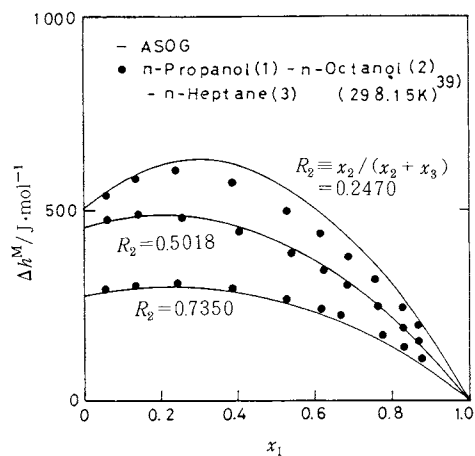


Fig. 4 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for ternary system

香族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、三塩化物からなる2成分系56系についてASOGによる混合熱の推算を行なった。推算結果をTable 3に示す。このうち、三つの2成分系酢酸メチル~n-ヘプタン(298.15K)、ベンゼン~n-ドデカン(298.15K)、アセトン~メタノール(298.15K)についての推算結果の詳細をFig. 3に示す。

次に3成分系混合熱の推算として、パラフィン、アルコールからなる21系の3成分系(298.15K)についてASOGによる推算を行なった。Table 4に、混合熱の推算値と測定値との最大偏差と、RMSDで表わした平均偏差を示す。推算結果の一例として、n-プロパノール~n-オクタノール~n-ヘプタン(298.15K)の結果をFig. 4に示す。

5. 結 言

グループ寄与法 ASOG を用いて、アルカン、芳香族炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、三塩化物からなる混合熱を推算するために、推算の基本となるグループ対パラメータを、6種のグループCH₂、ArCH、OH、CO、COO、CCl₃からなる9グループ対について、温度範囲298.15~318.15Kで決定した。決定したグループ対パラメータを用い、6種のグループからなる2成分系および3成分系混合熱をASOGで推算し、比較的良好な精度で推算できることを確認した。

Appendix. 式(1)、(2)の導出

ASOGによる多成分系の過剰自由エネルギーは、次の式(a)で与えられる。

$$g^E/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i = \sum_{i=1}^N x_i (\ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G) \quad (a)$$

ただし

$$\ln \gamma_i^{FH} = 1 - \nu_i^{FH} / \sum_{j=1}^N x_j \nu_j^{FH} + \ln (\nu_i^{FH} / \sum_{j=1}^N x_j \nu_j^{FH})$$

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k^{\text{全グループ}} \nu_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

式(a)を温度Tで、圧力および組成一定のもとで微分すると

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right\}_{P, x_i} &= \sum_{i=1}^N x_i \left\{ \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{FH}}{\partial T} \right)_{P, x_i} + \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^G}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right\} \\ &= \sum_{i=1}^N x_i \left\{ 0 + \sum_k \nu_{k,i} \left\{ \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \right)_{P, x_i} - \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \right\} \right\} \end{aligned}$$

ここにGibbs-Helmholtzの式より

$$\left\{ \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right\}_{P, x_i} = - \frac{\Delta h^M}{RT^2} \cdot \left\{ \frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} \right\}_{P, x_i} = - \frac{H_k}{RT^2}$$

Table 4 Comparison of predicted and experimental heats of mixing for ternary systems (298.15K)

	System ⁸⁹⁾			No. of data points	Deviation %	
	Component (1)	Component (2)	Component (3)		maximum	RMSD ^{a)}
	Group CH ₂ + OH					
1	Ethanol	n-Propanol	n-Heptane	33	26.3	15.6
2	"	"	n-Octane	30	28.5	15.4
3	"	"	n-Butadecane	31	48.0	24.6
4	"	n-Pentanol	n-Heptane	35	24.6	14.2
5	"	"	n-Octane	30	28.3	16.7
6	"	"	n-Butadecane	30	34.7	16.3
7	"	n-Octanol	n-Heptane	30	30.6	13.3
8	"	"	n-Octane	30	22.4	13.3
9	"	"	n-Butadecane	36	26.9	12.7
10	"	n-Decanol	n-Heptane	30	36.6	16.1
11	"	"	n-Octane	30	35.7	15.7
12	"	"	n-Butadecane	30	34.4	16.9
13	n-Propanol	n-Pentanol	n-Heptane	30	16.5	11.7
14	"	"	n-Octane	35	17.5	11.1
15	"	"	n-Butadecane	30	17.6	9.6
16	"	n-Octanol	n-Heptane	35	15.7	6.8
17	"	"	n-Octane	30	17.3	7.1
18	"	"	n-Butadecane	35	13.8	6.8
19	"	n-Decanol	n-Heptane	30	29.6	13.2
20	"	"	n-Octane	30	27.5	11.8
21	"	"	n-Butadecane	30	25.5	13.5

a) Root mean square deviation

したがって

$$\Delta h^M = \sum_{i=1}^N x_i \sum_k^{\text{全グループ}} \nu_{k,i} (H_k - H_k^{(i)}) \quad (1)$$

グループ活量係数を、次の Wilson 式であらわすと

$$\ln \Gamma_k = 1 - \sum_l \frac{X_l a_{l/k}}{\sum_m X_m a_{l/m}} - \ln \sum_l X_l a_{k/l}$$

H_k は次式で与えられる。

$$\frac{H_k}{RT^2} = \frac{\sum_l X_l b_{k/l}}{\sum_l X_l a_{k/l}} + \sum_l \left(\frac{X_l b_{l/k}}{\sum_m X_m a_{l/m}} \right) - \sum_l \left\{ \frac{X_l a_{l/k}}{(\sum_m X_m a_{l/m})^2} \sum_m X_m b_{l/m} \right\} \quad (2)$$

使用記号

a_{k/l} = グループ Wilson パラメータ

b_{k/l} = ∂a_{k/l} / ∂T

H_k = グループ過剰エンタルピー

Δh^M = 混合熱

m_{k/l}, n_{k/l} = グループ対パラメータ

R = 気体定数

T = 絶対温度

X_k = グループ分率

x_i = モル分率

Γ_k = グループ活量係数

r_i = 活量係数

[下付]

i, j = 成分 i, j

k, l, m = グループ k, l, m

[上付]

FH = 分子の大きさのちがいによる寄与

G = グループ間相互作用による寄与

(i) = 標準状態(純成分 i)

文 献

- 1) T. H. Nguyen, G. A. Ratcliff, *Can. J. Chem. Eng.* **52**, 641 (1974).
- 2) J. E. Siman, J. H. Vera, *ibid.* **57**, 355 (1979).
- 3) I. Nagata, T. Ohta, *Chem. Eng. Sci.* **33**, 177 (1978).
- 4) K. Kojima, K. Tochigi, "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha-Elsevier, Tokyo and Amsterdam (1979).
- 5) 小島和夫, 栃木勝己, 熱測定, **11**, 21 (1984).
- 6) J. A. Nelder, R. Mead, *Computer J.* **7**, 308 (1965).
- 7) K. Ridgway, P. A. Butler, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 509 (1967).
- 8) B. C.-Y. Lu, H. K. D. Jones, *Can. J. Chem. Eng.* **44**, 251 (1966).
- 9) M. D. Pena, C. Menduina, *J. Chem. Thermo-*

- dyn.* **6**, 387 (1974).
- 10) M. D. Pena, C. Menduina, *ibid.* **6**, 1097 (1974)
 - 11) R. P. Rastogi, J. Nath, J. Misra, *J. Phys. Chem.* **71**, 1277 (1967).
 - 12) K. Tamura, S. Murakami, R. Fujishiro, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 1089 (1975).
 - 13) I. Brown, W. Fock, F. Smith, *Aust. J. Chem.* **17**, 1106 (1964).
 - 14) C. G. Savini, D. R. Winterhalter, H. C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data* **10**, 168 (1965).
 - 15) S. Murakami, K. Amaya, R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 1776 (1964).
 - 16) O. Kiyohara, G. C. Benson, J. P. E. Grolier, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 315 (1977).
 - 17) J. P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard, *ibid.* **6**, 895 (1974).
 - 18) I. Nagata, M. Nagashima, M. Nakagawa, *J. Chem. Eng. Jpn.* **8**, 261 (1975).
 - 19) T. G. Bissell, G. E. Okafor, A. G. Williamson, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 393 (1971).
 - 20) L. Abelloz, *J. Chim. Phys.* **70**, 1355 (1973).
 - 21) R. P. Rastogi, J. Nath, R. R. Misra, *J. Chem. Thermodyn.* **3**, 307 (1971).
 - 22) I. Brown, W. Fock, *Aust. J. Chem.* **14**, 387 (1961).
 - 23) A. G. Williamson, R. L. Scott, *J. Phys. Chem.* **64**, 440 (1960).
 - 24) S. Murakami, R. Fujishiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 720 (1966).
 - 25) I. Nagata, T. Ohta, M. Nakagawa, *J. Chem. Eng. Jpn.* **9**, 276 (1976).
 - 26) J. P. E. Grolier, A. Viallard, *J. Chim. Phys.* **67**, 1582 (1970).
 - 27) G. W. Lundberg, *J. Chem. Eng. Data* **9**, 193 (1964).
 - 28) H. K. D. Jones, D. P. L. Poon, R. F. Lama, B. C.-Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.* **45**, 22 (1967).
 - 29) H. K. D. Jones, B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Eng. Data* **11**, 488 (1966).
 - 30) H. C. Van Ness, C. A. Soczek, N. K. Kochar, *ibid.* **12**, 346 (1967).
 - 31) J. D. B. Featherstone, N. A. Dickinson, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 75 (1977).
 - 32) F. Vesely, J. Pick, *Collection Czech. Chem. Commun.* **34**, 1854 (1969).
 - 33) F. Vesely, V. Hynek, V. Svoboda, R. Holub, *ibid.* **39**, 355 (1974).
 - 34) H. C. Van Ness, C. A. Soczek, G. L. Peloquin, R. L. Machado, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 217 (1967).
 - 35) I. Brown, W. Fock, F. Smith, *Aust. J. Chem.* **9**, 364 (1956).
 - 36) K.-Y. Hsu, H. L. Clever, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 268 (1975).
 - 37) A. N. Campbell, E. M. Kartzmark, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 163 (1973).
 - 38) G. L. Nicolaidis, C. A. Eckert, *J. Chem. Eng. Data* **23**, 152 (1978).
 - 39) R. S. Ramalho, M. Ruel, *Can. J. Chem. Eng.* **46**, 467 (1968).