

اندازه گیری انتالپی تشکیل مخلوط در سیستمهای مذاب «نیترات لیتیم - برمید پتاسیم و نیترات پتاسیم - برمید لیتیم» و تجزیه و تحلیل نظری آن

دکتر حسین آقائی

گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم تهران

چکیده

مطالعه خواص ترمودینامیکی مذابهای یونی از دیرباز مورد توجه عده زیادی از محققان و پژوهشگران قرار گرفته است. سابقه تاریخی این امر میتواند به سالهای پیش از قرن حاضر برگردد. به طور کلی مطالعه سیستمهای مذابی که از اختلاط دو یا سه ترکیب خالص یونی مذاب حاصل میشود، مورد توجه میباشد. روشهای بکار رفته برای مطالعه ترمودینامیکی مذابهای یونی بسیار متنوع است. مهمترین آنها عبارتند از روشهای کالریمتری، روشهای کریومتری و آنالیز گرمائی - دیفرانسیال - اشعه X - روشهای الکترو-شیمیایی و استفاده از اشعه لیزر و غیره.

در این کار ما به مطالعه کالریمتری سیستمهای دوتائی مانند «نیترات لیتیم - برمید پتاسیم» و «نیترات پتاسیم - برمید لیتیم» که به سیستم متقابل Li^+ , K^+ , NO_3^- , Br^- تعلق دارند، پرداخته ایم. از صفات یونها در مخلوط مذاب و تاثیر متقابل آنها برهم، برای تجزیه و تحلیل نتایج حاصل کمک گرفته ایم. علاوه بر آن از برخی نظریه ها و مدل‌هایی که برای بازگ کردن رفتار ترمودینامیکی اینگونه سیستمهای مذاب طراحی شده است برای تجزیه و تحلیل نتایج تجربی استفاده کرده ایم.

Enthalpies of Mixing in two Quasibinary fused salt Mixtures, «LiNO₃ - KBr» and «KNO₃ - LiBr»

Dr. Hossein Aghaie

Department of Chemistry, Iranian university for Teachers Training, Tehran, Iran

Abstract

Using Calvet's microcalorimeter, we have determined the enthalpies of formation for two quasibinary fused salt mixtures «LiNO₃ - KBr» and «KNO₃ - LiBr» at 450 °C. At this temperature the nitrates used are in the molten state, while the bromides are solid.

Two different types of measurements were performed in order to obtain data on the quasibinary enthalpies of mixing; (a) in dilute solutions, (b) in concentrated solutions.

Our experimental results gave us the following analytical expressions.

I.- LiNO₃ - KBr

$$[\Delta \bar{H}_{\text{KBr (s)}}^{\infty}] (\text{in LiNO}_3 (l)) = 7.57 \pm 0.32 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$[\Delta \bar{H}_{\text{KBr (l)}}^{\infty}] (\text{in LiNO}_3 (l)) = 2.55 \pm 0.32 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = X_{\text{KBr}} \cdot X_{\text{LiNO}_3} (2.55 - 1.83 X_{\text{KBr}}) \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

II.- KNO₃ - LiBr

$$[\Delta \bar{H}_{\text{LiBr (s)}}^{\infty}] (\text{in KNO}_3 (l)) = -2.03 \pm 0.15 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$[\Delta \bar{H}_{\text{LiBr (l)}}^{\infty}] (\text{in KNO}_3 (l)) = -6.05 \pm 0.15 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = X_{\text{LiBr}} \cdot X_{\text{KNO}_3} (-6.1 - 2.9 X_{\text{LiBr}} + 0.8 X_{\text{LiBr}}^2) \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

۱- مقدمه

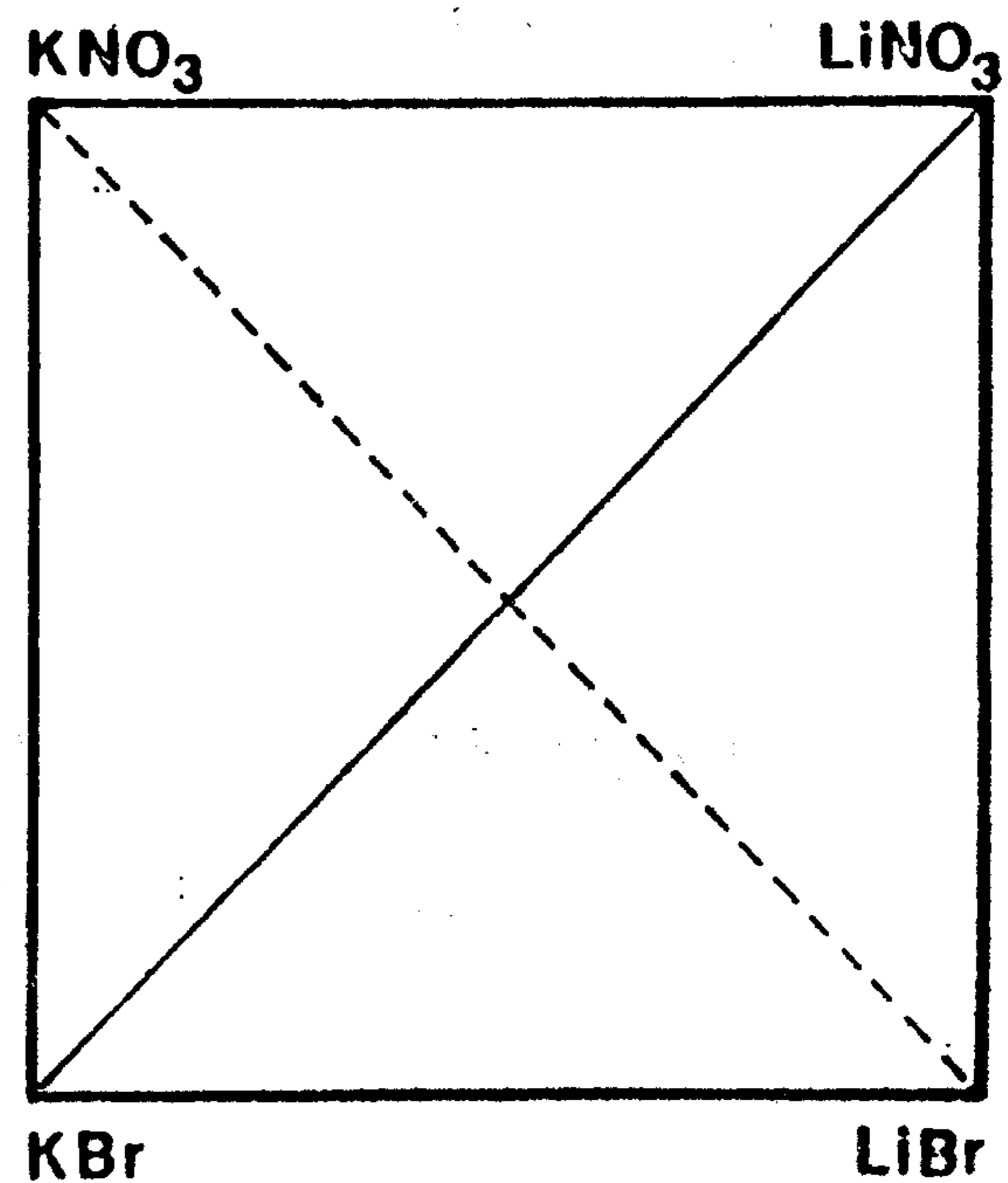
سیستمهای «نیترا لیتیم- برمید پتاسیم» و «نیترا پتاسیم- برمید لیتیم» دو سیستم دوتائی مانند آنند که در مطالعه سیستم متقابل^۱ Li⁺، K⁺، NO₃⁻، Br⁻ مورد استفاده واقع میشوند. نمودار ساده سیستم متقابل مذکور مطابق شکل زیر است. در مطالعه هر سیستم متقابل، دست کم بایستی، چهار سیستم دوتائی بایون مشترک و دو سیستم دوتائی مانند مورد توجه قرار گیرند.

لیتیم- برمید پتاسیم، «نیترا پتاسیم - برمید پتاسیم» و «نیترا لیتیم- برمید لیتیم» بسه ترتیب توسط آقائی - حسین (۱۹۸۵) Kleppa & Meschel (۱۹۶۳) و آقائی - حسین (۱۹۷۴) صورت گرفته است.

در مورد دو سیستم دوتائی مانند KBr-LiNO₃ و LiBr-KNO₃ گرمای حاصل از اختلاط مقادیر معینی برمید پتاسیم جامد در نیترا لیتیم مذاب و برمید لیتیم جامد در نیترا پتاسیم مذاب را در دمای آزمایش (۷۲۳K) و در غلظتهای مختلف اندازه گرفته ایم و به کمک آنها از یک طرف انتالی انحلال برمیدهای ذکر شده را در نیتراهای مورد نظر تعیین کرده ایم و از طرف دیگر انتالی تشکیل مخلوط را در دو سیستم بالا و در غلظتهای داده شده محاسبه نموده ایم. نتیجه آن در شکلهای ۲، ۳، ۴ و ۵ خلاصه شد است.

۲- روش اندازه گیری گرما

برای اندازه گیری گرمای ناشی از اختلاط دو نمک مورد نظر در دمای آزمایش، از میکرو کالریتر کالوه که یک کالریتر دیفرانسیلی بسیار دقیق است، استفاده شده است. طرز کار آن در مراجع زیادی شرح داده شده است. در فصل دوم رساله دکترای دولتی حسین آقائی (۱۹۷۴) مرجع دوم این مقاله شرح کوتاهی از آن آمده است. در دمای آزمایش، (۷۲۳ K) برمیدهای به کار رفته به حالت جامداند و نیتراها به حالت مذاب میباشد. در هر آزمایش مقدار معینی نیترا که با دقت ۱ ر. میلی گرم توزین و در یک لوله آزمایش از کوارتز قرار داده می شود، در لوله بلندی از پیرکس جای میگردد. این لوله در یکی از دو محفظه درونی میکرو کالریتر قرار میگردد.



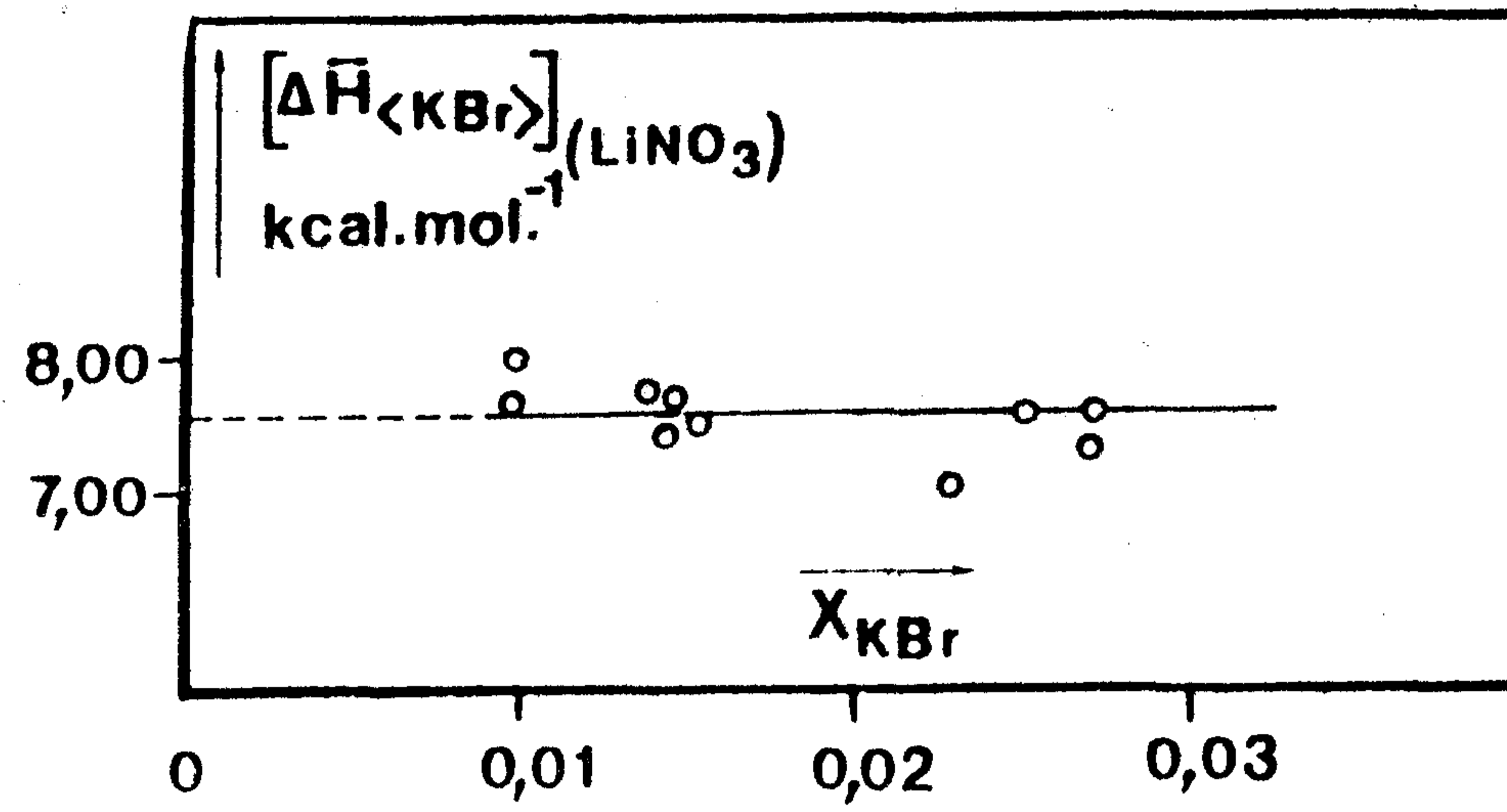
شکل ۱- نمودار ساده سیستم متقابل



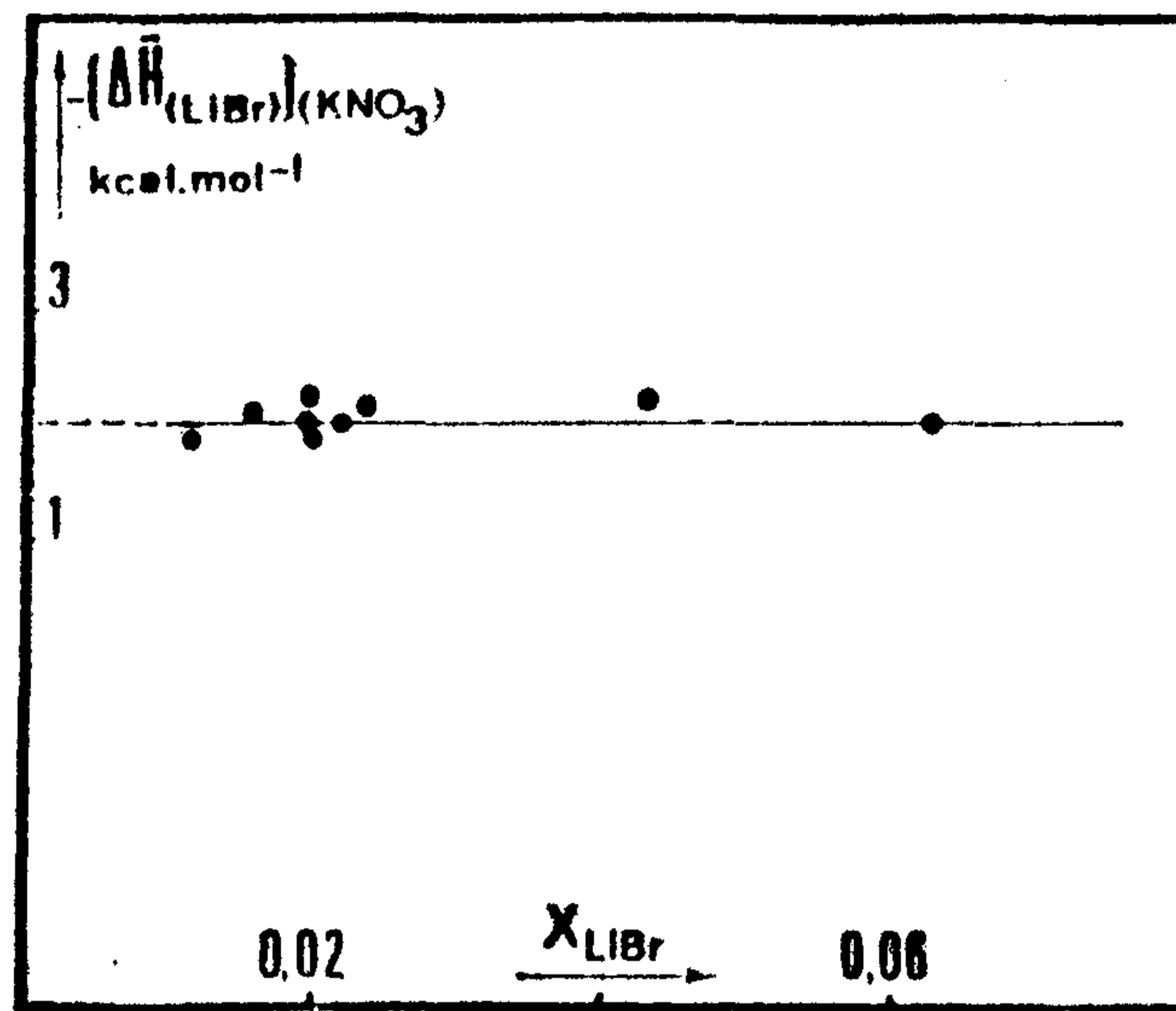
مطالعه تغییر انتالی در تشکیل مخلوطهای مذاب در چهار سیستم دوتائی بایون مشترک «نیترا لیتیم نیترا پتاسیم»، «برمید

۱- quasibinary system ۲- reciprocal system

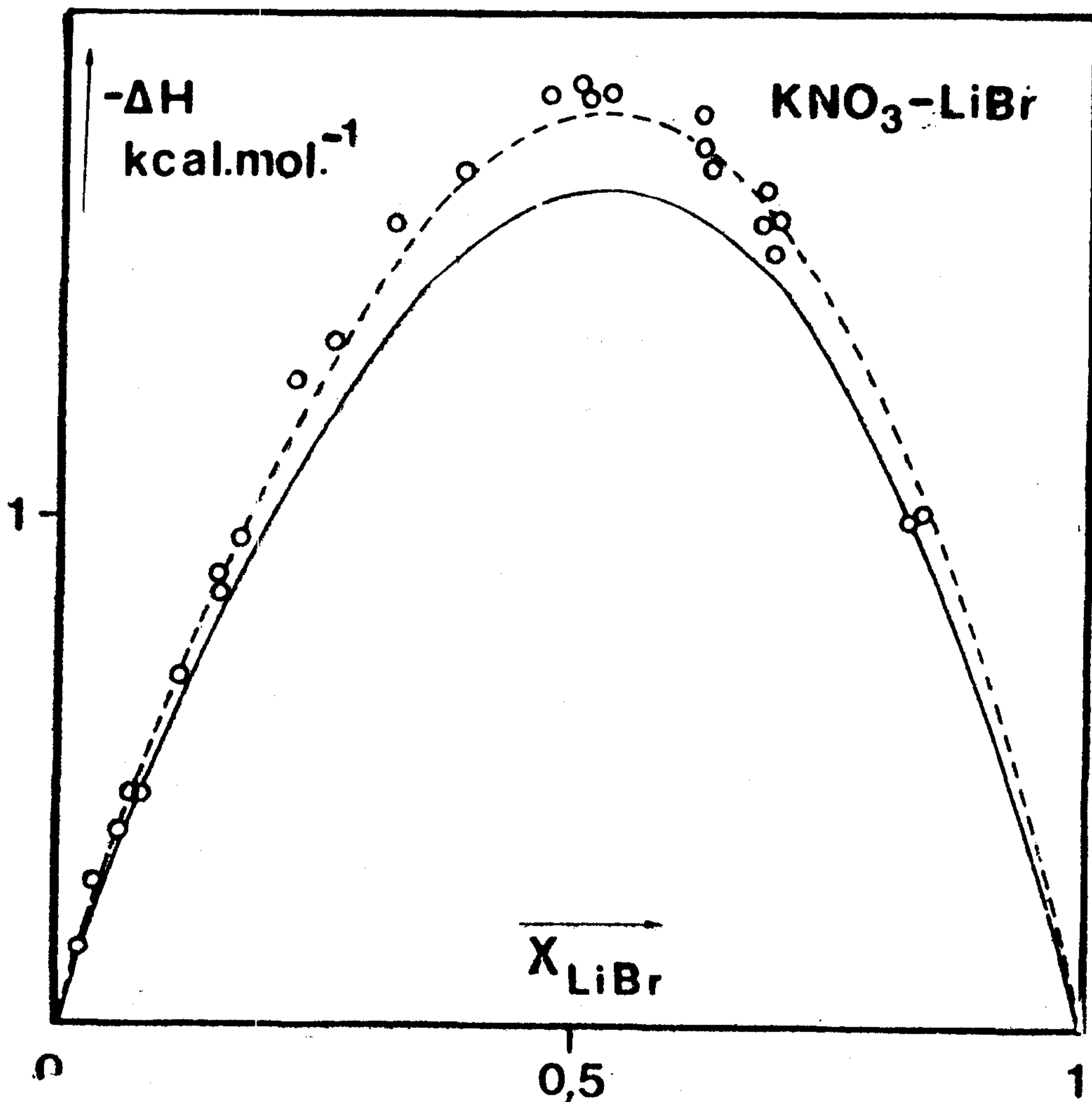
*- بخش تجربی این کار در آزمایشگاه شیمی فیزیک عمومی (واحد میکرو کالریتری) دانشگاه Provence ماری - فرانسه مرکز Saint Charle صورت گرفته است.



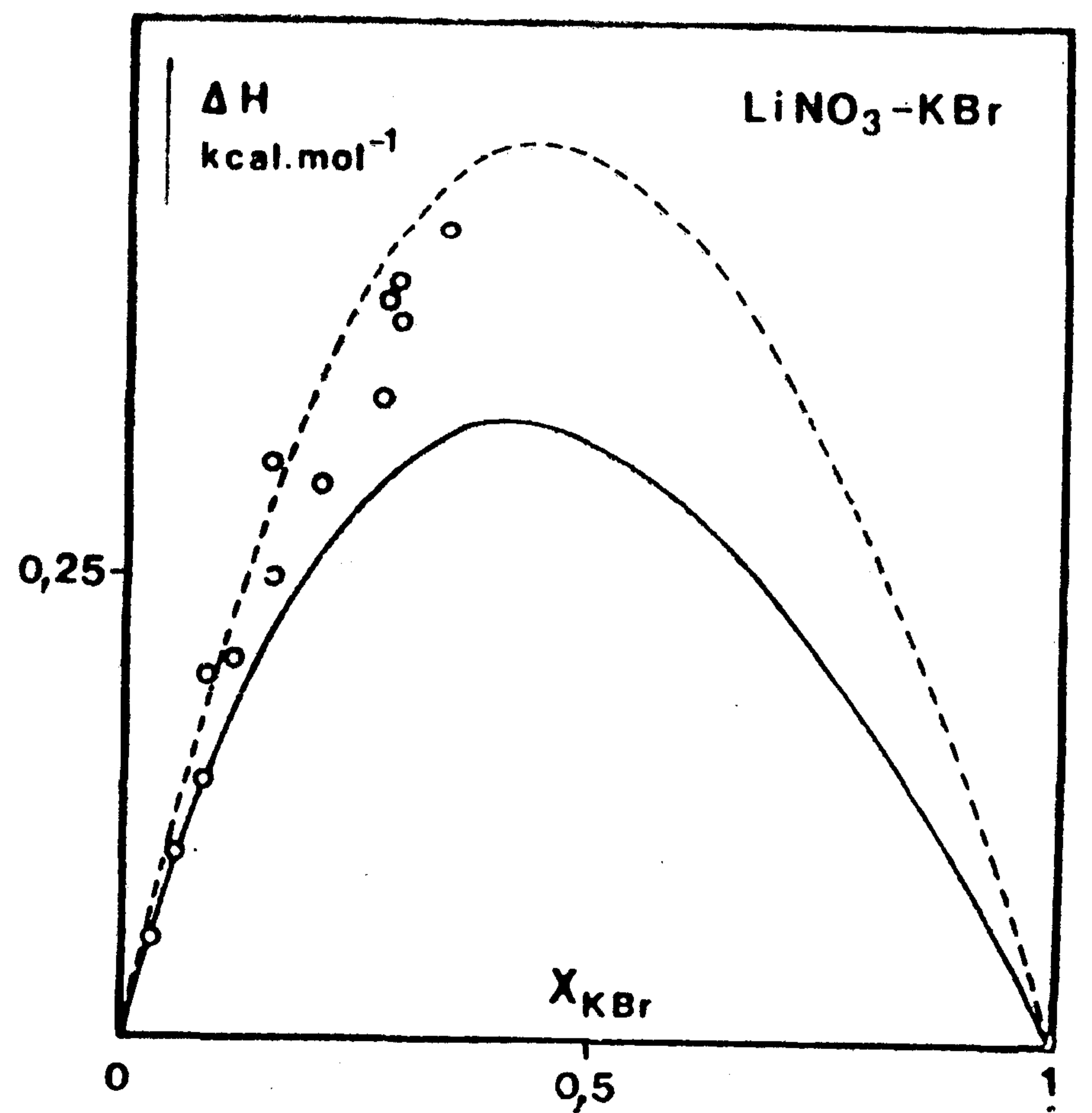
شکل ۲- انتالپی انحلال یک مول برسدپتاسیم جامد در نیترات لیتیم مذاب در محلول رقیق.



شکل ۳- انتالپی انحلال یک مول برمید لیتیم جامد در نیترات پتاسیم مذاب در محلول رقیق.



شکل ۵- تغییر انتالپی تشکیل مخلوطهای نیترات پتاسیم - برمید لیتیم در محلولهای غلیظ.



شکل ۶- تغییر انتالپی تشکیل مخلوطهای نیترات لیتیم - برمید پتاسیم در محلولهای غلیظ.

۳- میزان خالصی نمکها

نیتراهای بکار رفته از کارخانه Merk آلمان بوده است. میزان خالصی آنها بیش از ۹۹٪ است. برخی ناخالصیهای انیونی نظیر Cl^- ، SO_4^{2-} ، IO_3^- و غیره به مقدار بسیار کم با آنها همراه بوده است. مقدار بسیار کمی از کاتیونهای سرب، آهن، کلسیم و سدیم نیز در نیتراها موجود بوده است.

برمیدهای مورد استفاد نیز از کارخانه Merk آلمان بوده است که میزان خالصی آنها فوق العاد زیساد است و به حدود ۹۹٫۹٪ میرسد.

۴- دقت اندازه گیریها

در محاسبه ΔH تشکیل مخلوطهای مورد مطالعه خطاهائی به شرح زیر دخالت میکنند:

الف- خطای وابسته به اندازه گیری سطح زیر منحنی: حداکثر

٪۱

ب- خطا در تعیین عوامل درجه بندی کالریمتر از قبیل مقاومت الکتریکی، شدت جریان، زمان، ظرفیت گرمائی و غیره: در حدود ۲٪
ج- خطای وابسته به برخی عوامل دیگر نظیر توزینها و اثرات گرمائی مزاحم: حداکثر ۱٪ به این ترتیب حداکثر خطای وابسته به ΔH های گزارش شده در حدود ۵٪ است.

برای اطمینان از درستی کاردستگاه میکرو کالریمتر وضامم آن برخی انداز گیریها که قبلا توسط (Blander ۱۹۶۴) و (۱۹۶۳) Kleppa صورت گرفته است، تکرار کرده ایم. سازگاری میان نتایج حاصل از اندازه گیریهای ما و مرجعهای یاد شده، بیش از ۹۸٪ بوده است.

۵- خلاصه نتایج حاصل از اندازه گیریها

از مجموع انداز گیریهای که نتایج آنها در شکلهای ۲ انی ه ارائه شده است دو نتیجه کلی به دست آمده است؛ یکی تعیین تغییر انتالپی وابسته به انحلال یک مول از هریک از برمید های لیتیم و پتاسیم در مقدار زیادی از نیتراهای مذاب مورد نظر، دیگری تعیین چگونگی بستگی ΔH_{mix} (تغییر انتالپی در تشکیل یک مول مخلوط مذاب در دمای آزمایش) با غلظت در هر یک از سیستمهای دوتائی مورد مطالعه. این نتایج عبارتند از:

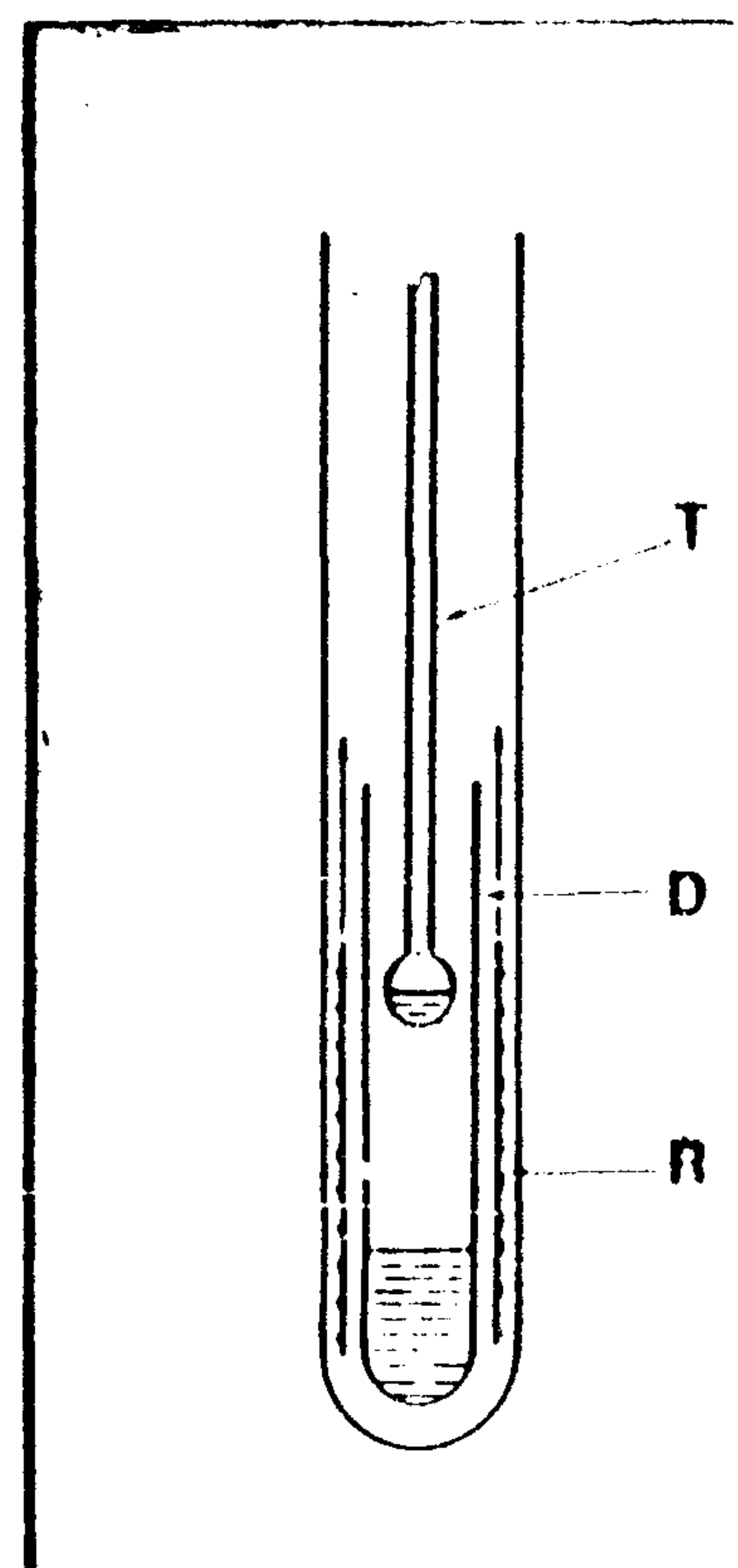
الف- در مورد سیستم «نیترا لیتیم-برمید پتاسیم»

$$[\Delta \bar{H}^{\infty}]_{LiNO_3(l)}^{KBr(s)} = 7.57 \pm 0.32 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$[\Delta \bar{H}^{\infty}]_{LiNO_3(l)}^{KBr(l)} = 2.55 \pm 0.32 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

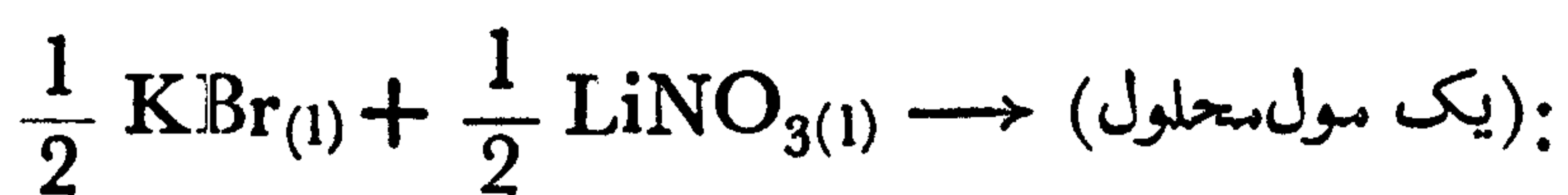
$$\Delta H_{mix} = X_{KBr} \cdot X_{LiNO_3} (2.55 - 1.83 X_{KBr}) \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

در محفظه دیگر آن، لوله بلندی شبیه لوله اول که در آن یک لوله آزمایش خالی جای دارد، قرار میگیرد. برمید مورد نظر که با دقت ۱٪ میلی گرم توزین میشود، در داخل یک حباب شیشه ای جای میگیرد و سپس حباب به انتهای یک سیله شیشه ای از پیرکس جوش داده میشود. و مطابق شکل ۶- در فاصله کمی از نیترا قرار میگیرد.

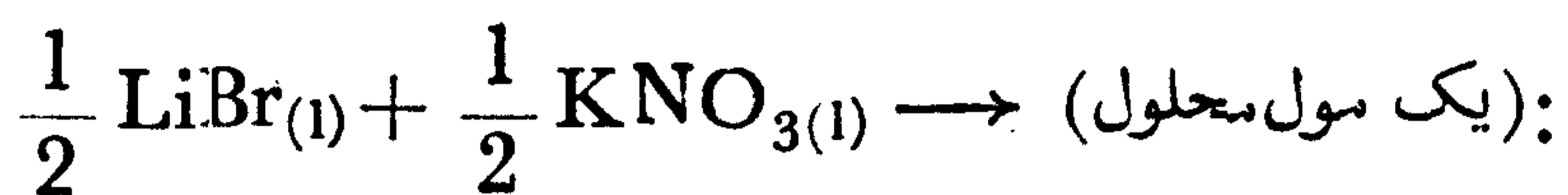


شکل ۶- ترتیب قرار گرفتن حباب شیشه ای دارای برمید بر بالای نیترا مذاب.

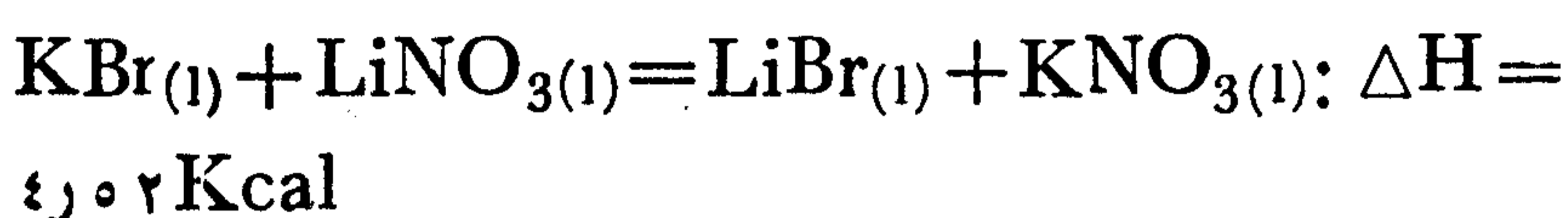
پس از فراهم سازی مقدمات بالا، بایستی نزدیک به ۲ ساعت منتظر ماند تا تعادل دمائی در داخل کالریمتر برقرار شود. پس از آن حباب دارای برمید به داخل نیترا مذاب فرو برده و با اندک فشاری آنرا می شکنند. برمید جامد در نیترا مذاب حل می شود. گرمای مبادله شده از آن، تغییر دمائی را در این محفظه نسبت به محفظه دیگر کالریمتر ایجاد میکند. این تغییر دما باعث میشود که یک اختلاف پتانسیل الکتریکی در ترموکوپلهای درون محفظه ها پدیدار گردد. این اثر در سیستم نسبتا پیچیده میکرو کالریمتر تقویت شده و سرانجام یک منحنی پیک مانند توسط قسمت ثبت کننده سیستم ترسیم میشود که سطح زیر آن با گرمای حاصل از اختلاط دو نمک درهم متناسب است. ارزش گرمائی سطح زیر منحنی توسط آزمایش مستقل دیگر و به کمک رها کردن مقادیر معینی از اجسامی مانند طلا یا پلاتین که ظرفیت گرمائی آنها به دقت معلوم است، به درون مخلوط مذاب دو نمک در کالریمتر، تعیین می شود.



$$\Delta H_{\text{mix}} = + 0.41 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{\text{mix}} = - 0.85 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$



تغییر انتالپی در واکنش جابجائی بالا زائیده تغییر عکس-العمل‌های گوناگون بین یونی است که در جریان آن پیش می‌آید. عکس‌العمل‌های بین یونی ممکن است از منشاهاى متفاوتی باشد. عکس‌العمل‌های کولمبی، قطبش پذیری و اثر لاندن از آن‌گونه‌اند. قطبش‌پذیری و اثر لاندن در مورد یونهای بزرگتر نمایان تر است. این مطلب قابل توجه است که در این میان یون کوچک Li^+ در مقایسه با یونهای فلزات قلیائی دیگر، با سهولت بیشتری میتواند به یون غیر کروی NO_3^- نزدیک شود و با آن تائیر متقابل برقرار کند. به همین دلیل زوج $\text{KBr} - \text{LiNO}_3$ از زوج $\text{LiBr} - \text{KNO}_3$ پایدارتر است و سهم عمده‌ای از ΔH° واکنش جابجائی به آن مربوط است.

در مرحله ب کاتیون Li^+ در حل شده و حلال مشترک است. در واقع انحلال شامل اختلاط آنیونهای Br^- و NO_3^- در هم است. شعاعهای یونی آن دو به ترتیب 119 pm و 140 pm است. از تفاوت بسیار اندک این شعاعهای یونی از یکدیگر، تقریباً میتوان دریافت که انحلال برسد لیتیم مایع در نیترات لیتیم مذاب با تغییر انرژی گرمائی قابل توجهی همراه نباشد. تجربه این نظر را تأیید میکند. انتالپی برسد لیتیم در حال تاخیر در انجماد در نیترات لیتیم مذاب، در محلول بینهایت رقیق و در دمای 223 K در حدود یک مقدار تقریبی 0.9 کالری برمول شده است.

در انحلال مرحله ج، انیون NO_3^- در دو نمک مشترک است. کاتیونهای آنها K^+ و Li^+ است. ابعاد این کاتیونها به نحو قابل توجهی متفاوت از یکدیگر است. در شیمی معدنی Huheey سوم (۱۹۸۳) برای شعاع یونی آن دو به ترتیب 133 pm و 140 pm گزارش شده است. از همین رو میتوان انتظار داشت که ΔH انحلال این دو در یکدیگر قابل توجه باشد، برای انتالپی انحلال KNO_3 مذاب در LiNO_3 مذاب در محلول بینهایت رقیق مقدار 0.1 ± 2.15 کیلو کالری برمول گزارش شده است (مرجع اول). این آزاد شدن انرژی گرمائی بطور عمده زائیده کاهش دافه کولمبی بین کاتیونهای در محلول، در مقایسه بانمکهای مذاب خالص میباشد. مدل ساده زین این مطلب را بهتر توضیح میدهد.

ب- در مورد سیستم «نیترات پتاسیم - برسد لیتیم»

$$[\Delta \bar{H}_{\text{LiBr}(s)}^{\infty}]_{\text{KNO}_3(1)} = -2.03 \pm 0.15 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$[\Delta \bar{H}_{\text{KBr}(1)}^{\infty}]_{\text{KNO}_3(1)} = -6.05 \pm 0.15 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = X_{\text{LiBr}} \cdot X_{\text{KNO}_3} (-6.01 - 2.9 X_{\text{LiBr}} + 0.8 X_{\text{LiBr}}^2) \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

۴- تجزیه و تحلیل نتایج تجربی

الف - سیستم: $\text{KBr} - \text{LiNO}_3$

در دمای آزمایش، حل شدن برسد پتاسیم جامد در نیترات لیتیم مذاب معادل دو رویداد هم زمان است. یکی ذوب برسد پتاسیم جامد در آن دما و دیگری انحلال برسد مایع در حال تاخیر در انجماد در نیترات لیتیم مذاب. آقائی (۱۹۷۴) برای ΔH ذوب برسد پتاسیم در دمای آزمایش مقدار 0.2 ره کیلو کالری برمول را محاسبه کرده است، (مرجع دوم). با توجه به آن و با در نظر گرفتن نتایج تجربی این کار، برای انتالپی انحلال برسد پتاسیم مایع (در حال تاخیر در انجماد) در نیترات لیتیم مذاب در محلول بینهایت رقیق بدست می‌آوریم:

$$[\Delta \bar{H}_{\text{KBr}(1)}^{\infty}]_{\text{LiNO}_3(1)} = 2.55 \text{ Kcal. mol}^{-1}$$

برای توضیح گرماگیر بودن انحلال بالا میتوان فرآیند انحلال مذکور را به سه مرحله به شرح زیر تقسیم نمود:

الف -



ب -



ج -

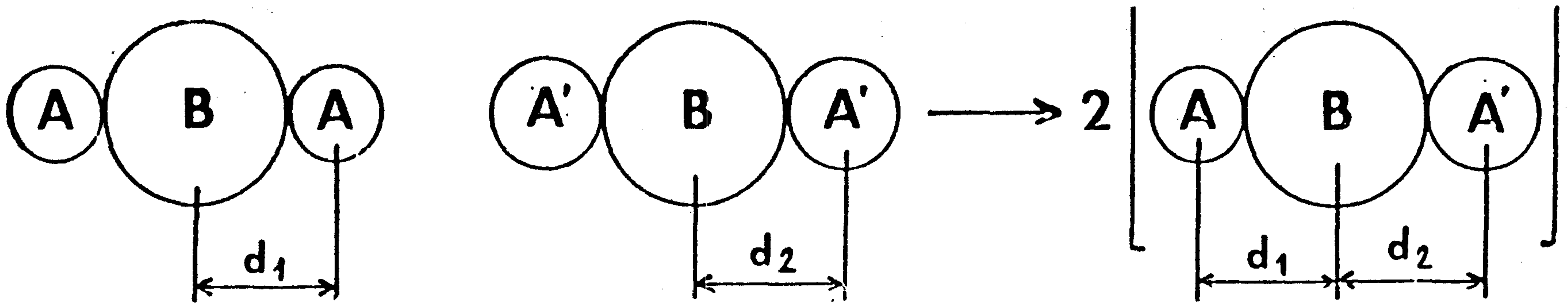


مقادیر ΔG° و ΔH° وابسته به واکنش جابجائی الف را از داده های ترمودینامیکی که توسط Rossini (۱۹۵۲) گزارش شده است، محاسبه کرده ایم.

$$\Delta G^\circ = 3789 + 0.06 \times 10^{-2} T \text{ Kcal}$$

$$\Delta H^\circ = 3789 \text{ Kcal}$$

از آنجا که مقادیر محاسبه شده بالا با خطاهای قابل توجهی همراه است، لذا سعی کرده ایم که مقدار ΔH° را مستقیماً از نتایج اندازه گیریهای این کار به شرح زیر محاسبه کنیم.



کامل دارد.

ب- سیستم $\text{LiBr} - \text{KNO}_3$

چگونگی تجزیه و تحلیل تجربی مربوط به سیستم نیتراپتاسیم برمیدالیتیم، براساس روشی است که برای سیستم نیتراپتاسیم - برمید پتاسیم به کار رفت. یک تفاوت چشمگیر در این حالت آن است که ΔH_{mix} های تشکیل محلول برخلاف قبل، مقادیر منفی میباشد. این موضوع ناشی از این واقعیت است که سیستم $\text{LiBr} - \text{KNO}_3$ در مقایسه با سیستم $\text{KBr} - \text{LiNO}_3$ نا پایدارتر میباشد.

تخمین انتالیپی انحلال برمیدالیتیم مایع در نیتراپتاسیم مذاب در محلول بینهایت رقیق طبق تساوی زیر میباشد.

$$\begin{aligned} [\Delta \bar{H}_{\text{LiBr}(1)}^{\infty}]_{\text{KNO}_3(1)} &= -\Delta H^\circ + \\ &+ [\Delta \bar{H}_{\text{LiNO}_3(1)}^{\infty}]_{\text{KNO}_3(1)} + [\Delta \bar{H}_{\text{KBr}(1)}^{\infty}]_{\text{KNO}_3(1)} \end{aligned}$$

جواب حاصل از این تخمین ۷۸-۰ کیلوکالری برمول است که با مقدار تجربی آن $۰.۰ \text{ Kcal mol}^{-1}$ بسیار نزدیک است. تخمین ΔH_{mix} تشکیل محلول درگسترده تمام غلظتها بر پایه رابطه زیر است.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix}} &= -X_{\text{KNO}_3} \cdot X_{\text{LiBr}} \Delta H^\circ + X_{\text{KNO}_3} \\ &[\Delta H_{\text{K}^+ (\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)} + \Delta H_{\text{NO}_3^- (\text{Li}^+, \text{K}^+)}] \\ &+ X_{\text{LiBr}} [\Delta H_{\text{Li}^+ (\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)} + \Delta H_{\text{Br}^- (\text{Li}^+, \text{K}^+)}] \end{aligned}$$

نتایج حاصل از این تخمین به صورت منحنیهای ممتد و خط بریده در شکل ۰ نشان داده شده است. منحنی خط بریده با نتایج تجربی که به صورت دایره مشخص شده است سازگاری کامل دارد

Forland (1955) رابطه زیر را برای محاسبه سهم تغییر

انرژی کولمبی ناشی از تعویض کاتیونها را پیشنهاد کرده است

$$\Delta U_c = -\frac{Nze^2}{2} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2$$

(Z) عده کاتیونهای است که در اولین لایه کاتیونی در اطراف یک کاتیون معینی قرار دارد. N عدد آووگادرو است. A و A' معرف کاتیونهاست و B آنیون موردنظر را نشان میدهد.)

در محلولهای غلیظ، توضیح تغییر انتالیپی در تشکیل مخلوطهای دارای یون متفاوت دشوار و پیچیده است. در مورد آن بایستی عوامل متعددی که متشاهای گوناگون دارند، در نظر گرفت. Blander (1963) نظریه محلولهای همسازشی و Gaune (1973) مدل یونهای محصور را به منظور تجزیه و تحلیل و معرفی خواص ترمودینامیکی مذابهای دارای چهار نوع یون متفاوت طراحی کرده اند. براساس آنها، ΔH تشکیل محلول درموقعی که توزیع یونها در محلول اتفافی است، درگستره هرغلظتی از رابطه زیر قابل پیش بینی میباشد.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix}} &= X_{\text{LiNO}_3} \cdot X_{\text{KBr}} \Delta H^\circ + X_{\text{LiNO}_3} [\Delta H_{\text{Li}^+} \\ &(\text{NO}_3^-, \text{Br}^-) + \Delta H_{\text{NO}_3^- (\text{Li}^+, \text{K}^+)}] \\ &+ X_{\text{KBr}} [\Delta H_{\text{K}^+ (\text{NO}_3^-, \text{Br}^-)} + \Delta H_{\text{Br}^- (\text{Li}^+, \text{K}^+)}] \end{aligned}$$

در شکل ۰ تغییرات ΔH_{mix} تشکیل محلول برحسب کسرمولی برمید پتاسیم (X_{KBr}) با استفاده از رابطه بالا ترسیم شده است. منحنی ممتد براساس $\Delta H^\circ = ۳۸۹ \text{ Kcal}$ بدست آمده است. منحنی خط بریده براساس $\Delta H^\circ = ۴۰۲ \text{ Kcal}$ حاصل شده است. دایره‌های نشان داده شده در شکل نتایج تجربی را نشان میدهد، بطوریکه دیده میشود، منحنی خط بریده با نتایج تجربی سازگاری

References

- Aghaie, Hossein. (1985) Theoretical and experimental study of enthalpies of mixing in binary fused alkali nitrate mixtures. *Iranian J. Chem, & Chem. Eng.*, **5**, 4 - 13.
- Aghaie, Hossein. (1974) *Etude Des fonctions thermodynamiques*. Thèse Doct, Sci. Phys., Marseille, 10 Juillet 1974.
- Blander, M. and Yosim, S. J. (1963) Conformal Ionic Solutions. *J. Chem. Phys.*, **39**, 2610.
- Blander, M. (1964) *Molten salts chemistry*, Editor Blander M. Intersciences publishers.
- Calvet, E. and Part, H. (1955) *Microcalorimetric*, Paris, Masson.
- Forland, T. (1955) An Investigation of the activity of calcium carbonate in mixtures of fused salts *J. Phys. Chem.*, **59**, 152.
- Gaune Escard et al. (1973) Le modèle en «ions entoures» *J. Chim. Phys.*, **7 - 8**, 1033.
- Hersh, L. S. and Kleppa, O. J. (1965) Enthalpies of mixing in some binary liquid halide mixtures. *J. Chem. Phys.*, **42**, 1309 - 1322.
- Huheey, J. E. (1983) *Inorganic Chemistry*, Third Edition Editor Malvina W., Harper & Row publishers. A - 90, Appensix 1.
- Kleppa, O. J. and Meschel, S. V. (1963) Thermochemistry of anion mixtures in simple fused salt systems. *J. Phys. Chem.*, **67**, 668 - 671.
- Rossini, F. D. (1952) *Selected values of chemical thermodynamic properties*. U. S. N. B. Cir. 500.