

# 気液平衡表現式の図的検討法について:

van Laar 式, 碓式, Wilson 式の場合

長谷昌紀・久保レイ子・南島兆司\*

(受理 昭和 48 年 5 月 31 日)

## CONFORMITY TEST OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM EQUATION BY GRAPHICAL EXPRESSION: IN THE CASES OF VAN LAAR, IKARI AND WILSON EQUATIONS

Masanori NAGATANI, Reiko KUBO, Choji NAJIMA\*

For binary solution, the van Laar, Ikari and Wilson equations have been represented graphically by using a function  $q$ , which is defined as the quotient of  $Q$  function divided by the product of the mole fractions,  $x_A x_B$ . Furthermore, sixty curves of  $q$  vs.  $x_A$  determined from the actual isothermal binary data have been shown.

On the basis of these graphs, the three equations are compared with each other, and the conformities to the real systems are discussed.

These graphical expressions may be useful at the first stage of seeking the best fitting values of parameters in the equations.

### 1. 緒 言

過剰 Gibbs エネルギーは、溶液の重要な熱力学的性質の一つであり、これを表現するために、多くの式が提出されている<sup>1)</sup>。標題にあげた三式の他に、最近の例でも Flory の理論<sup>2)</sup>、Heil の式<sup>3)</sup>、NRTL 式<sup>4)</sup> その他相当な数にのぼる。これらに関する詳細については文献1)を参照していただきたい。

上記の諸式と実測値との一致性を比較検討した研究も非常に多い<sup>1)</sup>。しかし、これらでは、目的関数として  $Q$  関数、活量係数、 $x$ - $y$  関係等多様なものが場合に応じて選ばれており様々である。さらに、その一致性を表すに際して、誤差の組成変化まで図示して詳しく表すか、単に適当な数値一つ、例えば誤差の二乗平均を用いるかの選択の問題が起る。すなわち、多数の系について報告した場合<sup>5)</sup>には後者によらざるをえないし、前者を採っている論文では、相対に系の数が少なく、それだけに視野のせまい検討になる傾向が認められる。

ある表現式の性格を詳しく調べるためには、パラメーターを系統的に変化させ  $Q$  関数 ( $Q$ ) 対組成 ( $x_B$ ) あるいは活量係数対組成なりを図示することが有益である。 $Q$  関数の場合には一本の曲線で図示され簡単ではあるが、組成の両端において  $Q$  が 0 に定まっているため、 $Q$  を図示しても系の特徴があまりよくは現われない。一方、活量係数 (各純成分を基準にとる) 対組成を図示した場合には、特に無限希釈の側では固有の値を示し、系の特徴をよく反映する。しかし、二成分系においては通常  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  の二本の線を要するので図が繁雑になる。

そこで、本研究では、上記の点を改善するために、 $q(=Q/x_A x_B)$  なる関数<sup>54)</sup>を用い、これを図示する方法によって二成分系について標記三式の表現性の相違、等温気液平衡の実測値との一致性、等を検討した。

### 2. $q$ 関数による表現

$Q$ ,  $q$ , 1 モル当り過剰 Gibbs energy  $\Delta\bar{G}^E$ , 活量係数

\* 鹿児島大学大学院化学工学専攻 (47入)

$\gamma_A, \gamma_B$  等の関係は次式(1)(2)で与えられる<sup>54)</sup>.

$$Q = \frac{\Delta \bar{G}^E}{RT} = x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B \quad (1)$$

$$q = \frac{Q}{x_A x_B} = \frac{\ln \gamma_A}{x_B} + \frac{\ln \gamma_B}{x_A} \quad (2)$$

この  $q$  関数について、主な性質、特徴を述べておく。正則溶液においては、混合の過剰 Gibbs エネルギーは  $\Delta \bar{G}_m^E = \Omega x_A x_B$  である。 $\Omega$  は成分 A, B の相互作用の定数である。したがって、 $x_A x_B$  は  $\Omega = 1$  の場合の  $Q$  関数(これを  $Q_{u.r.}$  とする)であって単位正

則溶液ともいうべきものと考えられる。したがって  $q$  の意味を  $Q/Q_{u.r.}$  とみることもできる。さらに、(1)、(2)式と Raoult の法則を考え合わせると  $q$  はそれぞれ  $x_A, x_B$  が 0 における無限希釈の  $\ln \gamma_A, \ln \gamma_B$  の値に等しくなることがわかる。<sup>54,55)</sup>

van Laar<sup>6)</sup>, 碓<sup>7)</sup>, Wilson<sup>8)</sup> の各式について、表現式中のパラメータの値を種々変化させた時の  $q$  対  $x_A$  の曲線を図示することによって、標記三式の性格、特長等を以下に検討する。

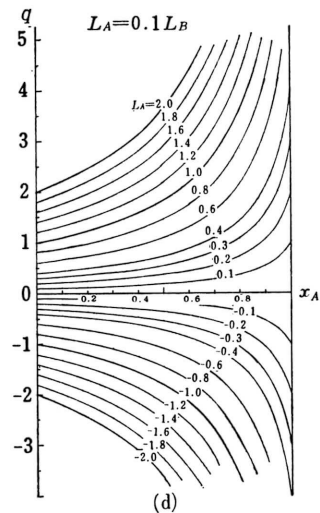
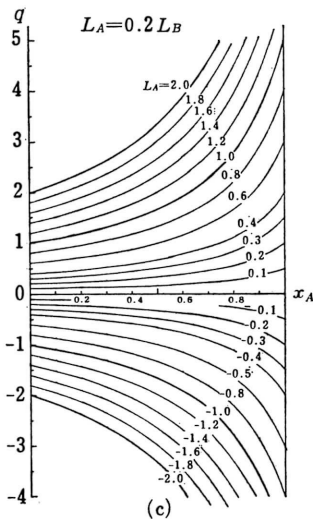
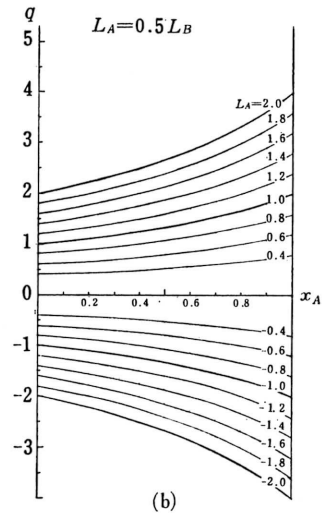
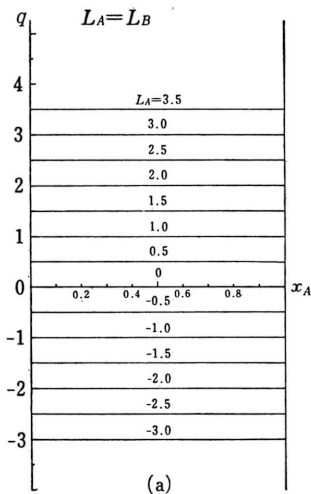


図1 van Laar 式の  $q$  対組成  $x_A$

2・1 van Laar 式<sup>6)</sup>

van Laar 式<sup>6)</sup> においては  $L_A, L_B$  をパラメーターとして活量係数及び  $Q$  関数が次式で与えられる。

$$\ln \gamma_A = \frac{L_A x_B^2}{\left(\frac{L_A}{L_B} x_A + x_B\right)^2} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_B = \frac{L_B x_A^2}{\left(x_A + \frac{L_B}{L_A} x_B\right)^2} \quad (4)$$

$$Q = \frac{L_A x_A x_B^2}{\left(\frac{L_A}{L_B} x_A + x_B\right)^2} + \frac{L_B x_A^2 x_B}{\left(x_A + \frac{L_B}{L_A} x_B\right)^2} \quad (5)$$

(2), (5)式から  $q$  関数は(6)式のごとく求められる。

$$q = \frac{L_A x_B}{\left(\frac{L_A}{L_B} x_A + x_B\right)^2} + \frac{L_B x_A}{\left(x_A + \frac{L_B}{L_A} x_B\right)^2} \quad (6)$$

(6)式において  $L_A, L_B$  に特定の値を与え(この場合  $L_A$  と  $L_A/L_B$  の値を定め)組成対  $q$  の関係をプロットしたのが図1(a)~(d)である。

よく知られている様に,  $L_A$  は  $\ln \gamma_A$  の  $x_A=0$  における値,  $L_B$  は  $\ln \gamma_B$  の  $x_B=0$  における値である。したがって,  $A$  成分の無限希釈状態における  $q$  の値は  $L_A$  であり, 同様に  $B$  成分の無限希釈時における  $q$  の値は  $L_B$  に等しい。(図1参照)

図の説明, 検討等は礎の式, Wilson 式の場合と共に3節に述べる。

2・2 礎の式<sup>7)</sup>

礎の式<sup>7)</sup> は  $\eta, \alpha, z$  をパラメーターとして活量係数  $\gamma_A, \gamma_B$  が次の(7), (8)式で与えられる。

$$\gamma_A = \left\{ \frac{\eta^{2(2\alpha-1)}}{x_A^2 (\eta^{2(2\alpha-1)} + 2\rho + \rho^2)} \right\}^{z/6} \quad (7)$$

$$\gamma_B = \left\{ \frac{\eta^{2(2-\alpha)} \rho^2}{x_B^2 (\eta^{2(2-\alpha)} \rho^2 + 2\rho + 1)} \right\}^{z/6} \quad (8)$$

但し,  $\rho$  は副変数であって, 正の値に限られ,  $x_A$  と次の関係にある。

$$\frac{x_B}{x_A} = \frac{\rho(\eta^{2(2-\alpha)} \rho^2 + 2\rho + 1)}{\eta^{2(2\alpha-1)} + 2\rho + \rho^2} \quad (9)$$

各パラメーターの物理的意味を概略紹介すると,  $\eta$  は温度  $T$  を陽に含むパラメーターで正の値に限られ, 理想溶液 ( $\eta=1$ ) からのずれを表す。  $\alpha$  は  $x_A=0.5$  に関する  $q$  の非対称性 ( $\alpha=1$  の時, 対称となる) を表すパラメーターである。  $z$  は格子モデルにおける最近接

格子点の数(配位数)である。

礎の式を図示する際の便利のため  $\eta, \alpha$  のかわりに平田ら<sup>9)</sup> が用いた様な  $I_A, I_B$  なるパラメーターを用いることにした。これらの間の関係は(10), (11)式で与えられる。  $I_A, I_B$  はいずれも正の値に限られ,  $I_A = I_B = 1$  のとき理想溶液を表す。

$$I_A = \eta^{2(2\alpha-1)}, \quad I_B = \eta^{2(2-\alpha)} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{\ln I_A^2 \cdot I_B}{\ln I_A \cdot I_B^2}, \quad \eta = I_A^{1/6} \cdot I_B^{1/3} \quad (11)$$

(7), (8), (9)式を  $I_A, I_B$  を用いて次のように書き直す。

$$\gamma_A = \left\{ \frac{I_A}{x_A^2 (I_A + 2\rho + \rho^2)} \right\}^{z/6} \quad (7')$$

$$\gamma_B = \left\{ \frac{I_B \rho^2}{x_B^2 (I_B \rho^2 + 2\rho + 1)} \right\}^{z/6} \quad (8')$$

$$\frac{x_B}{x_A} = \frac{\rho(I_B \rho^2 + 2\rho + 1)}{I_A + 2\rho + \rho^2} \quad (9')$$

(7'), (8')及び(1), (2)式より  $q$  関数は(12)式で表わされる。

$$q = \frac{z}{6} \left[ \frac{1}{x_B} \ln \left\{ \frac{I_A}{x_A^2 (I_A + 2\rho + \rho^2)} \right\} + \frac{1}{x_A} \ln \left\{ \frac{I_B \rho^2}{x_B^2 (I_B \rho^2 + 2\rho + 1)} \right\} \right] \quad (12)$$

van Laar 式の場合に準じて  $I_A/I_B$  と  $I_A$  をパラメーターとして  $q$  対  $x_A$  の関係を図2の(a)~(f)に示した。但し Wilson 式との対応を考えて  $z=3$  としている。(従来は, 簡単のため  $z=6$  とすることが多かった)

2・3 Wilson 式<sup>8)</sup>

Wilson 式<sup>8)</sup> は Hanks ら<sup>10)</sup> の用いた表現式によれば  $A_A, A_B$  をパラメーターとして, 活量係数及び  $Q$  関数が次式で与えられる。

$$\ln \gamma_A = -\ln(x_A + A_B x_B) + x_B \cdot \left( \frac{A_B}{x_A + A_B x_B} - \frac{A_A}{x_B + A_A x_A} \right) \quad (13)$$

$$\ln \gamma_B = -\ln(x_B + A_A x_A) + x_A \cdot \left( \frac{A_B}{x_A + A_B x_B} - \frac{A_A}{x_B + A_A x_A} \right) \quad (14)$$

$$Q = -x_A \ln(x_A + A_B x_B) - x_B \ln(x_B + A_A x_A) \quad (15)$$

従って  $q$  は(2), (15)式より(16)式のようになる。

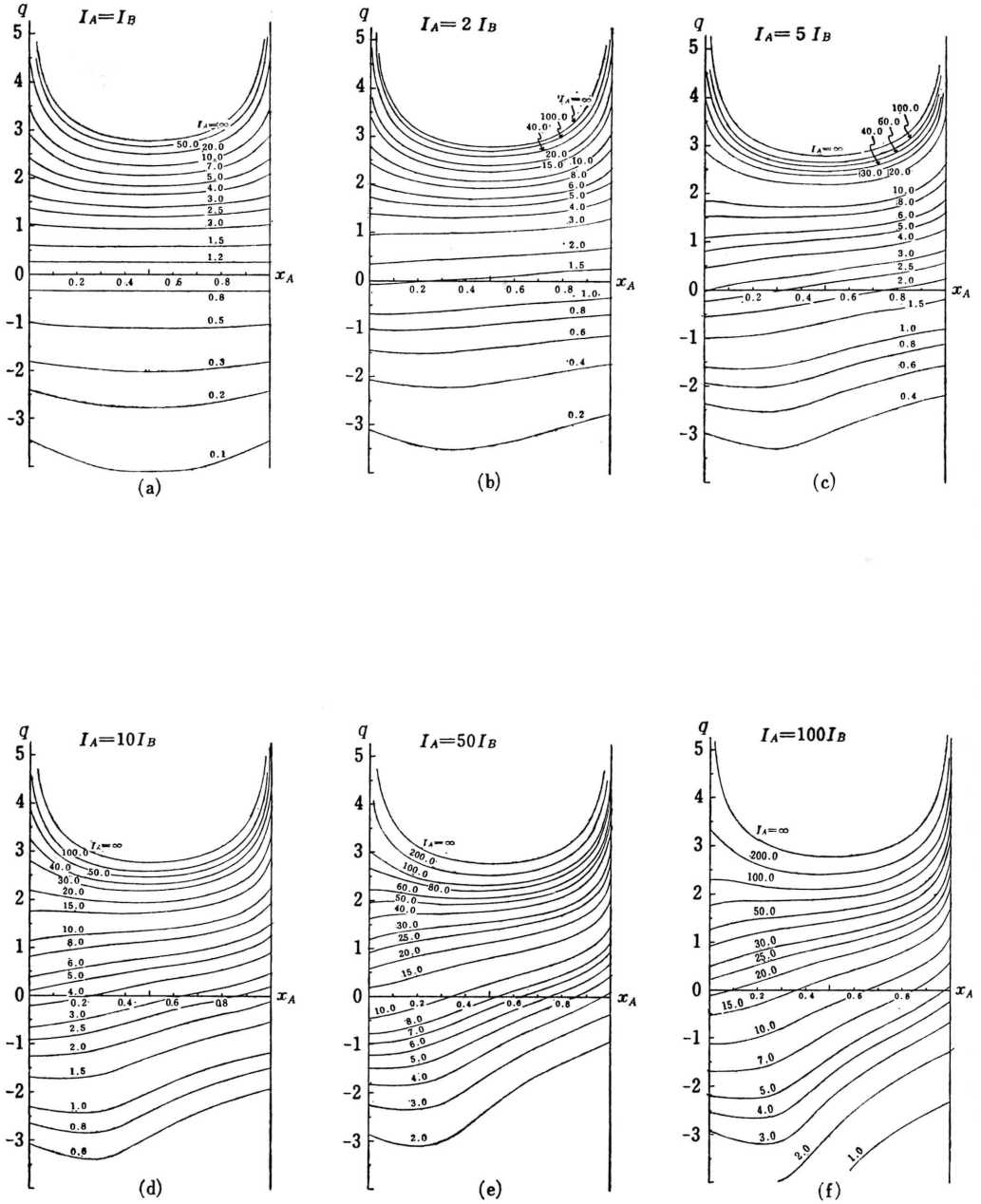


図2 礎式の  $q$  対組成  $x_A$

$$q = -\frac{1}{x_A} \ln(x_A + A_B x_B) - \frac{1}{x_A} \ln(x_B + A_A x_A) \quad (16)$$

パラメーター  $A_A, A_B$  はそれぞれ温度  $T$  を陽に含み、正の値に限られる。<sup>10)</sup> (16)式において  $A_A$  と  $A_A/A_B$  の値を定めて組成対  $q$  の関係をプロットしたのが図3(a)～(f)である。

2.4 実在系の  $q$  関数

60個の実在の二成分系について、等温気液平衡の実測値より常法<sup>11)</sup>と(2)式を用いて求めた  $q$  対組成の関係を図4の(a)から(r)までに示した<sup>註1)</sup>。

これら60組のデータは一方の成分が同一の、次の5つの系、図4の(a)～(c)のベンゼン系、(d)～(f)の四塩化炭素系、(g)～(l)のアルコール系、(m)～(p)の水系、(q)のアセトン系および(r)の個別の組に分けて示した。グラフが、理論曲線との比較し易さを考えて、全て右上りになる様に成分  $A, B$  を定めた。

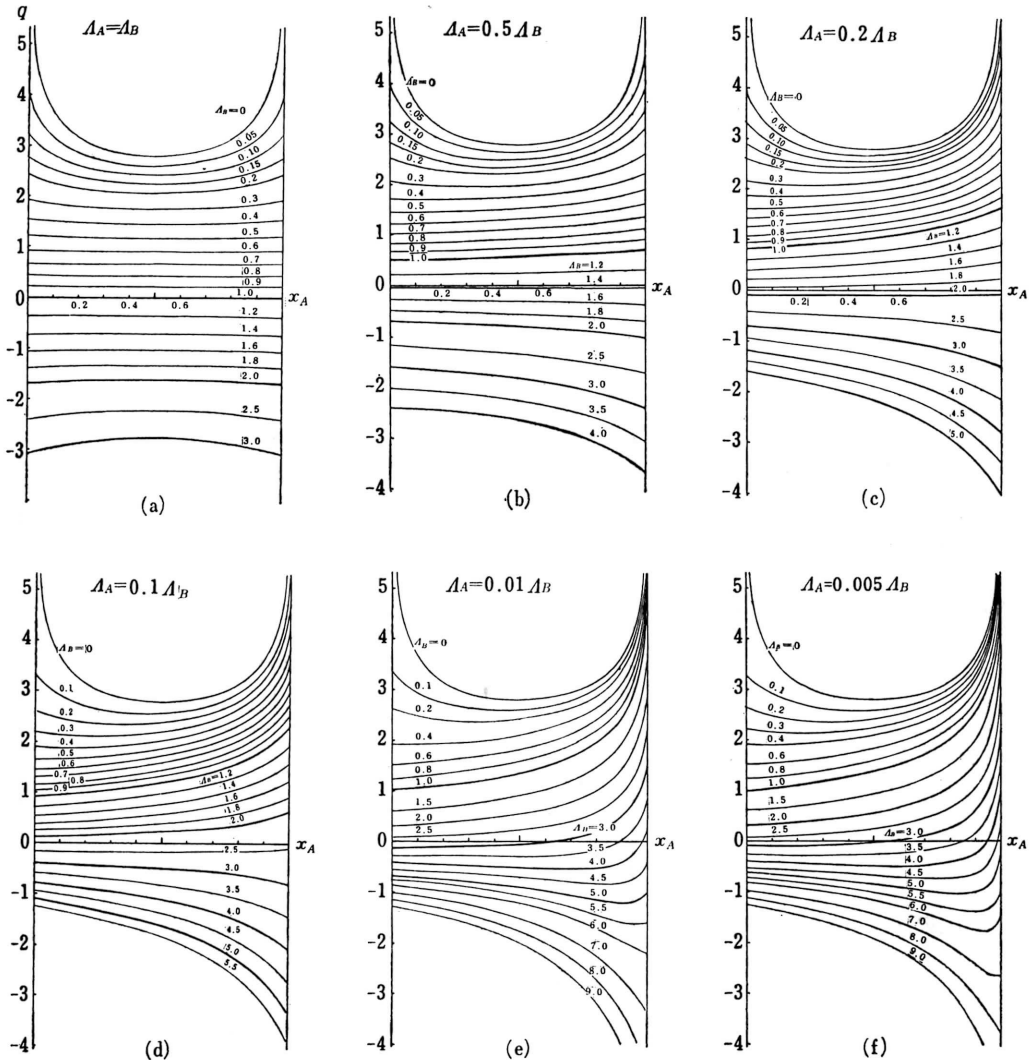


図3 Wilson 式の  $q$  対組成  $x_A$

註1) 酢酸を含む系では、気相における酢酸分子の会合を考慮する必要がある<sup>58)</sup>が、こゝでは一応理想気体の取扱いをしている。

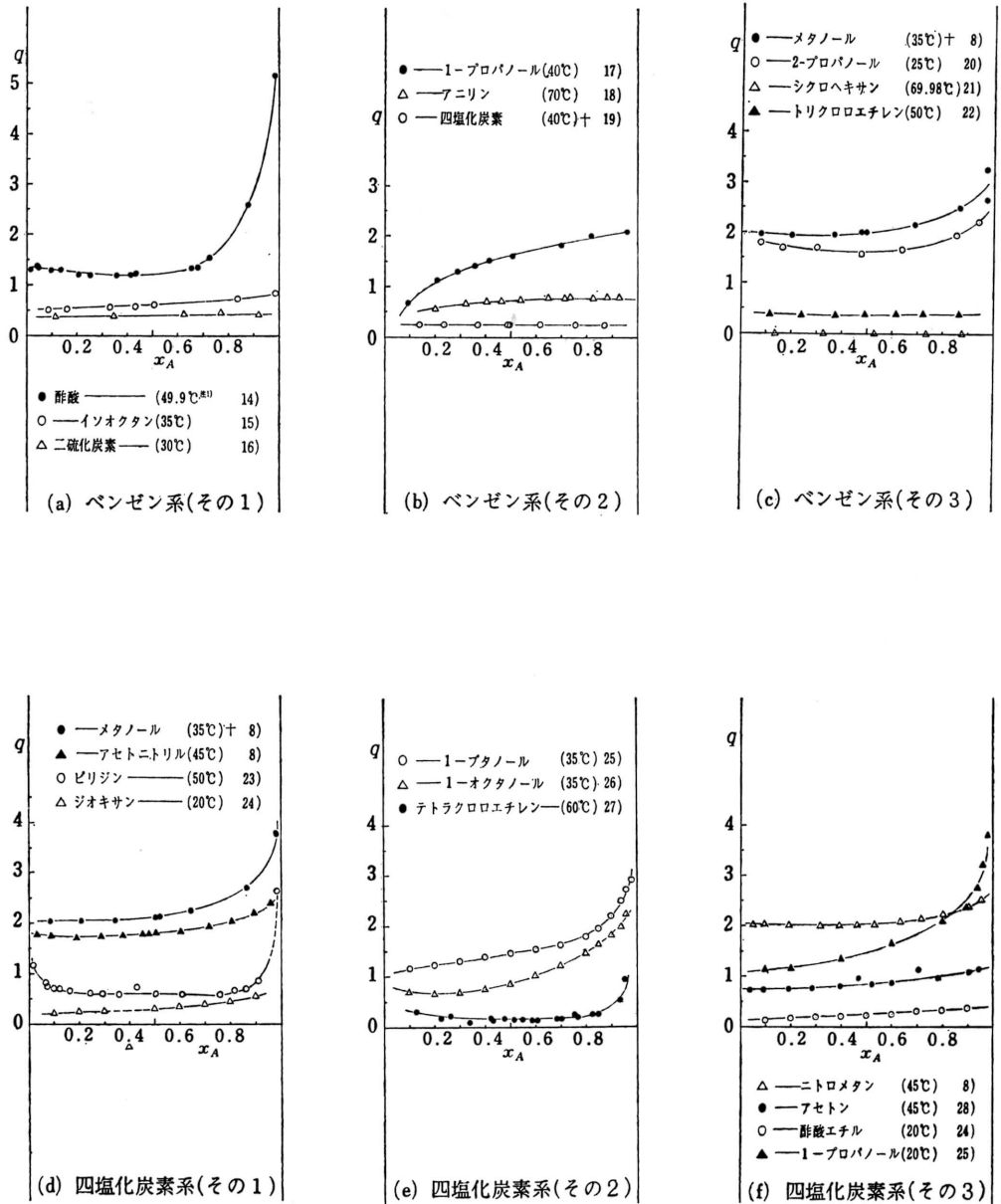


図4 実在系の q 対組成

——は一成分が共通の系の共通成分を示す。 —の印が他の成分名の前ならば共通成分がA成分であり後ならば、B成分である。†の印のある系は気相の非理想性(殆ど無視できる程度であるが)を考慮してqが求められたことを示す。

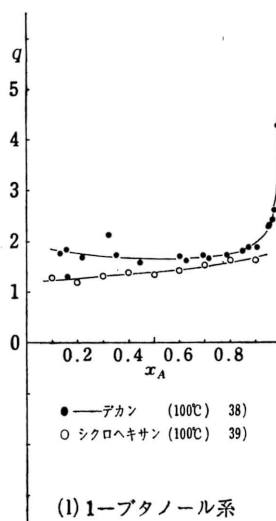
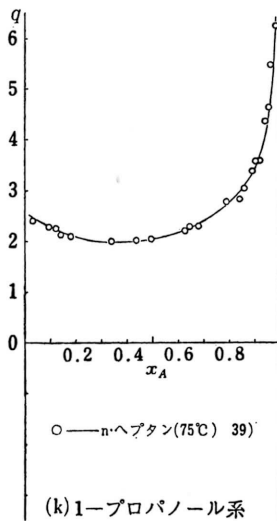
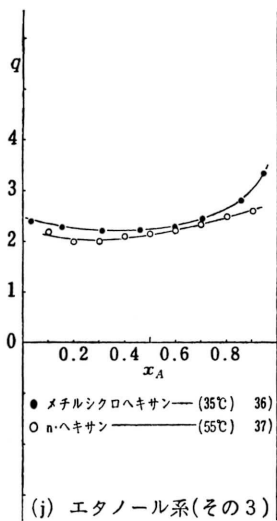
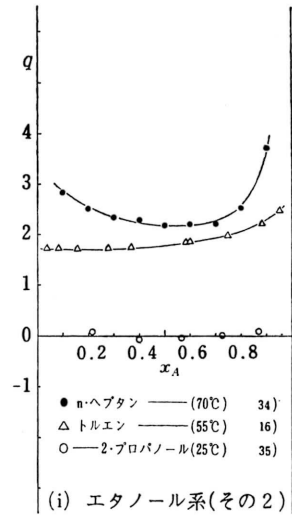
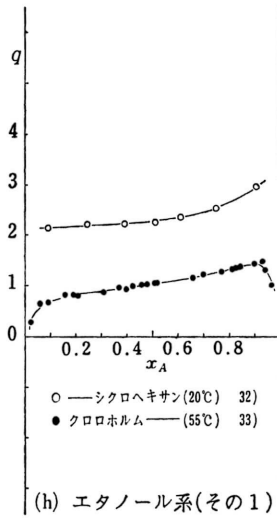
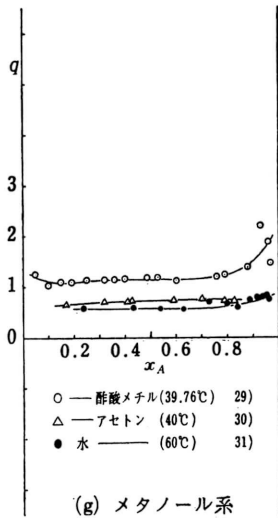


図4 実在系の q 対組成 (つづき)

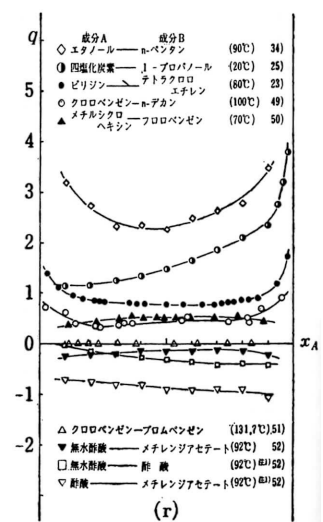
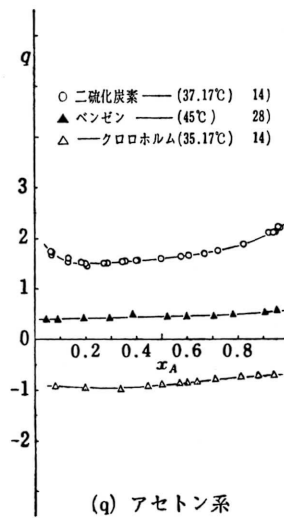
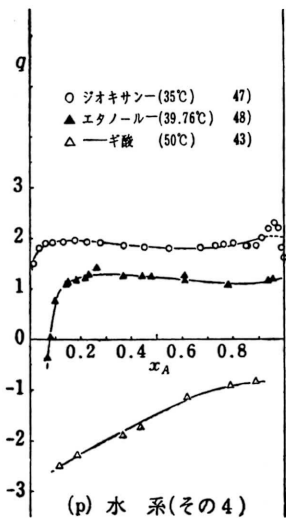
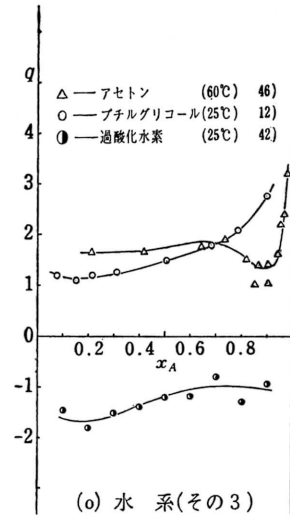
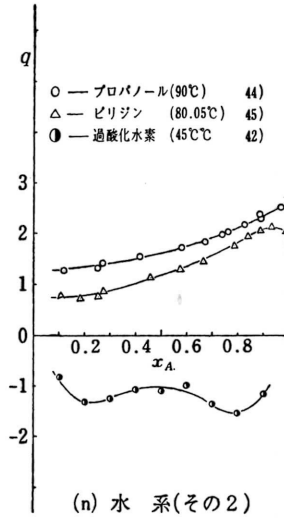
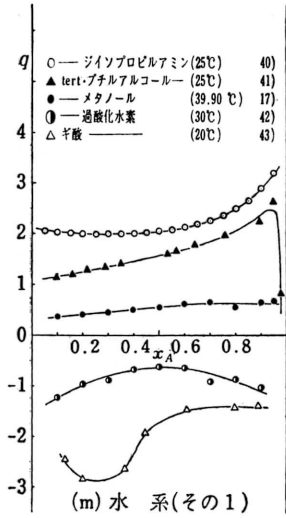


図4 実在系の q対組成 (つづき)



### 3. 各理論及び実在系の比較検討

まず、各理論式および  $q$  の図からわかる特徴を指摘しておこう。

van Laar 式においては、 $L_A \neq L_B$  の場合、組成軸に対して凸の曲線群になり、これは  $q$  の正負にかかわらず言える。しかし、 $L_A = L_B$  の場合、 $q$  は組成軸に平行な直線群（正則溶液）になる。 $L_A$  と  $L_B$  が異符号であると、(5)式の分母が0になる点を生じ不都合なので  $L_A$  と  $L_B$  は同符号に限られる。したがって、組成軸と交る様な  $q$  関数は表現できないことがわかる。成分  $A, B$  の交換に対してはパラメーター  $L_A, L_B$  を交換して考えればよい。

礎式においては、 $I_A \neq I_B$  の場合の  $q$  に変曲点を持つ独特の曲線が現れる。また、組成軸と交る様な  $q$  曲線がある。 $I_A = I_B$  の場合  $q$  の正負によらず下に凸の曲線となる。 $q$  には上限がある。それは  $I_A = I_B = \infty$  の場合であって、(12)式より

$$q_{\max} = -\frac{z}{3} \left( \frac{1}{x_B} \ln x_A + \frac{1}{x_A} \ln x_B \right)$$

となる。(12)式から明らかな様に第三のパラメーター  $z$  の影響は簡単でわかりやすい。成分  $A, B$  の交換に対してはパラメーター  $I_A, I_B$  を交換して考えればよいが、パラメーター  $\eta, \alpha$  の場合には  $\eta \rightarrow \eta^\alpha, \alpha \rightarrow \frac{1}{\alpha}$  の交換に対応する。(10), (11)式参照)

Wilson 式においては、 $q$  が正の領域では礎の式とかなり類似している。Wilson 式の方が組成の両端で  $q$  が大きくなる傾向が強い。また  $q$  が負の領域では、van Laar 式と類似するが、この図の書き方で組成軸の右の方に両者の相違がみられる。 $q$  には礎式と同様に上限が存在し、それは  $A_A = A_B = 0$  の場合であって、

$$q_{\max} = -\left( \frac{1}{x_B} \ln x_A + \frac{1}{x_A} \ln x_B \right)$$

である。(16)式は二相分離系を表現することができないので、Wilson ら<sup>12)</sup> は第三のパラメーター  $C$  を次式のように導入してこの点を改良した。

$$q = -C \left[ \frac{1}{x_B} \ln (x_A + A_B x_B) + \frac{1}{x_A} \ln (x_B + A_A x_A) \right] \quad (17)$$

$C$  の影響は礎式における  $z$  と同様であって、わかりや

すい。すなわち、この三定数 Wilson 式を実測データに適合させる場合、 $q$  の実測曲線を描き、図3と見比べれば選ぶべき  $C$  の概略値は割合容易に求められるであろう。

尚、(13)~(17)式からわかる様に成分  $A, B$  の交換に対してはパラメーター  $A_A, A_B$  を交換すればよい。

つぎに、三式のうちのどれが実在系と最もよく適合するかを検討してみよう。図4の  $q$  曲線を図1, 2, 3と照し合せてみればどの式を用いるべきか、またその際のパラメーターの値も二桁程度は容易に推定できるであろう。このような視察による定性的な結論を述べる。尚、これら各式の定量的な適合性については後日報告するつもりである。

実在系(図4)についてみると、まず  $q$  が0~1におさまる系(約17ヶ)は  $q$  が直線的で、かつ非対称性も小さい。すなわち大体正則溶液とみられる。しかし  $q$  の直線からのずれを示すものをさらに細かくみると、多くは下に凸の傾向を持っていて礎式又は Wilson 式に良く適合する様に思われる。

$q$  が0~1におさまらない場合の  $q$  の形は大体次の三通りある。1-ブタノール-シクロヘキサン(100°C)系(図4(1))の様に、①直線的なもの、 $n$ -ヘプタン-エタノール(70°C)系(図4(i))の様に、②下に凸型であるもの、水-エタノール(39.76°C)系(図4(p))の様に、③組成の端の方で急激に  $q$  が負の値まで落ちるものである。②型における凸の傾向は①型に近いものから1-プロパノール- $n$ -ヘプタン(75°C)系(図4(k))の様に強いものまである。

したがって、③型をよく表現するには、van Laar 式では困難であり、礎又は Wilson 式でも三定数の式を使わざるをえない。

一成分が水である系に多い③の型は一見三つのいずれの式でもうまく表わせないようである<sup>註2)</sup>。しかし、興味ある点として Wilson 式(17)は第三パラメーター  $C$  に負の値まで許せば③の型をもかなり表現し得ることが認められる。例えば図4(n)の水-ピリジン系(80°C)についてみると図3(f)と比較して各パラメーター  $A_A \approx 0.001, A_B \approx 6.0, C \approx -1.0$  の値で表せることがわかる。

$q$  が負になる二成分系の数は正のもの10に対して1程度といわれている。最高共沸混合物を作る系( $q < 0$ )は化学便覧基礎編に載っているだけでも約100ヶ程あ

註2) Haskell<sup>13)</sup>は、極性溶液の理論を提出しているが、③型への適合性は充分とは言えない様である。

るが、等温気液平衡データのあるものはきわめて少ない。<sup>註3)</sup> ここには6種の系を示した。

この内、水-過酸化水素(30°C)系1ヶがWilson式に、他は礎式に適合する傾向が認められる。

### 総 括

気液平衡表現式の等温二成分平衡の場合の実測データとの適合性を検討するため、 $Q$ 関数を各組成 $x_A$ 、 $x_B$ の積で除した関数 $q(=Q/x_A x_B)$ を用いる方法を採用し、つぎの様な4点がなされた。

1. van Laar, 礎, Wilsonの各式の $q$ 関数対組成の曲線群を図に表わし、これらの式の全貌を見やすくした。(図1, 2, 3)

2. 全組成域で混合する60の実在二成分系について $q$ 曲線を図に示した。(図4)

3. 1, 2で示した $q$ 曲線を図によって、三式の実在系との適合性を定性的に検討した。そして大体の傾向として、次のことが云えるようである。各式とも二パラメーター式として適合性の良い順を示すと、 $q$ が正の系についてはWilson, 礎, van Laarとなり、 $q$ が負の系については、礎, Wilson, van Laarとなる。しかし、これらを二パラメーター式として用いるとき、いづれの式も60ヶ全ての実在系によく適合させることは出来ない様子がよくわかる。三パラメーター式として用いると相当に適合性がよくなる様子も視覚的によくわかる。

一成分が水や極性の大きい成分である場合に多く見られる様な、 $q$ 曲線が正から負の値へと著しく変化する一群の系がある。これらは第三パラメーター $C$ として負の値を用いればWilson式でかなりよく表される。

4. 実在系の $q$ 曲線がわかれば1に示した $q$ 曲線の間と比較することによって最も適合性のよい式とその際のパラメーターの各値を推測することが可能である。

後に指導と検討を頂きました礎教授に感謝致します。

### 文 献

1) 例えば a) 「物性定数」の各集：化学工学協会編(丸善)

b) 片山 俊・加藤昌弘：化学工学. **35** (1971) 1176.

- 2) P.J. Flory: J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 1833.
- 3) J. F. Heil and J. M. Prausnitz: A. I. Ch. E. J. **12** (1966) 678.
- 4) H. Renon and J. M. Prausnitz: Ibid. **14** (1968) 135.
- 5) 長田 勇：化学工学協会第10回総合シンポジウム講演前刷集(1971) 5頁.
- 6) J. J. van Laar: Z. Phys. Chem., **72** (1910) 723; **185** (1929) 35.
- 7) 礎 醇：工化誌, **59** (1956) 1375.
- 8) G.M. Wilson: J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 127.
- 9) M. Hirata and M. Yorizane: "Joryukogaku Handbook" Asakura-Shoten (1966) 32.
- 10) Richard W. Hanks., Avinash C. Gupta and James J. Christensen: Ind. Eng. Chem. Fundam., **10** (1971) 504.
- 11) 例えば O. A. Hougen, K. M. Watson and R. A. Ragatz: Chemical Process Principles part II. Thermodynamics (1959) §21.
- 12) G. Scachard, G.M. Wilson: J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 133.
- 13) Roger W. Haskell: J. Phys. Chem. **73** (1969) 2916.
- 14) (化.便.)<sup>註4)</sup> Z. Physik. Chem. **35** (1900) 129.
- 15) (化.便.) J. Chem. Phys. **32** (1960) 1153.
- 16) (化.便.) J. Am. Chem. Soc. **40** (1918) 1503.
- 17) (化.便.) J. Phys. Chem. **33** (1929) 1.
- 18) S. M. Hosseini and G. Schneider: Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **36** (1963) 137.
- 19) G. Scatchard and L. B. Ticknor: J. Am. Chem. Soc. **74** (1952) 3724.
- 20) (化.便.) J. Phys. Chem. **41** (1937) 457.
- 21) S. Madhavan and P. S. Murti: Chem. Eng. Sci. **21** (1966) 465.
- 22) C. Podder: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) **35** (1962) 267.
- 23) V. Fried, D.R. Franceschetti and G.B. Schneier:

註3) ごく最近, Stanleyら<sup>50)</sup>は、15ヶの二成分系(このうち11ヶは $q < 0$ )について $q$ 対 $x_A$ の図を発表した。そして、14ヶの系を $q = Ax_B + Bx_A - Dx_A x_B$ なる三定数式で、 $q$ の大きい他の1ヶをWilson式で相関している。

註4) (化.便.)は化学便覧のデータを採用したものでその右に原報を記した。

- J. Chem. Eng. Data **13** (1968) 415.
- 24) M. Steinbrecher and H. J. Brittrich: Z. Physik. Chem. (Leipzig) **232** (1966) 313.
- 25) 化学便覧, 基礎編 II (1966) 801.
- 26) ibid. (1966) 801.
- 27) V. Fried, D. R. Franceschetti and A. S. Gallanter: J. Phys. Chem. **73** (1969) 1476.
- 28) I. Brown and F. Smith: Aust. J. Chem. **10** (1957) 423.
- 29) (化.便.) Z. Physik. Chem. **A130** (1927) 15.
- 30) V. Bekarek: Collection Czech. Chem. Commun. **33** (1968) 2608.
- 31) M. Broul, K. Hlavaty and J. Linek: Collection Czech. Chem. Commun. **34** (1969) 3428.
- 32) G. Scatchard and F. G. Satkiewicz: J. Am. Chem. Soc. **86** (1964) 130.
- 33) V. Bourrelly and J. Chevalier: J. Chem. Phys. **65** (1968) 1961.
- 34) R. S. Ramalho and J. Delmas: Can. J. Chem. Eng. **46** (1968) 32.
- 35) (化.便.) J. Phys. Chem. **29** (1925) 727.
- 36) (化.便.) J. Am. Chem. Soc. **71** (1949) 3176.
- 37) L. S. Kudryavtseva and M. P. Susarev: Zh. Prikl. Khim. **36** (1963) 1471.
- 38) L. L. Lee and W. A. Scheller: J. Chem. Eng. Data. **12** (1967) 497.
- 39) R. S. Ramalho and J. Delmas: ibid **13** (1968) 161.
- 40) R. R. Davison: J. Chem. Eng. Data **13** (1968) 348.
- 41) A. C. Brown and D. J. G. Ives: J. Chem. Soc. May. (1962) 1608.
- 42) (化.便.) Canadian J. Research **18** Sec. B (1940) 181.
- 43) (化.便.) Trans. Farady Soc. **30** (1934) 1109.
- 44) G. A. Ratcliff and K. C. Chao: Can. J. Chem. Eng. **47** (1969) 148.
- 45) (化.便.) Z. Physik. Chem. **133** (1928) 362.
- 46) (化.便.) J. Phys. Chem. **34** (1930) 1310.
- 47) M. Steinbrecher and H. J. Bittrich: Z. Physik. Chem. (Leipzig) **224** (1963) 97.
- 48) (化.便.) Z. Phys. Chem. **81** (1912) 1.
- 49) J. Edwards and F. Ibáñez: Z. Phys. Chem. Frankfurt, **58** (1968) 48.
- 50) S. N. Bhattacharyys and A. Mukherjee: J. Phys. Chem, **72** (1968) 56.
- 51) V. Bourrelly and J. Chevalier: J. Chim. Phys. **65** (1968) 1961.
- 52) G. Tatscheff, W. Beyer, W. Thümmeler and K. Thinius: Z. Phys. Chem. Leipzig **237** (1968) 52.
- 53) 鈴木 巧・石川 嬌・小松弘昌: 工化誌 **72** (1969) 2178.
- 54) Van Ness, H. C.; Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions, pp. 122-147, Pergamon, Oxford (1964).
- 55) Hendrick C., Van Ness, Stanley M. Byer and Richard E. Gibbs: A.I.Ch.E. Journal **19** (1973) 238.
- 56) Stanley M. Byer, Richard E. Gibbs and Hendrick C. Van Ness: ibid **19** (1973) 245.