

مطالعه ترمودینامیکی مخلوط نهگهای مذاب

حسین آقانی

گروه شیمی - دانشگاه تربیت معلم

دیر زمانی است که توجه عده زیادی از پژوهندگان و محققان صرف مطالعه خواص ترمودینامیکی مذابهای یونی و مخلوط آنها شده و از این راه اطلاعات بسیار ارزنده‌ای در خصوص ساختمان و صفات اینگونه مذابها و مخلوط آنها بدست آمده است. هر سال حاصل زحمات و کوششهای این دسته از پژوهشگران به صورت صدها مقاله تحقیقی و ده‌ها کتاب علمی منتشر می‌شود و در اختیار علاقمندان قرار می‌گیرد. البته پژوهشهای اولیه با مطالعه مذابهای یونی خالص آغاز شد و سپس به بررسی خواص مخلوط آنها توجه گردید.

روشهای تحقیق در نمکهای مذاب بسیار متنوع است. معمولترین آنها عبارت است از: روشهای کالریمتری (Calorimetric methods)، کریوسکوپی و آنالیز گرمایی (Cryoscopic method and Thermal analysis)، دیفرانسیال اسکین اشعه x (x-ray diffraction)، دیفرانسیال الکترونی (Electron diffraction)، استفاده از اشعه لایزر (Laser action)، و روشهای الکتروشیمیایی (Electrochemical methods) در بین این روشها، دو روش کالریمتری و آنالیز گرمایی بیشتر به کار رفته است.

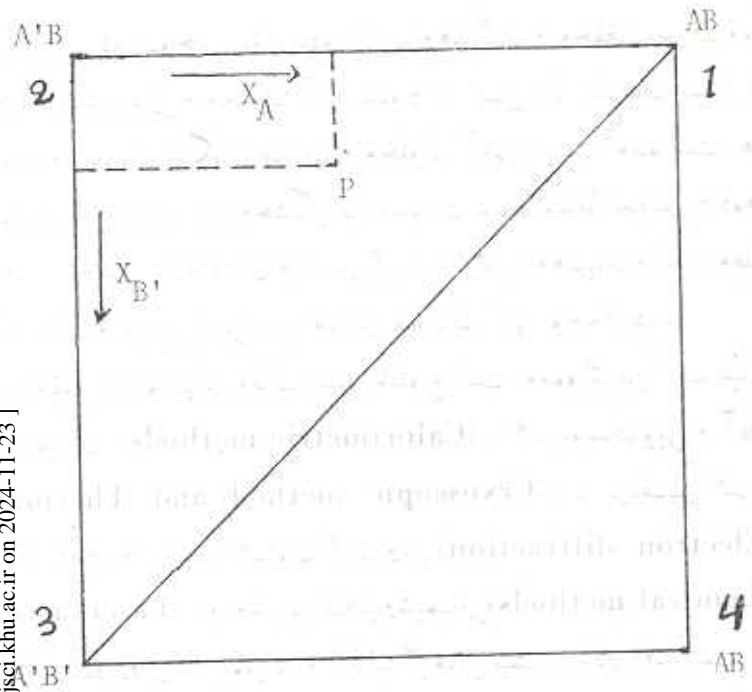
مخلوط مذابهای یونی به سیستمهای گوناگونی تقسیم می‌شود که در بین آنها سیستمهای بایون مشترک و سیستمهای متقابل یا رسیپروک (Reciprocal molten salt mixtures) مشهورتر است. سیستمهای بایون مشترک شامل دو یا چند کاتیون و یک آنیون و یا دو یا چند

دو آنیون) می باشد و ساده تر بین صورت آن مانند $(A^+ + A^+ + B^- + B^-)$ است
 چنین سیستمی، چهار ترکیب یونی AB ، $A'B'$ ، $A'B$ و $A'B'$ شرکت دارد
 ترکیب مطابق شکل (۱) در نمایش سیستم رسیپیک بکار می رود. هر دو ترکیبی که در
 مربع واقع است، یک سیستم دوتائی بایون مشترک را معرفی می نماید؛ در حالی
 واقع در دو طرف هر قطر مخلوطهای رسیپیک را بوجود می آورد. در ضمن واکنش



یکی از خاصه های بسیار ممتاز اینگونه مذابها می باشد.

در حالت کلی برای تشکیل یک مخلوط رسیپیک لازم است که سه ترکیب از
 یاد شده، در حالت مذاب درهم حل گردند. اما در حالت خاصی که مورد نظر ما است،



(شکل ۱)

در AB در $A'B'$ یا $A'B$ در AB' نیز مخلوط رسیپیک تشکیل می گردد. هرگاه
 در تشکیل مخلوط رسیپیک شرکت نماید، برای آن خواهیم داشت:

$$X_{A'} = X_{B'} = X_{A'B'}$$

درحالی که X_i مول جزئی شرکت کننده (i) را در مخلوط مذاب می‌رساند. چنانچه در تشکیل مخلوط، ترکیبهای AB' و $A'B$ به کار رود برای آن خواهیم داشت:

$$X_{A'} = X_B = X_{AB}$$

$$X_A = X_{B'} = X_{A'B'}$$

در حالت کلی هر مخلوط رسیپرک توسط نقطه‌ای از سطح مربع مشخص می‌گردد. اما کلیه مخلوطهایی که از AB' و $A'B$ و یا از $A'B$ و $A'B'$ پدید می‌آیند، بر روی اقطار مربع جای می‌گیرند.

پیش بینی خواص ترمودینامیکی مذابهای رسیپرک از روی صفات سیستمهای دوتایی شرکت کننده، یکی از مسایل بسیار جالب نظری است. کوششهای اولیه در این باره توسط Flood و همکارانش صورت گرفت (۱ و ۲). آنان در پی ریزی روابط ترمودینامیکی مذابهای رسیپرک، توزیع یونها را در مخلوط، کاملاً اتفاقی فرض کرده و از آنجا برای آنتروپی مولی تشکیل مخلوطهایی از نوع $AB - A'B'$ بدست آوردند:

$$\Delta S = -R \left[X_A \log X_A + X_{A'} \log X_{A'} + X_B \log X_B + X_{B'} \log X_{B'} \right]$$

در مورد آنتالپی مولی تشکیل مخلوط (ΔH)، پس از یک سلسله استدلال بدست می‌آید، (۳)

$$\Delta H = X_{AB} X_{A'B'} \left[\Delta H^{\circ} + X_{AB} (\lambda_A + \lambda_B) + X_{A'B'} (\lambda_{A'} + \lambda_{B'}) \right] \quad (۱)$$

ΔH° آنتالپی واکنش مشخصه



مخلوطهای بسیار رقیق نشان می‌دهد.
 در ضمن آنتالپی آزاد مولی تشکیل محلول (ΔG) با آسانی از روی ΔH محاسبه است.

پیش بینی‌هایی که بر پایه رابطه (۱) بعمل می‌آید با خواص عده‌ای از مذاب سازگار است، اما در حالتی که عکس‌العمل بین یونها شدید بوده و در نتیجه توزیع یونی نباشد، دیگر نمی‌توان از آن در پیش بینی‌های نظری استفاده کرد. از همین رو در طبق روش کاملاً متفاوتی و تحت نام (Conformal Ionic Solutions)، صفات محلولهای یونی را مورد مطالعه مجدد قرار داد و از آنجا برای آنتالپی مولی تشکیل بدست می‌آید،

$$= X_A X_B \Delta H_{10} + X_A \Delta H_{14} + X_{A'} \Delta H_{25} + X_B \Delta H_{12} + X_{B'} \Delta H_{54} - X_A X_{A'} X_B X_{B'} (\Delta H_0)^2 / 2zRT \quad (2)$$

به عنوان مثال ΔH_1 آنتالپی مولی تشکیل سیستم دوتائی $AB - AB'$ را ضمناً جمله آخر در طرف دوم رابطه، به توزیع غیر اتفاقی یونها در مخلوط مذاب می‌گردد.

مدل آماری یونهای محصور (modele statistique en ions entoures) نیز برای توجیه خواص ترمودینامیکی مخلوطهای رسیپرک بسیار مناسب است. در ابتدا به تشریح انرژی پتانسیل یونها در مذاب خالص و در مخلوط پرداخته می‌شود و محاسبه تابع توزیع محلول (Ω) مبادرت می‌گردد. از روی رابطه اساسی $G = -kT \ln \Omega$ آزاد تشکیل محلول ($\Delta'G$) بدست می‌آید.

$$G = - \frac{RT}{\rho} \left[\text{Log } \Omega - n_A \text{Log } \Omega_{AB} - (n_B - n_A) \text{Log } \Omega_{A'B} - n_{B'} \text{Log } \Omega_{A'B'} \right]$$

انتالپی تشکیل محلول $\Delta'H$ از روی رابطه Gibbs-Helmholtz نتیجه می‌گردد.

$$\Delta'H = \frac{\partial(\Delta'G/T)}{\partial(1/T)}$$

از آنجا آنتروپی تشکیل محلول برابر می‌شود با:

$$\Delta'S = \frac{\Delta'H - \Delta'G}{T}$$

در شرایطی که توزیع یونها در محلول اتفاقی فرض گردد، برای آنتالپی مولی تشکیل محلول بدست می‌آید:

$$\Delta H = X_A \Delta H_{14} + X_{A'} \Delta H_{23} + X_B \Delta H_{12} + X_{B'} \Delta H_{34} + X_A X_{B'} \Delta H_0 \quad (3)$$

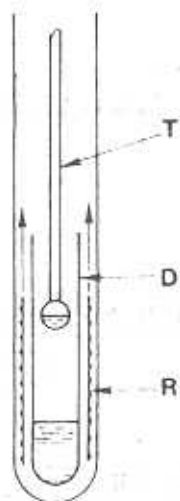
در صورتی که در توزیع یونها نوعی نظم برقرار باشد، نتیجه می‌شود،

$$\Delta H = (\Delta H)_{des.} - X_A X_{A'} X_B X_{B'} \frac{(\Delta H_0)^2}{2ZRT} \quad (4)$$

مطالعه کالریمتری مذاب رسیپروک $Na^+, K^+ // NO_3^-, Br^-$

روش تجربی: دستگاه مورد استفاده از نوع میکروکالریمتر Calvet است که شرح آن در بسیاری از نشریه‌های علمی آمده است (۸ و ۷). برای انجام آزمایش، طبق شکل (۲)، یکی از نمک‌ها را در آمپولی از جنس Pyrex با جدار بسیار نازک قرار داده و نمک دیگری را در یک لوله کوچک (D) جای می‌دهند. آمپول را به یک حامل (T) جوش داده و آن را در فاصله مناسبی در بالای نمک دوم و در داخل لوله (D) نکه‌میدارند. سپس حامل و آمپول و لوله آزمایش را در محفظه دیگری که از جنس Pyrex است قرار داده و آن را در مخزن کالریمتر داخل می‌کنند. برای برقراری تعادل دمایی سه تا پنج ساعت وقت لازم است. پس از آن حامل (T) را به طرف

دو نمک در هم حل می‌شوند. اثر گرمائی حاصل از انحلال دو نمک در یکدیگر، به یک



شکل (۲)

منتقل شده و بیکی که سطح آن با مقدار گرمای مبادله شده متناسب است، پدیدار می‌گردد. با اندازه‌گیری سطح پیک و تعیین ضریب تبدیل آن به گرمای $(\frac{P}{g})$ ، به آسانی مقدار گرمای مبادله شده محاسبه می‌شود.

برای تعیین $(\frac{P}{g})$ قطعه‌های کوچک و توزین شده طلا را از دمای محیط به داخل کالریمتر رها می‌کنند و از روی سطح پیک حاصل و با توجه به تغییر آنتالپی طلا که قابل

محاسبه است، مقدار $\frac{P}{g}$ را بدست می‌آورند. به علاوه برای اطمینان بیشتر، از روش

نیز برای تعیین $\frac{P}{g}$ کمک گرفته می‌شود. در این روش مقدار الکتریسته معینی را

مشخص (R) عبور داده و از روی سطح پیک حاصل ضریب $\frac{P}{g}$ را محاسبه می‌کنند.

درستی میکروکالریمتر به کار رفته، از طریق اجرای پاره‌ای آزمایشهای شناخته‌شده بررسی قرار گرفته است (۹). ضمناً برای آگاهی از میزان گرمای حاصل از شکسته شدن آزمایشهایی به شرح فوق و با آمبولهای خالی صورت گرفته است و نتایج حاصل از آن که اثر مذکور ناچیز و قابل اغماض می‌باشد.

درجه خلوص نمکهای به کار رفته: نیتراهای به کار رفته از نوع مخصوص

(Pour analyse) و با درجه خلوص ۹۹٫۹۹٪ بوده است و بر موثرها از نوع (Siprapur)

و با درجه خلوص فوق العاده زیاد. این نمکها قبل از استفاده، برای مدت یک تا دو

اتوی $150^{\circ}C$ خشک شده و خنثی بودن آنها، قبل و بعد از آزمایش مورد بررسی قیاس

خطای موجود در نتایج تجربی: در محاسبه آنتالپی، خطاهای مختلفی در

مهمترین آنها عبارت است از:

- خطای مربوط به گرمای ویژه (C_p) و عوامل مؤثر در تعیین ($\frac{p}{g}$)

- خطای مربوط به توزین نمونه‌ها و اثرهای حرارتی مزاحم

بطور کلی می‌توان انتظار داشت که خطای کلی نتایج تجربی در حدود ۵% باشد (۹)

نتایج تجربی: به منظور مطالعه مذاب ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{Br}^-$)، از یک طرف

سیستمهای دوتایی با یون مشترک را مورد نظر قرار داده‌ایم و از طرف دیگر به سیستمهای «نیترات سدیم-برمور پتاسیم-ونیترات پتاسیم-برمور سدیم» که تشکیل دهنده مذابهای رسیورک هستند، توجه نموده‌ایم. در هر مورد، دو نوع اندازه‌گیری آنتالپی به عمل آمده است. یکی در محلولهای رقیق و دیگری در محلولهای غلیظ.

در دمای تجربی (223°K) نیتراتهای به کار رفته به صورت مذابند، در حالی که برمورها به حالت جامد. از این رو از حل شدن برمور در نیترات در دمای آزمایش، دو پدیده متفاوت رخ می‌دهد؛ یکی ذوب برمور در دمای پائین‌تر از دمای ذوب عادی آن، دیگری انحلال برمور مایع در حال تأخیر در انجماد، در نیترات مذاب. اثر اول با دانستن آنتالپی ذوب و تصحیح آن تا دمای تجربی قابل محاسبه است. بنابراین از روی نتایج تجربی، به آسانی می‌توان سهم گرمایی اثر دوم را بدست آورد.

۱- سیستمهای دوتایی با یون مشترک

الف: سیستم نیترات سدیم - نیترات پتاسیم: از بیست اندازه‌گیری مستقل در محلولهای بسیار

رقیق بدست آمده است (۹).

$$\left[\Delta \bar{H}^\infty (\text{NaNO}_3) \right]_{(\text{KNO}_3)} = -0,43 \pm 0,03 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\left[\Delta \bar{H}^\infty (\text{KNO}_3) \right]_{(\text{NaNO}_3)} = -0,49 \pm 0,03 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

با توجه به مقدار بالا، برای آنتالپی مولی تشکیل محلول در هر غلظتی می‌توان داشت (۹).

$$\Delta H = X_{\text{NaNO}_3} X_{\text{KNO}_3} (-0,43 - 0,06 X_{\text{NaNO}_3}) \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\bar{H}^{\infty}_{\langle \text{NaBr} \rangle} \left[(\text{NaNO}_3) \right] = 6,10 \pm 0,09 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

پس از کم کردن سهم آنتالپی ذوب بر مود سدیم در دمای 223°K (۱۰).

$$\bar{H}^{\infty}_{\langle \text{NaBr} \rangle} \left[(\text{NaNO}_3) \right]_{723 \text{ K}} = 0,36 \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

چون اندازه‌گیری آنتالپی مولی جزئی نیترات سدیم در بر مود سدیم، در محلول رقیق ممکن نیست (در دمایی که بر مود ذوب می‌شود، نیترات تجزیه می‌گردد)، از این مورد مطالعه را بطور تقریب مانند یک محلول با قاعده (Regular Solution) و از آنجا:

$$H = 0,36 X_{\text{NaBr}} X_{\text{NaNO}_3} \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

ج- سیستم بر مود پتاسیم- نیترات پتاسیم: در نتیجه ده آزمایش جداگانه و طبق بالا بدست آمده است.

$$H = 0,26 X_{\text{KBr}} X_{\text{KNO}_3} \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

د- سیستم بر مود پتاسیم- برمورسدیم: در مورد این سیستم از نتایج رفتار این گرفته‌ایم.

$$H = X_{\text{NaBr}} X_{\text{KBr}} (-0,53 - 0,03 X_{\text{NaBr}}) \text{ kcal. mol.}^{-1}$$

II- سیستم‌های تشکیل دهنده مذاب رسیپروک

۱- سیستم نیترات سدیم- برمور پتاسیم: بر اساس یازده سنجش کالریمتری

بسیار رقیق نسبت به برمور، بدست آمده است.

$$\left[\Delta H_{\text{KBr}} \right] (\text{NaNO}_3) = 6,16 \pm 0,19 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

پس از کم کردن آنتالپی ذوب بر مودر پتاسیم در دمای آزمایش (۱۰).

$$\left[\Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^{\infty} \right] (\text{NaNO}_3) = A = 0,93 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

آنتالپی مولی تشکیل اینگونه محلولها، با فرض اتفاقی بودن توزیع یونها، می تواند بر طبق رابطه زیر بیان گردد (۹).

$$\Delta H = X_{\text{KBr}} (1 - X_{\text{KBr}}) (A + B X_{\text{KBr}})$$

در حالی که:

$$(\Delta \bar{H}_{\text{NaNO}_3}^{\infty} - \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^{\infty}) = B \quad \text{و} \quad A = \Delta \bar{H}_{\text{KBr}}^{\infty}$$

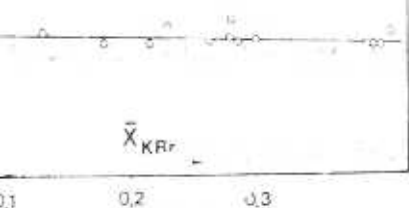
تعیین تجربی آنتالپی مولی جزئی اختلافی نیترات سدیم در بر مودر پتاسیم در محلول بسیار رقیق نسبت به نیترات سدیم، امکان پذیر نیست؛ زیرا در دماهایی که بر مودر ذوب می شود نیترات تجزیه می گردد. از این رو برای آگاهی از مقدار (B) به روش غیر مستقیم عمل گردیده است. در این روش از تغییر تابع $(\Delta H / X_{\text{KBr}})$ نسبت به X_{KBr} کمک گرفته می شود. در حالت حد $(X_{\text{KBr}}^{\infty})$ و بطور تقریب می توان نوشت، (۹)

$$\frac{\Delta (\Delta H / X_{\text{KBr}})}{\Delta X_{\text{KBr}}} = B - A$$

شکل (۳) نتایج تجربی حاصل از رقیق شدن محلول نیترات سدیم در مودر پتاسیم، توسط مذاب نیترات سدیم نشان می دهد. در این شکل داریم:

$$\bar{X}_{\text{KBr}} = \frac{1}{2} (X_{\text{KBr}}^{\text{initial}} + X_{\text{KBr}}^{\text{final}})$$

$$\Delta (\Delta H / X_{\text{KBr}}) = \left(\frac{\Delta H}{\bar{X}} \right)^{\text{final}} - \left(\frac{\Delta H}{\bar{X}} \right)^{\text{initial}}$$

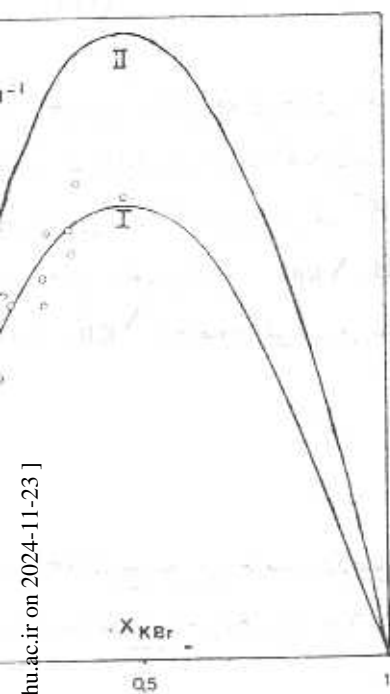


$$F = - \Delta (\Delta H / X_{KBr}) / \Delta X_{KBr}$$

شکل (۳)

با توجه به مقدار F در حالت حد (۱/۲۸ - کیلوکالری بر مول)، برای خبری ۰.۳۵ - کیلوکالری بر مول بدست می آید.
از آنجا عبارت آنتالپی مولی تشکیل در هر غلظتی برابر خواهد شد با:

$$\Delta H = X_{KBr} X_{NaNO_3} (0,93 - 0,35 X_{KBr}) \text{ kcal.mol}^{-1}$$



شکل (۴)

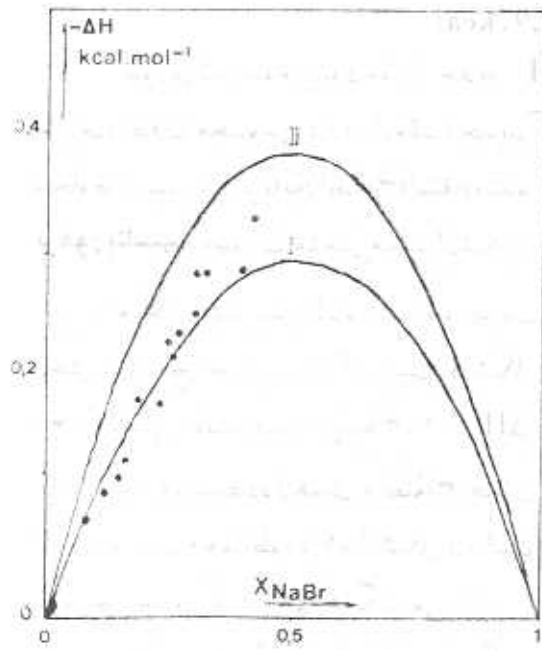
○ و منحنی (I) نتایج تجربی و منحنی (II) نظری بر پایه رابطه (۳)

بر اساس رابطه عددی بالا، مقدار آنتالپی در تمام غلظتها حساب گردیده است و منحنی (I) از شکل (۳) نمودار آنست. بطوری که ملاحظه می شود، این منحنی با نتایج حاصل از اندازه گیری مستقیم آنتالپی تشکیل (۵) کاملاً سازگار می باشد.

منحنی (II) از شکل (۴) بر اساس پیش بینی و از طریق قراردادن نتایج تجربی مربوط به سیستمهای دوتایی و مقدار آنتالپی واکنش مشخصه سیستم (۳/۱ کیلوکالری) (۹) در رابطه (۳) بدست آمده است. همانطوری که ملاحظه می شود، این منحنی با نتایج تجربی چندان هم آهنگ نبوده و در باره آن بحث خواهیم کرد.

$$\Delta H = X_{NaBr} X_{KNO_3} (-1,05 - 0,26 X_{NaBr}) \text{ kcal.mol}^{-1}$$

منحنی (I) از شکل (۵)، تغییر ΔH را بر حسب X_{NaBr} و بر پایه رابطه عددی بالا نشان می دهد این منحنی بخوبی با نتایج حاصل از اندازه گیری مستقیم آنالیزی تشکیل (۰) سازگار است. در اینجا هم مانند حالت قبل، منحنی بدست آمده از رابطه (۳) و معلومات مربوط به سیستمهای دو تائی و مقدار ΔH با نتایج تجربی سازگار نمی باشد.



شکل (۵)

منحنی (I) نتایج تجربی

منحنی (II) پیش بینی نظری بر پایه رابطه (۳)

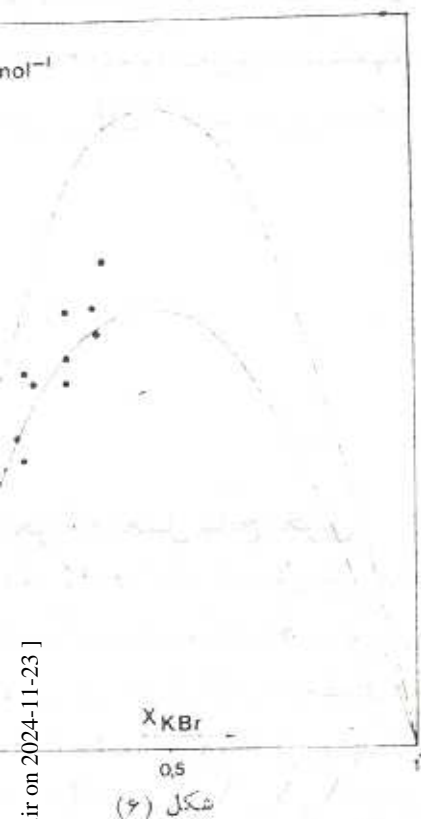
III - تجزیه و تحلیل نتایج تجربی

بطوری که ملاحظه شد، پیش بینیهای نظری آنالیزی بر پایه رابطه (۳) با نتایج تجربی حاصل در مورد سیستمهای نیترات سدیم - برموریتاسیم و نیترات پتاسیم - برمورسدیم سازگار نبود و میان آنها اختلاف قابل ملاحظه ای وجود داشت. در قدم اول، ممکن است که اختلاف مذکور را زائیده توزیع غیر اتفاقی یونها در مخلوط دانست و برای بحساب آوردن آن، جمله $\frac{-X_A X_A X_B X_B (\Delta H_0)}{2ZRT}$ را بر طبق رابطه (۴)، در پیش بینی آنالیزیهای تشکیل مخلوط وارد ساخت. اما بطوری که محاسبه نشان می دهد، تأثیر این جمله در نتایج کلی، بسیار ضعیف بوده و در حدود ۳٪ می باشد. پس با رعایت آن نیز نمی توان اختلاف موجود را از میان برداشت بنابراین اختلاف مذکور منطقاً می تواند به خطای موجود در مقدار ΔH مربوط گردد. زیرا جمله اخیر تنها مقداری است که از راه محاسبه بدست آمده است و در تعیین

این بخش می‌تواند اعتبار داشته باشد. این خطا، سعی گردیده است که مقدار ΔH به‌طور مستقیم و از روی نتایج تجربی مربوط به آ مولی تشکیل محلول‌های رسیپرک در غلظت‌های مساوی محاسبه گردد (۹). بر اساس آن بدست می‌آید:

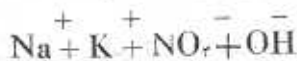
$$\Delta H_f = 0.97 \text{ kcal}$$

بطوری که دیده می‌شود مقدار جدید ΔH_f (۰.۹۷ کیلوکالری) با مقدار قبلی آن (کالری) تفاوت محسوسی دارد. از مقدار جدید آنتالپی، برای پیش‌بینی مجدد آنتالپیهای مخلوط رسیپرک و بر پایه رابطه (۳) استفاده شده و نتایج حاصل از آن در مورد سیستم نیترواز بر موریتاسیم، به صورت منحنی ممتد از شکل (۶) در آمده است. همانطوری که ملاحظه



این بار منحنی پیش‌بینی شده، به نچورضایت بخشی با نتایج تجربی سازگار است. در شکل (۶)، منحنی نقطه چین بر پایه $\Delta H_f = 1.3$ کیلوکالری و با استفاده از همان رابطه (۳) حاصل گردیده است و همانطوری که از شکل پیداست با نتایج تجربی (۰) هم‌آهنگ نمی‌باشد.

به عنوان خلاصه این بحث می‌توان گفت که در پیش‌بینی آنتالپی تشکیل مخلوط‌های رسیپرک، دو نکته واجدا اهمیت است؛ یکی توجه به چگونگی توزیع یونها در محلول مذاب و دیگری تعیین دقیق آنتالپی واکنش مشخصه (ΔH_f)، در شرایط آزمایش. تأثیر عامل آخری گاهی اوقات به حدی است که نتایج پیش‌بینی شده را بکلی دگرگون می‌سازد. برای مثال این مسئله در مطالعه سیستم



نیز کمال اهمیت را داشته است (۱۲).

از این رو به نظر می‌رسد که رعایت این مطلب، در مورد اغلب مذاب‌های رسیپرک لازم می‌آید.

- 1- H. Flood, T. Forland & K. Grjotheim
Z. Anorg. Allgem. Chem., (1954), 276, 289
- 2- T. Forland
Norg. Tek. Vitenskapsakad., (1957), Ser. 2, n°4.
- 3- H. Aghaï
these Doct. Spécialité, Marseille, 26 Juin, 1973
- 4- M. Blander & S.J. Yosim
J. chem. phys., (1963),39, 2610.
- 5- M. Gaune-Escard, J. C. Mathieu, P. Desre et Y. Doucet
J. Chim. Phys., (1973), 6, 1003.
- 6- M. Gaune-Escard et...
J. Chim. Phys., (1973), 7-8, 1033
- 7- E. Calvet, H. Prat
Microcalorimétrie, Masson, Paris, 1955
- 8- E. Calvet,
Récents Progrès en microcalorimétrie,
Dunod, Paris, 1958
- 9- H. Aghaï
Thèse. Doct. D' état Marseille, 10, Juillet, 1974
- 10- O. J. kleppa, S. V. Meschel
J. Phys. Chem., (1963) 67,668.
- 11- M. Gaune-Escard
Thèse, Marseille, 1972
- 12- H. Aghaï, J. P. Bros, And M. Gaune-Escard
J. Chem. Thermodynamics, (1976), 8, 331-338