

아세톤-물系の 과잉열역학적 성질에 關하여

林 鎭 男 · 金 基 昌

漢陽大學校 化學工學科 · 蔚山工科大学 工業化學科

(접수 1976. 11. 29)

Excess Thermodynamic Properties for the Acetone-Water System

Jin Nam Rhim and Ki Chang Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering

Hanyang University, Seoul 133, Korea

and

Department of Industrial Chemistry,

Ull San Institute of Technology 690, Korea

(Received November 29, 1976)

要 旨

아세톤-물계에 대하여 15, 25, 35 및 45°C에서 물분율에 따른 혼합열을 측정하였다. 측정된 혼합열 데이터로부터 NRTL 式을 사용하여 아세톤-물 분자간의 interaction energy 을 계산하였고 interaction energy 가 혼합열에 미치는 영향을 검토하였다. 한편 혼합열 실험치로부터 ΔG^E 와 ΔS^E 을 계산하였으며 계산된 ΔG^E 로부터 등온기액평형치를 얻었다. 이를 문헌치와 비교한 결과 좋은 일치를 얻었다.

Abstract

Heats of mixing were measured for the acetone-water system at 15, 25, 35 and 45°C, respectively. Interaction energies between the water and acetone molecules were calculated by the NRTL equation, and the effects of the interaction energy on heats of mixing were discussed. The excess Gibbs free energy and the excess entropy were calculated from the experimental data for the heat of mixing and isothermal vapor-liquid equilibria were predicted from the calculated values of excess Gibbs free energy. The results turned out to be in good agreement with literature values.

1. 緒 論

二成分 以上の 液體를 混合하였을 때 同伴되

는 excess thermodynamic property 는 분자간의 상호작용에 의해 기인되는 혼합용액의 非理想性에 따라 달라지게 되며 특히 이들중 혼합열은 다른 열역학적 함수들 보다도 혼합용액의 非理

想性에 의해 받는 영향이 크다. 혼합熱은 주로 분자간의 interaction energy와 분자크기의 차이에 따라 달라지게 되므로 이에 대한 이론적 해석은 분자열역학적 입장에서 혼합용액 구성분자 간의 상호작용을 좀더 近似하게 규명할 수 있게 된다.

混合熱에 대한 이론적 해석에는 일반적으로 group solution model^{1,2)}과 association model^{3,4)}을 사용하고 있으나 本 研究에서는 acetone-water 계에 대하여 混合熱을 측정하고 이들로부터 氣·液평형에서 널리 사용되고 있는 NRTL 式⁵⁾을 이용하여 acetone과 물 분자간의 interaction energy를 계산하였고 이로부터 분자간 interaction energy와 混合熱과의 관계를 고찰하였다. 또한 acetone-water 계의 混合熱 data로부터 excess thermodynamic property를 계산하였으며 아울러 이상의 계산 결과로부터 등은 기액평형치를 얻고자 했다.

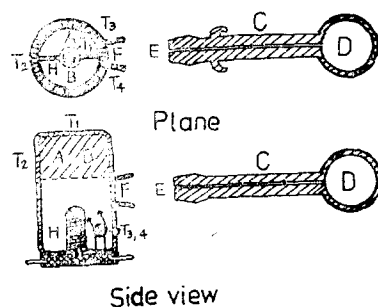
2. 實驗裝置 및 方法

2-1. 實驗裝置

混合熱을 측정하는 微量熱量計에서는 mixing cell 內의 氣相을 완전히 제거시키는 문제와 混合시 동반되는 부피변화를 고려하여 一定壓力하에서 混合과정이 이루어 지도록 하는 點등 장치상의 중요한 난점이 있다.^{6,7)}

本 實驗에서는 위의 두 문제점을 비교적 잘 해결했다고 생각되는 Larkin-McGlashan 熱量計⁷⁾을 제작하여 아세톤-물系の 混合熱을 측정하였다. mixing cell은 초자제로써 직경 2.5cm, 높이 6cm인 원통형이었고 하단부에는 유리관을 씌운 가열용 코일(18.7 Ω)을 부착 시켰다. 또한 온도측정을 위하여는 mixing cell 외벽에 thermistor(250 Ω) 4개를 병렬로 연결하여 wheatstone bridge(Yokogawa 제)와 연결하였으며 이를 다시

記錄計(Shimadzu 제, 1.05mV)와 연결하여 溫度變化를 측정하였다. 한편 가열용 코일의 전원으로는 直流電源(Electro laboratory Co. 제)을 사용하였다.



T_1, T_2, T_3, T_4 : Thermistor
C: Capillary tube
E, F: Joint
H: Heating Coil
A, B: Cell
D: Mercury reservoir

Fig. 1. Mixing cell.

2-2. 實驗方法

실험방법은 우선 mixing cell 內에 정제된 수은을 채우고 약 1cm³ 이내의 試料를秤量하여 注射器로 mixing cell의 A, B에 각각 注入한 다음 mixing cell을 진공 jacket에 장치하고 항온조($\pm 0.05^\circ\text{C}$)에서 4~5시간 동안 방치한다. mixing cell 內의 試料와 항온조간에 熱평형이 이루어진 것을 확인한 후 진공 jacket을 180°~270° 회전시켜 試料가 完全 混合되도록 하며 이때의 溫度變化를 읽는다.

2-3. 試料

실험에 사용한 試料인 acetone과 물은 재중류하여 완전 脫氣시켰으며 이들의 물성치는 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of experimental materials.

Material	Source	Density		Refractive Index	
		Measured	Literature ¹⁴⁾	Measured	Literature ¹⁴⁾
Water	—	$d^{25}=0.9974$	0.9970	$n_d^{25}=1.3328$	1.3330
Acetone	Merck Regent Grade	$d^{25}=0.7840$	0.7848	$n_d^{25}=1.3565$	1.3561

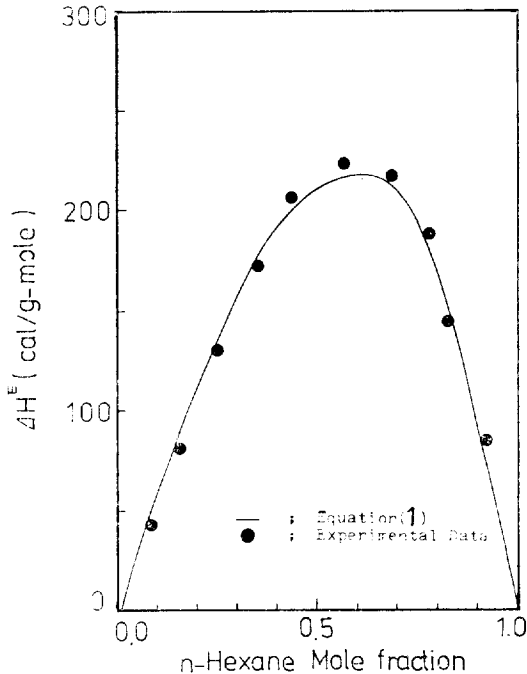


Fig. 2. Heats of mixing for the n-hexane-cyclohexane system at 25°C.

2-4. 熱量計의 檢定

本 實驗에서 사용한 熱量計의 精確성을 검토

기 위하여 일반적으로 微量熱量計 檢定에 사용 되는 n-hexane(1)-cyclohexane(2) 系의 實驗式⁸⁾

$$\Delta H^E/x_1x_2 = 866.1 - 294.4(1-2x_1) + 97.0(1-2x_1)^2 + 31.8(1-2x_1)^3 \quad (\text{Joule/g-mole})$$

(1)

을 사용하였다. 本 熱量計을 사용하여 얻어진 實驗値를 위의 式과 비교하여 보았다. (Fig. 2 참조) 이 비교에서 보면 약 $\pm 6\%$ 미만의 오차를 나타내는 좋은 결과를 얻었다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 實驗結果

아세톤-물혼합용액의 組成을 變化 시키면서 15, 25, 35 및 45°C 에서 混合熱을 측정하였으며 그 결과는 Table 2(Fig. 3)와 같다. 한편 實驗에서 얻어진 데이터는 一定溫度하에서 다음과 같은 多項式으로

$$\Delta H^E/x_1x_2 = a + bx_1 + cx_1^2 + dx_1^3 \quad (2)$$

나타내었으며 이때 결정된 상수 a , b , c 및 d 는 Table 3과 같다.

Table 2. Heats of Mixing for the acetone-water system (Joule/g-mole).

X_1 (Acetone mole fraction)	15°C	25°C	35°C	45°C
0.0807	-649.3	-537.1	-399.9	-330.3
0.1421	-804.5	-681.2	-521.9	-430.5
0.2194	-791.3	-684.1	-515.3	-419.8
0.3068	-683.1	-544.3	-417.2	-302.1
0.4643	-354.7	-228.1	-127.8	-23.6
0.5275	-218.1	-118.2	24.3	98.3
0.6945	126.5	193.1	251.9	337.6
0.7608	189.0	250.8	310.1	390.9
0.8178	199.7	263.3	331.3	402.6
0.9226	130.8	201.0	248.3	280.4

Fig. 3에서 보면 아세톤의 물분율이 증가함에 따라 發熱과정에서 吸熱과정으로 변화함을 알 수 있다. 또한 아세톤의 물분율이 15°C 때는 0.62, 25°C 때는 0.58, 35°C 때는 0.52, 45°C 때는 0.49 근처에서 混合熱이 零으로 나타난다. 아세톤과 물분자의 混合용액상태는 상당히 복잡하

하여 순전한 regular solution 도 아니고 또한 순전한 athermal solution 도 아니다. Table 4에서 볼 수 있는 분자상호간의 interaction energy의 大小關係를 감안하여 다음과 같은 會合 model을 생각할 수 있다.

Table 3. Constants of the Eq. (2).

Temperature	a	b	c	d
15°C	-1132.5	38075.4	-44725.6	20679.4
25°C	-9632.6	33663.3	-41872.3	21731.5
35°C	-7263.5	25312.1	-31292.4	17822.1
45°C	-6057.9	21408.7	-25478.5	15166.9

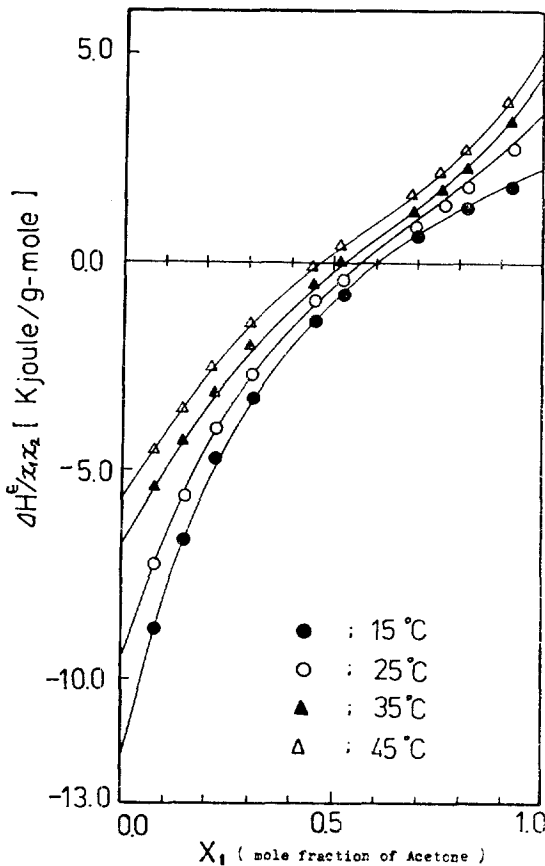
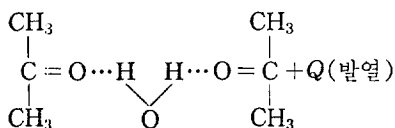
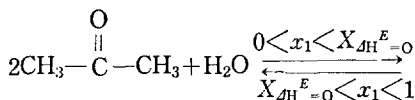


Fig. 3. Heats of mixing for the acetone-water system at 15, 25, 35 and 45°C.



물의 물분율이 작은 영역 ($X_{\text{DH}}^E=0 < x_1 < 1$)에서

는 물분자 자체의 수소에너지가 아세톤-물분자간의 수소에너지보다 크므로 아세톤-물분자간의 수소가 파괴되는 경향이 우세하여 흡열현상을 나타내게 된다. 물의 물분율이 증가되어 $X_{\text{DH}}^E=0$ 점에 도달되면 아세톤-물분자간의 수소에너지가 물분자 자체의 수소에너지와 서로 비슷하게 되어 아세톤분자와 물분자는 random 혼합한다고 생각되며 따라서 이 물분율점에서는 혼합열이 0으로 나타난다고 볼 수 있다.

물의 물분율이 더 증가 되면 ($0 < x_1 < X_{\text{DH}}^E=0$) 아세톤-물분자간의 수소에너지가 물분자 자체의 수소에너지 보다 크게 되어 위의 그림과 같은 아세톤-물분자간의 수소가 지배적이 되므로 발열현상을 나타낸다고 생각된다. 한편 온도가 상승하면 질량이 작은 물분자의 열운동이 아세톤보다 훨씬 심하여 물분자의 interaction energy가 상대적으로 약해짐으로써 아세톤의 물분율이 적은 범위에서도 용이하게 아세톤 분자가 물분자 사이에 끼어 들어 수소가 이루어진다고 생각된다. 따라서 위의 사실로 인하여 온도가 상승됨에 따라 $X_{\text{DH}}^E=0$ 점이 감소하는 경향을 나타내는 것으로 해석된다.

3-2. 分子間 interaction energy

아세톤과 물 분자간의 interaction energy를 구하기 위하여 불용성이나 수소현상을 나타내는 계에 대하여 좋은 결과를 주는 NRTL식⁵⁾을 사용하였다. 즉

$$\Delta G^E/RT = x_1x_2 \left(\frac{Z_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \frac{Z_{12}G_{12}}{x_2+x_1G_{12}} \right) \quad (3)$$

$$Z_{21} = (a_{12} - a_{11})/RT, \quad Z_{12} = (a_{12} - a_{22})/RT \quad (4)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}Z_{21}), \quad G_{12} = \exp(-\alpha_{12}Z_{12}) \quad (5)$$

Table 4. Interaction energy for the acetone-water system.

Temperature	Interaction energy (cal/g-mole)		Non-Randomness factor	Constants
	$a_{12}-a_{11}$	$a_{12}-a_{22}$		
15°C	-1042	2157	0.24	α_1 (cal/g-mole) = -9149.1
25°C	-854	1864	0.29	β_1 (cal/g-mole°K) = 28.0
35°C	-521	1635	0.32	α_2 (cal/g-mole) = 10046.2
45°C	-219	1320	0.34	β_2 (cal/g-mole °K) = -27.4

에서 interaction energy parameter 를 溫度의 함수로 다음과 같이 가정하면

$$a_{12}-a_{11}=\alpha_1+\beta_1T \quad (6-a)$$

$$a_{12}-a_{22}=\alpha_2+\beta_2T \quad (6-b)$$

아래와 같은 열역학적 관계에서

$$\Delta H^E = -RT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^E}{RT} \right) \right] \quad (7)$$

混合熱은 다음과 같이 表示된다.

$$\begin{aligned} \Delta H^E = x_1 x_2 & \left[\frac{\alpha_1 G_{21} (1 - Z_{21} \alpha_{12})}{x_1 + x_2 G_{21}} \right. \\ & + \frac{\alpha_2 G_{12} (1 - Z_{12} \alpha_{21})}{x_2 + x_1 G_{12}} \\ & \left. + \alpha_{12} \left(\frac{x_2 G_{21}^2 Z_{21} \alpha_1}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_1 G_{12}^2 Z_{12} \alpha_2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

윗 式에서 目的함수를

$$\sigma = \sum_i^N (\Delta H_{\text{exp}}^E - \Delta H_{\text{cal}}^E)_i^2 \quad (9)$$

와 같이 設定하고 非線形 리그레손(regression) 法⁹⁾에 의하여 상수 $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2$ 및 β_2 을 계산하였고 이로부터 $a_{12}-a_{11}$ 와 $a_{12}-a_{22}$ 을 계산하였다. 계산된 결과는 Table 4 와 같다.

Table 4 에서 보면 분자간의 interaction energy 순서가 $|a_{22}| > |a_{12}| > |a_{11}|$ 이 됨을 알 수 있으며 溫度가 상승함에 따라 $|a_{12}|$ 의 감소율이 $|a_{11}|$ 의 감소율보다는 크고, $|a_{22}|$ 의 감소율 보다는 작게 되는 것을 알 수 있다. 따라서 溫度가 上昇하면 각 分子間의 interaction energy 가 비슷하게 되는 경향을 나타내고 있다.

한편 Table 4 에서 보면 non-randomness factor 가 대략 0.24~0.34 범위內에 존재함을 알 수 있는데, 이는 Renon⁵⁾의 報文中에서 溶液 type VI (water+acetone or dioxane 系)의 non-randomness factor 는 약 0.3 근처의 값이라고 表示된 사실과 거의 一致한다고 생각된다.

3-3. 熱力學 函數 및 等溫氣液平衡値의 계산

一定 組成하에서 아세톤-물 混合용액의 熱容量을 溫度의 함수로 表示하면

$$\Delta C_p / x_1 x_2 R = A + BT + CT^2 \quad (10)$$

한편 熱力學的 관계로부터

$$\Delta H^E / x_1 x_2 R = AT + BT^2/2 + CT^3/3 + D \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^E / x_1 x_2 R &= -AT \ln T - BT^2 \\ &\quad - CT^3/6 + D + IT \quad (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^E / x_1 x_2 R &= A \ln T + BT + CT^2/2 \\ &\quad + (A - I) \quad (13) \end{aligned}$$

와 같이 된다. 한편 (11), (12), (13)式에서 partial molar excess property 는 다음과 같이 表示된다.

$$\overline{\Delta H}_i^E / R = A_i T + B_i T^2/2 + C_i T^3/3 + D_i \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta G}_i^E / R &= -A_i T \ln T - B_i T^2/2 - C_i T^3/6 \\ &\quad + D_i + I_i T \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{\Delta S}_i^E / R &= A_i \ln T + B_i T + C_i T^2/2 \\ &\quad + (A_i - I_i) \quad (16) \end{aligned}$$

이때 各式의 상수 K 는

$$K = \frac{x_1 K_1 + x_2 K_2}{x_1 x_2} \quad (17)$$

와 같은 관계를 갖는다.

우선 측정된 混合熱 data 로부터 VanNess의 방법¹¹⁾에 의하여 각 온도에서 $\overline{\Delta H}_1^E, \overline{\Delta H}_2$ 을 계산하고 이로부터 (14)式에서 계수 ($A_1, B_1, \dots, A_2, D_2$)을 얻는다. 한편 계수 I_i 는

$$\overline{\Delta G}_i^E / RT = \ln \gamma_i \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln y_i P / x_i P_i \\ &\quad + \frac{(B_{ii}^L - V_i^L)(P - P_i) + P \delta_{12}(1 - y_i)^2}{RT} \quad (19) \end{aligned}$$

Table 5-a. Constants of Eqs. (14), (15) and (16) for acetone.

X_1	$A_1(-)$	$B_1(^{\circ}\text{K}^{-1})$	$C_1(^{\circ}\text{K}^{-2})$	$D_1(^{\circ}\text{K})$	$I_1(-)$
0.0807	1921.1	-12.73	0.0210	-192768	10008.0
0.1421	2388.6	-15.85	0.0262	-239330	12439.7
0.2194	2260.2	-15.03	0.0249	-225926	11765.7
0.3068	1659.3	-11.07	0.0184	-165240	8631.5
0.4643	529.3	-3.57	0.0060	-52104	2748.7
0.5275	252.9	-1.72	0.0029	-24759	1311.6
0.6945	307.8	-1.97	0.0032	-32024	1614.0
0.7608	88.2	-0.53	0.0008	-9693	467.4
0.8178	119.6	-0.74	0.0012	-12926	632.0
0.9226	98.4	-0.62	0.0010	-10456	518.0

Table 5-b. Constants of Eqs. (14), (15) and (16) for water.

X_1	$A_2(-)$	$B_2(^{\circ}\text{K}^{-1})$	$C_2(^{\circ}\text{K}^{-2})$	$D_2(^{\circ}\text{K})$	$I_2(-)$
0.0807	-719.7	4.79	-0.0079	71849	-3745.3
0.1421	-1086.4	7.23	-0.0020	108375	-5653.3
0.2194	-1286.6	8.57	-0.0142	128116	-6692.7
0.3068	-1191.2	7.96	-0.0133	118251	-6193.2
0.4643	-535.3	3.61	-0.0060	52541	-2777.4
0.5275	-265.7	1.80	-0.0030	25882	-1377.1
0.6945	-12.6	0.01	-0.0001	2363	-76.2
0.7608	-132.9	0.76	-0.0001	15263	-710.7
0.8178	-288.4	1.76	-0.0027	31373	-1525.1
0.9226	-424.1	2.67	-0.0042	44693	-2228.1

Table 6. Constants of the Eqs. (10), (11), (12) and (13) for the acetone-water system.

X_1	$A(-)$	$B(^{\circ}\text{K}^{-1})$	$C(^{\circ}\text{K}^{-2})$	$D(^{\circ}\text{K})$	$I(-)$
0.0807	-6827.9	45.46	-0.0754	680626	-35523.7
0.1421	-4861.3	32.41	-0.0538	483694	-25283.8
0.2194	-2968.5	19.83	-0.0330	294514	-15431.7
0.3068	-1488.9	9.97	-0.0166	147062	-7734.6
0.4643	-164.8	1.10	-0.0018	15899	-852.8
0.5275	31.5	-0.23	0.0005	-3335	165.4
0.6945	989.4	-6.45	0.0106	-10142	5173.5
0.7608	193.8	-1.24	0.0021	-20460	1019.7
0.8178	303.9	-1.91	0.0030	-32585	1604.0
0.9226	811.3	-5.07	0.0079	-86653	4277.5

관계에서 一定溫度에서의 氣·液平衡値를 이용하면 계산할 수 있다. 本研究에서는 25°C의 아세톤-물 계통은기액 평형치¹²⁾을 이용하여 (15)식으로부터 I_i 를 계산하였다. 以上の 방법으로 계산된 상수들의 값을 Table 5에 수록하였다.

한편 (17)식에 의하여 (11), (12), (13)식을 만족하는 상수 A , B , C , D 및 I 를 각 조성에서 계산했으며 그 결과는 Table 6과 같다.

이상에서 얻어진 상수 A , B , C , D 및 I 를 이용하여 (11), (12), (13)에서 ΔH^E , ΔG^E ,

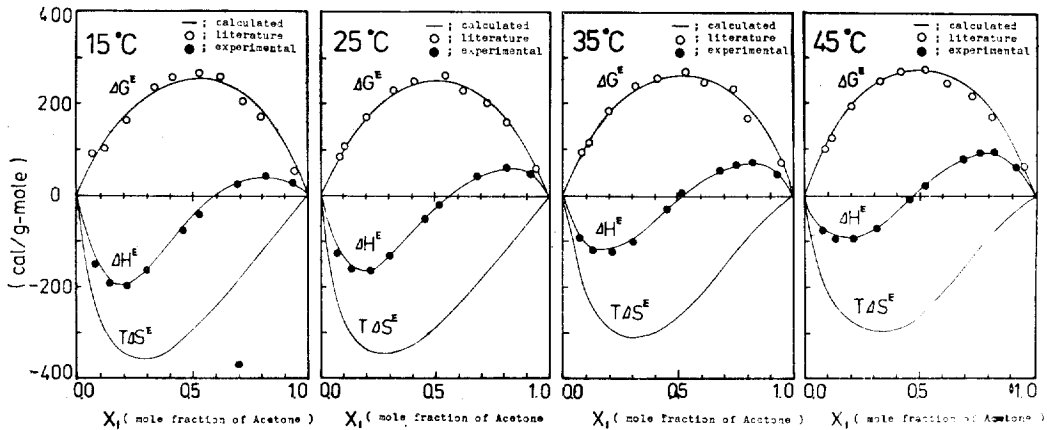


Fig. 4. Excess thermodynamic properties for the acetone-water system at 15, 25, 35 and 45°C.

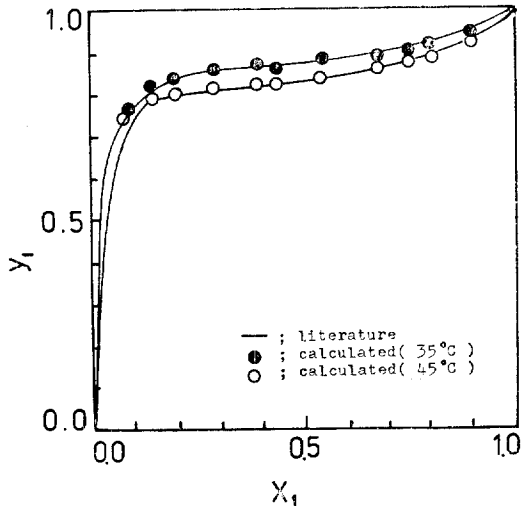


Fig. 5. Isothermal vapor-liquid equilibrium for the acetone-water system at 35 and 45°C.

ΔS^E 을 계산하였으며 그 결과는 Fig. 4와 같다. 한편 Fig. 4에서는 계산된 ΔG^E 과 문헌치¹²⁾을, 계산된 ΔH^E 과 실험치를 비교하여 본 결과 좋은 일치를 얻었다.

이상의 계산으로 $\overline{\Delta G_i^E}$ 에 대한 온도 및 조성의 일반적 관계를 얻을 수 있었다. 이로부터 임의 온도하에 (18), (19)식을 이용하면 아세톤-물계의 등온氣液平衡을 얻을 수 있게 된다. 계산 방법은 일정 온도에서全壓 P 을 변화시키면서 $y_1 + y_2 = 1$ 을 만족할 때 까지 반복 계산하면, y_1 과 P 를 계산할 수 있다. 35, 45°C에서 계산된 결과를 Fig. 5에서 문헌치¹³⁾와 비교하여 본 결과 좋은 일치를 나타내었다.

4. 結 論

(1) 아세톤-물계에서 發熱-吸熱현상을 보이는 것은 주로 아세톤분자와 물분자 異種分子間의 會合作用 및 會合의 切斷(水素결합의 형성 및 파괴)에 基因하는 것으로 생각된다.

또한 混合熱이 零으로 나타나는 아세톤의 물분율은 다음과 같다.

15°C, $x_1 = 0.62$; 25°C $x_1 = 0.58$;

35°C, $x_1 = 0.52$; 45°C, $x_1 = 0.49$.

(2) 아세톤-물계의 ΔH^E , ΔG^E , ΔS^E 에 대하여 온도 및 조성에 관한 일반적 관계식을 얻을 수 있었으며,

(3) 混合熱데이터로부터 等溫氣液平衡値를 계산하여 그 결과가 문헌치와 잘 일치함을 알았다.

使用記號

- a, b, c, d Constants of equation (2)
- ΔH^E Heats of mixing (cal./g-mole)
- ΔG^E Excess Gibbs free energy change of mixing (cal/g-mole)
- ΔS^E Excess entropy change of mixing (cal/g-mole °K)
- ΔC_P Heat capacity change of mixing (cal/g-mole °K)
- x Mole fraction of liquid phase

- y Mole fraction of gas phase
 $X_{\Delta H^F=0}$ Mole fraction of the point heats of mixing is zero
 a_{ij} Interaction energy i, j (cal/g-mole)
 A, B, C, D, I Constants of equation (10)–(13)
 A_i, B_i, I_i Constants of equation (14)–(16)
 γ_i Activity coefficient of the component i
 α_{12} Non-randomness factor of the molecular 1, 2.
 R Gas constant
 T Temperature ($^{\circ}\text{K}$)
 B_{ii} Second virial coefficient of the component i ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mole}$)
 P Pressure (mm Hg)
 σ_{12} $2B_{12} - B_{11} - B_{22}$
 $\Delta \bar{H}_i$ Partial molar heats of mixing (cal/g-mole)
 G_{12}, G_{21} Interaction energy parameter(—)
 Z_{12}, Z_{21} Interaction energy paramter(—)
 V_i^L Molar volume of the liquid phase of the component i ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mole}$)
 K Constant representing A, B, C, D, I .
 하첨자
 i component
 1, 2 Acetone and water, respectively

References

1. O. Redlich, E. L. Derr and G. J. Pierotli, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959), 2283.
2. M. N. Papadopoulos and E. L. Derr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959), 2285.
3. O. Redlich and A. T. Kister, *J. of Chem. Phys.*, **15** (1947), 849.
4. H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8** (1969), 188.
5. H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14** (1968) 135.
6. D. R. Winterhalter and H. C. VanNess, *J. of Chem. Eng. Data*, **11** (1966), 189.
7. J. A. Larkin and M. L. McGlashan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961), 3425.
8. M. L. McGlashan and H. F. Svoeckli, *J. of Chem. Thermodynamics*, **1** (1969), 589.
9. K. Nagahama and M. Harata, *J. of Chem. Eng. Japan*, **4** (1971), 1.
10. H. C. VanNess, C. A. Soczek and N. K. Kochar, *J. of Chem. Eng. Data*, **12** (1967), 346.
11. H. C. VanNess and R. V. Mrazek, *AIChE J.*, **5** (1959), 209.
12. J. N. Rhim and S. S. Park, *Hwahak Konghak (Korea)*, **12** (1973), 179.
13. C. C. Ju, "Distillation Equilibrium Data," Book Division, 1956.
14. Lange, "Handbook of Chemistry," 10th ed., McGraw-Hill, N. Y.