

А. ААРНА, Я. АРРО, Л. МЭЛДЕР, Х. ТАМВЕЛИУС

РАЗДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ НА СОСТАВЛЯЮЩИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ САМОАССОЦИИРУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ ПО ДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

Теория регулярных растворов в своей классической форме применима только для описания равновесия между неполярными компонентами. Тем не менее в последнее время появился ряд работ (например [1-8]), в которых эта теория в модифицированном виде распространена также на системы, где значительную долю общей энергии взаимодействия составляют вклады ориентационного взаимодействия и Н-связи. В этом случае используют дополнительные показатели (например дипольный момент, индекс Н-связи), учитывающие эти эффекты [1, 5, 6], или из общей энергии взаимодействия молекул разделяют составляющие, обусловленные Н-связью и ориентацией диполей [2-4, 7, 8]. В настоящей работе сделана попытка использовать аналогичный подход для предсказания и корреляции свойств растворов самоассоциирующихся веществ в различных неполярных растворителях по данным распределения между двумя жидкими фазами.

Распределение самоассоциирующихся веществ между фазами неполярных растворителей и воды

Согласно развитой в [7] концепции, энергию взаимодействия молекул в чистой жидкости можно рассматривать как сумму трех составляющих — энергии дисперсионного (E_d) и полярного (E_p) взаимодействия и энергии Н-связи (E_h)

$$E = E_d + E_p + E_h. \quad (1)$$

Суммарный параметр растворимости (δ) определяется:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad (2)$$

где $\delta = [(\Delta H_{\text{исп}} - RT)/V]^{0.5}$, $\delta_d = (E_d/V)^{0.5}$, $\delta_p = (E_p/V)^{0.5}$, $\delta_h = (E_h/V)^{0.5}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ — энтальпия испарения, V — мольный объем.

Для парциальной мольной энергии дисперсионного взаимодействия самоассоциирующегося вещества A с неполярным растворителем S можно написать

$$\Delta E_{dA} = V_A (\delta_{dA} - \delta_{dS})^2, \quad (3)$$

где индексы A и S относятся соответственно к растворенному веществу A и растворителю S .

В растворах полярных веществ энергия полярного (диполь-дипольного) взаимодействия зависит как от момента постоянных (μ), так и индуцированных диполей ($\mu^{\text{инд}}$), которые частично взаимно компенсируют друг друга. Поскольку $\mu^{\text{инд}}$ пропорционален μ , то, согласно [9], общая энергия полярного взаимодействия пропорциональна μ^2 и для растворов A в S с $\delta_{pS}=0$ можно написать

$$\Delta E_{pA} = V_A (C_A \mu_A - C_S \mu_S^{\text{инд}})^2 = \psi V_A C_A^2 \mu_A^2 = \psi V_A \delta_{pA}^2, \quad (4)$$

где $C = f(\epsilon, n, V)$, $\psi = \left(1 - \frac{C_S \mu_S^{\text{инд}}}{C_A \mu_A}\right)^2$, ϵ — диэлектрическая проницаемость, n — показатель преломления, ψ — коэффициент, учитывающий поляризуемость растворителя за счет постоянных диполей вещества A . Для соединений одного гомологического ряда (с одинаковой поляризуемостью) ψ должен быть постоянен, что действительно подтверждается результатами работ [2, 3, 10, 11].

Если растворитель не склонен образовывать с A Н-связи и не самоассоциирован ($\delta_{hS}=0$), то парциальная мольная энергия Н-связи выражается

$$\Delta E_{hA} = V_A \delta_{hA}^2. \quad (5)$$

Учитывая изменение парциальной мольной энтропии $\Delta S_A^{\text{см}}$ при смешении компонентов с различными мольными объемами, общую парциальную мольную энергию смешения вещества A с растворителем S можно написать в виде

$$\Delta E_A^{\text{см}} = RT \left[\ln \frac{V_A}{V_S} + \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right) \right] + V_A [(\delta_{dA} - \delta_{dS})^2 + \psi \delta_{pA}^2 + \delta_{hA}^2]. \quad (6)$$

Обозначим $\gamma_{A(S)}$ и $\gamma_{A(B)}$ — коэффициенты активности вещества A соответственно в фазах S и воды при бесконечном разбавлении, K_A — коэффициент распределения A между фазами S и воды ($K_A \equiv x_{A(S)}/x_{A(B)}$ при $x_{A(S)} \rightarrow 0$), x — мольная доля. Тогда получим

$$\ln \gamma_{A(S)} = \ln \frac{V_A}{V_S} + \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right) + \frac{V_A}{RT} [(\delta_{dA} - \delta_{dS})^2 + \psi \delta_{pA}^2 + \delta_{hA}^2]. \quad (7)$$

Учитывая, что

$$\ln \gamma_{A(S)} = \ln \gamma_{A(B)} - \ln K_A,$$

уравнение (7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \frac{RT}{V_A} \left[\ln K_A + \ln \frac{V_A}{V_S} + \left(1 - \frac{V_A}{V_S}\right) \right] + \delta_{dS}^2 = \\ & = \frac{RT}{V_A} \ln \gamma_{A(B)} - \delta_{dA}^2 - \psi \delta_{pA}^2 - \delta_{hA}^2 + 2\delta_{dA}\delta_{dS}. \end{aligned} \quad (8)$$

Обозначив

$$\frac{RT}{V_A} \left[\ln K_A + \ln \frac{V_A}{V_S} + \left(1 - \frac{V_A}{V_S} \right) \right] + \delta_{dS}^2 = Y,$$

$$\frac{RT}{V_A} \ln \gamma_{A(B)} - \delta_{dA}^2 - \psi \delta_{pA}^2 - \delta_{hA}^2 = B_0 \text{ и } 2\delta_{dA} = B_1, \text{ получим}$$

$$Y = B_0 + B_1 \delta_{dS}, \quad (9)$$

т. е. для данного распределяющегося вещества зависимость Y от δ_{dS} должна описываться параллельными прямыми с угловым коэффициентом $2\delta_{dA}$. Расстояние между прямыми (ΔY), соответствующими растворителям насыщенного и ароматического рядов (с $\psi_{ал}$ и $\psi_{ар}$), равно

$$\Delta Y = Y_{ал} - Y_{ар} = (\psi_{ал} - \psi_{ар}) \delta_{pA}^2. \quad (10)$$

Экспериментальная часть и обработка результатов

Коэффициенты распределения полярных веществ при бесконечном разбавлении между растворителями (алканы, циклогексан, CCl_4 , ароматические углеводороды — всего 18 растворителей) и водой при $20^\circ C$ определялись по методике, описанной нами ранее в [12]. Кроме оригинальных данных самих авторов использовались также данные из [13–16].

Мольные объемы твердых при температуре опыта веществ были рассчитаны по известным методам, исходя из результатов их сравнения, опубликованных нами в [17].

Коэффициенты активности распределяющихся веществ в воде при бесконечном разбавлении, использованные для расчета коэффициентов ψ' , определяли путем температурной экстраполяции данных в [18, 19] или рассчитывали по [18] из взаимной растворимости жидкость—жидкость и равновесия твердое тело—жидкость.

Имеющиеся данные литературы о теплотах испарения ($\Delta H^{исп}$), рассмотренных в работе веществ, получены разными авторами и по различным методам. Как правило, они плохо согласуются между собой. С целью уменьшения ошибок, вызванных многообразием методов, суммарный параметр растворимости полярных веществ (δ_A) был рассчитан из теплот испарения, найденных по данным [20–22] из температурной зависимости давления паров. Более детально расчет теплот испарения будет описан в специальной статье.

Дисперсионную составляющую параметра растворимости полярных веществ (δ_{dA}) определяли двумя независимыми методами — из экспериментальных данных распределения между фазами растворителя и вод (I) и расчетным путем (II). По первому методу δ_{dA} рассчитывали из углового коэффициента (B_1) прямых, описываемых зависимость Y от δ_{dS} для данного вещества (уравнение (9)), используя в качестве критерия минимизации остаточную дисперсию функции Y для двух параллельных прямых (одна для алканов, циклогексана и CCl_4 , другая для ароматических углеводородов; рис. 1). Для растворителей брали $\delta_{dS} \equiv \delta_S$. По второму методу для алкилпроизводных фенола и анилина и для двухатомных фенолов δ_{dA} рассчитывалась по углеводородному гомоморфу [23–25], для галогенпроизводных фенола и анилина и всех остальных соединений, для которых концепция гомоморфа неприменима, — по

полуэмпирическому уравнению, выведенному в [4] и связывающему δ_{dA} с показателем преломления (n_D):

$$\delta_{dA} = -2,24 + 53x - 58x^2 + 22x^3, \quad (11)$$

где $x = (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)$.

Полученные результаты (табл. 1) показали, что экспериментальные и расчетные значения δ_{dA} хорошо согласуются между собой (средняя погрешность 6,53%). Таким образом, для определения дисперсионной составляющей параметра растворимости наряду с чисто расчетными методами могут использоваться также экспериментальные данные о распределении между фазами.

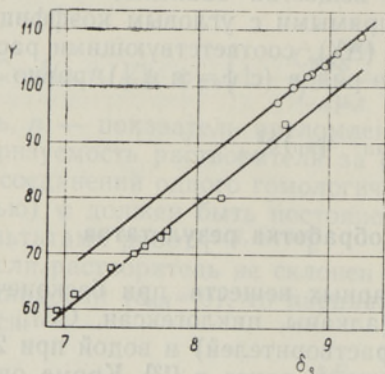


Рис. 1. Зависимость Y от δ_s при распределении 4-этилфенола (экспериментальные данные из [16]).

□ — алканы, циклогексан и CCl_4 ;
○ — ароматические углеводороды.

Сопоставление значений ΔY , полученных по уравнению (10), с $\delta_A^2 - \delta_{dA}^2 \equiv \delta_{pA}^2 + \delta_{hA}^2$ показывает, что между этими величинами существует почти строго пропорциональная зависимость с коэффициентом пропорциональности, равным 0,203 (стандартное отклонение для 38 точек 0,013) (рис. 2). Это означает, что для самоассоциирующихся веществ δ_{pA}^2 и δ_{hA}^2

в первом приближении можно также считать пропорциональными.

Обозначив $\delta_{hA}^2 / \delta_{pA}^2 = C$, $(\psi + C)/(1 + C) = \psi'$ и $\delta_{pA}^2 + \delta_{hA}^2 = \tau_A^2$, уравнение (10) можно записать

$$\Delta Y = (\psi'_{\text{ал}} - \psi'_{\text{ар}}) \tau_A^2. \quad (12)$$

Так как для ряда распределяющихся соединений известны коэффициенты активности в воде ($\gamma_{A(\text{в})}$), полученные независимым способом, то из данных о распределении определяли значения ψ' для использованных растворителей. Для этого уравнение (8) преобразовали в форму

$$Y + \frac{RT}{V_A} \ln \gamma_{A(\text{в})} + \delta_{dS}^2 - (\delta_{dA} - \delta_{dS})^2 = \psi' \tau_A^2, \quad (13)$$

откуда ψ' для данного растворителя определяли как среднее арифметическое нескольких значений, полученных с различными A (табл. 2).

Полученные данные показывают, что для растворителей одного гомологического ряда значение ψ' действительно практически постоянно: взвешенное среднее для алифатических углеводородов, циклогексана и CCl_4 (214 точек) $\psi'_{\text{ал}} = 0,402 \pm 0,085$, для ароматических углеводородов (159 точек) — $\psi'_{\text{ар}} = 0,196 \pm 0,057$.

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных (с использованием приведенных выше величин δ_{dA} , τ_A и ψ') значений $\lg \gamma_{A(\text{в})}$ показы-

Таблица 1

Теплоты испарения при температуре кипения, молярные объемы и параметры растворимости при 20 °С для изученных соединений

Соединение	$\Delta H_{\text{исп}}$, кал/моль	V_A , см ³ /моль	δ_A , (кал/см ³) ^{0,5}	δ_{dA} , (кал/см ³) ^{0,5}	
				по I методу	по II методу
1. Фенол *	11410	87,7	12,32	9,86	10,13
2. о-Крезол *	11150	103,5	11,27	8,78	9,93
3. м-Крезол *	11370	104,6	11,41	9,99	9,88
4. п-Крезол *	11810	104,5	11,64	9,22	9,77
5. 2-Этилфенол	11350	118,8	10,75	8,66	9,64
6. 4-Этилфенол	12420	117,2	11,40	9,12	9,67
7. 2,3-Ксиленол	11750	117,2	11,03	9,62	9,81
8. 2,4-Ксиленол	11570	118,4	10,89	8,87	9,67
9. 2,5-Ксиленол	12000	120,1	10,95	9,44	9,65
10. 2,6-Ксиленол	11250	116,7	10,85	8,63	9,79
11. 3,4-Ксиленол	12950	118,2	11,60	9,20	9,74
12. 3,5-Ксиленол *	12370	119,6	11,26	9,12	9,72
13. 2-Пропилфенол	12240	136,3	10,55	8,64	9,30
14. 4-Пропилфенол	12780	136,7	10,81	8,96	9,30
15. 4-Бутилфенол	13060	153,6	10,42	9,08	9,17
16. Тимол *	11610	153,5	9,83	9,08	8,93
17. 2-Фторфенол	10070	92,3	11,18	9,29	9,05
18. 2-Хлорфенол *	9320	101,7	10,31	8,75	9,57
19. 3-Хлорфенол *	10640	100,6	11,24	9,73	9,65
20. 4-Хлорфенол *	11450	99,1	11,80	9,85	9,67
21. Гваякол	11790	110,0	11,40	9,59	9,35
22. 2-Нитрофенол *	11200	106,0	11,40	8,98	—
23. 1-Нафтол *	12500	120,0	11,48	9,64	10,60
24. 2-Нафтол *	12490	126,1	11,37	9,49	10,38
25. Пирокатехин	12390	90,2	13,01	11,32	10,80
26. Резорцин	15670	87,4	15,03	12,56	11,00
27. Гидрохинон	14880	89,0	14,53	12,66	10,80
28. Анилин *	10660	91,1	11,66	10,81	9,95
29. 2-Толуидин *	10860	107,3	11,01	9,93	9,75
30. 3-Толуидин	10980	108,3	10,98	9,97	9,71
31. 4-Толуидин *	11050	108,7	11,06	9,72	9,50
32. 2-Хлоранилин *	10880	105,2	11,11	9,50	9,88
33. 3-Хлоранилин	11650	104,9	11,58	10,84	9,93
34. 4-Хлоранилин *	11540	105,9	11,48	10,16	—
35. 2-Анизидин *	11760	112,8	11,31	11,40	9,74
36. 4-Анизидин	11450	111,9	11,27	11,03	9,79
37. 2-Нитроанилин *	13100	106,0	12,57	10,28	—
38. 3-Нитроанилин *	14210	106,5	13,13	11,08	—
39. 4-Нитроанилин *	15660	106,0	13,90	11,00	—
40. 1-Нафтиламин	12910	126,6	11,41	9,89	10,76
41. 2-Нафтиламин	12970	127,0	11,42	9,89	10,82
42. Фурфурол *	10110	82,8	11,84	10,65	9,13
43. Салициловый альдегид	10220	104,6	10,80	9,58	9,72

* Использовались для расчета ψ' .

ваит вполне удовлетворительное согласие (рис. 3). По мнению авторов, это дает право использовать изложенный подход также для предсказания коэффициентов активности других самоассоциирующихся веществ в неполярных растворителях, определив сначала из данных о распределении между фазами или расчетным путем δ_{dA} и τ_A , после чего (используя значения $\psi'_{ал}$ и $\psi'_{ар}$) легко определить $\gamma_{A(S)}$ или $\gamma_{A(B)}$. Если известны

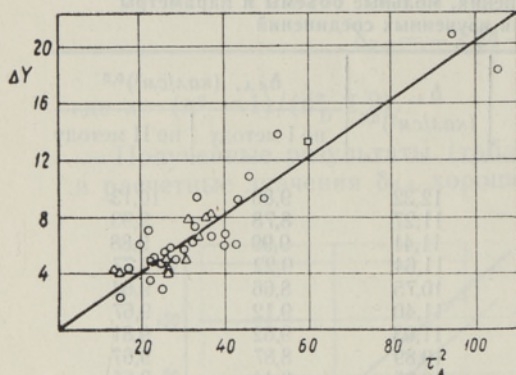


Рис. 2. Зависимость ΔY от τ_A^2 для изученных распределяемых веществ.

○ — фенолы, △ — ароматические амины, □ — прочие соединения.

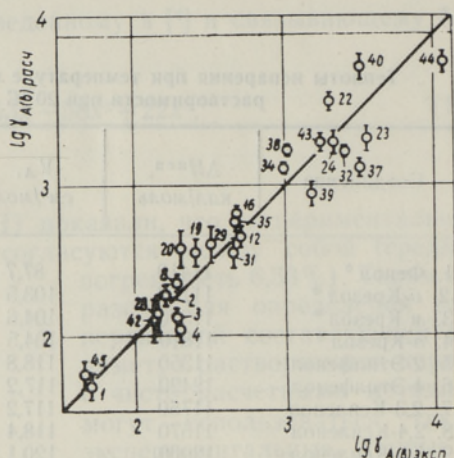


Рис. 3. Корреляция расчетных и экспериментальных $\lg \gamma_{A(в)}$.

Обозначения соединений по табл. 1.

44 — метилсалицилат, 45 — ацетилацетон.

$\gamma_{A(в)}$ или $\gamma_{A(с)}$, аналогичным способом можно найти суммарный параметр растворимости (или $\Delta H^{исп}$) для веществ, в случае которых другие методы неприменимы.

Таблица 2

Мольные объемы, параметры растворимости и коэффициенты ψ' для растворителей при 20 °С

Растворитель	V_s , см ³ /моль	δ_s , (кал/см ³) ^{0,5}	ψ'		
			Число точек	Среднее	S_{ψ}^*
Пентан	115,6	7,07	13	0,336	0,064
Гексан	130,7	7,34	24	0,398	0,078
Гептан	146,6	7,53	33	0,409	0,060
Октан	162,6	7,60	24	0,417	0,067
Изооктан	165,1	6,95	13	0,343	0,074
Нонан	178,7	7,71	13	0,376	0,053
Декан	194,9	7,79	19	0,412	0,079
Гексадекан	292,8	8,01	9	0,451	0,084
Циклогексан	108,1	8,18	33	0,492	0,072
Четыреххлористый углерод	96,5	8,66	33	0,336	0,080
Бензол	88,9	9,23	36	0,203	0,060
Толуол	106,3	8,96	26	0,192	0,053
о-Ксилол	120,6	9,05	21	0,201	0,060
м-Ксилол	122,8	8,82	22	0,185	0,061
п-Ксилол	123,3	8,71	21	0,191	0,055
Этилбензол	122,4	8,86	16	0,191	0,051
Изопропилбензол	139,5	8,70	11	0,221	0,063
Бутилбензол	156,0	8,59	6	0,207	0,065

* Стандартное отклонение.

Выводы

1. Предложен способ разделения параметра растворимости полярных веществ на дисперсионную и полярную составляющие исходя из данных о распределении между фазами неполярных растворителей и воды.

2. Разбавленные растворы самоассоциирующихся веществ в неполярных растворителях хорошо поддаются описанию с помощью модифицированной теории регулярных растворов, что дает возможность определить абсолютные коэффициенты активности растворенных соединений.

3. Доказано, что распределение производных фенола и анилина хорошо описывается предложенным методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martire D. E., Anal. Chem., **33**, 1143 (1961).
2. Weimer R. F., Prausnitz J. M., Hydrot. Process., **44**, 237 (1965).
3. Helpinstill J. G., Winkle M., Ind. Engng Chem. Proc. Des. Develop., **7**, 213 (1968).
4. Keller R. A., Karger B. L., Snyder L. R., Gas Chromatogr., Proc. Int. Symp. (Europe) 1970 (Pub. 1971), **8**, 125.
5. Crowley J. D., Teague G. S., Lowe J. W., Farbe und Lack, **73**, 120 (1967).
6. Cosaert E., Chim. Peintures, **34**, 169 (1971).
7. Hansen C., Skaarup K., Dansk kemi, **48**, 81 (1967).
8. Bagley E. B., Nelson T. P., Scigliano J. M., J. Paint Technol., **43** (555), 35 (1971).
9. Böttcher G. S., Theory of Electric Polarisation, Amsterdam, 1952.
10. Monfort J. P., Vidal J., Renon H., J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., **67**, 748 (1970).
11. Alessi P., Kikic I., Tlustos G., Chimica e Industria, **53**, 1148 (1971).
12. Мэлдер Л., Тамвелиус Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **21**, 204 (1972).
13. Kemula W., Buchowski H., Pawlowski W., Roczniki Chem., **42**, 1951 (1968).
14. Коренман И. М., Экстракция органических веществ, Горький, 1970.
15. Leo A., Hansch C., Elkins D., Chem. Rev., **71**, 525 (1971).
16. Коренман Я. И., Экстракция фенолов, Горький, 1973.
17. Аарна А. Я., Арпо Я. В., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 356,3 (1974).
18. Tsouropoulos C., Prausnitz J. M., Ind. Engng Chem. Fundam., **10**, 593 (1971).
19. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В., Равновесие между жидкостью и паром, М., 1966.
20. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Verlag von J. Springer, Berlin.
21. Stull D. R., Ind. Engng Chem., **39**, 517 (1947).
22. Pardee W. A., Weinrich W., Ind. Engng Chem., **36**, 595 (1944).
23. Bondi A., Simkin D. J., J. Chem. Phys., **25**, 1073 (1956).
24. Bondi A., Simkin D. J., AIChE Journal, **3**, 473 (1957).
25. Blanks R. F., Prausnitz J. M., Ind. Engng Chem. Fundam., **3**, 1 (1964).

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
14/XII 1973

A. AARNA, J. ARRO, L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

AUTOASSOTSIEERUVATE AINETE LAHUSTUVUSPARAMETRI KOMPONENTIDE JA AKTIIVSUSTEGURI MÄÄRAMINE FAASIDEVAHELISE JAOTUMISE ANDMETEL

Esitatakse meetod autoassotsieeruvate ainete lahustuvusparameetri jaotamiseks dispersiooni- ja polaarsest jõududest tingitud komponentideks, kasutades faasidevahelise tasakaalu andmeid. Seda rakendades saab arvutada jaotuvate ainete aktiivsustegureid tasakaalulistes faasides. Käsitlusviisi õigsust demonstreeritakse fenooli ja aniilini derivaatide näitel.

A. AARNA, J. ARRO, L. MÖLDER, H. TAMVELIUS

DIVIDING THE SOLUBILITY PARAMETER INTO COMPONENTS AND DETERMINING THE ACTIVITY COEFFICIENTS FOR SELF-ASSOCIATED SUBSTANCES FROM THE LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM

The possibility of calculating the infinite dilution activity coefficients for self-associated compounds in nonpolar solvents and water has been shown. In this connection a method has been proposed for dividing the solubility parameter of a polar substance into contributions from dispersion and polar interactions on the ground of partition data between water and nonpolar solvents. This treatment has been verified in the case of phenols and aromatic amines.

1. Marlier, D. E. *Anal. Chem.*, **33**, 143 (1961).
2. Marlier, D. E., and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 207 (1961).
3. Helgeson, H. C., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
4. K. A. Kiselev, *Chem. Rev.*, **41**, 1 (1961).
5. K. A. Kiselev, *Chem. Rev.*, **41**, 1 (1961).
6. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
7. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
8. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
9. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
10. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
11. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
12. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
13. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
14. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
15. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
16. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
17. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
18. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
19. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
20. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
21. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
22. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
23. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
24. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).
25. Kiselev, K. A., and W. L. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **67**, 218 (1963).