270 K~420 K, 200 MPa までの液相域における
エタノール水溶液の状態式の作成*瀧口 幸延^{*1}, 上松 公彦^{*2}Equation of State for Aqueous Ethanol Mixtures
in the Temperature Range from 270 K to 420 K at Pressures up to 200 MPa

Yukinobu TAKIGUCHI and Masahiko UEMATSU

A new equation of state for aqueous ethanol mixtures is proposed in the temperature range from 270 K to 420 K at pressures up to 200 MPa. The equation is expressed in a form of excess molar Gibbs free energy as a function of temperature, pressure and mole fraction of ethanol. The equation has been formulated based on the experimental data of excess molar volume measured by the present authors. Comparisons with the experimental data are reported in detail. Behaviors of excess molar Gibbs free energy and excess molar enthalpy as a function of mole fraction of ethanol are discussed in a wide range of temperatures and pressures.

Key Words: Thermodynamics, Thermophysical Property, Excess Molar Volume, Excess Molar Enthalpy, Excess Gibbs Free Energy, Ethanol, Aqueous Mixtures, Equation of State

1. 緒言

アルコール系の物質は、石炭、天然ガスなどから製造されるほかに廃木材や都市ガスを原料としても得ることができ、長期安定供給が可能であり、取り扱いや輸送の容易さ、環境特性などの面で優れている。なかでもエタノールおよびその水溶液は、古くから工業的に汎用され、近年、フロンに代わる回路基盤や工学レンズなどの洗浄剤として、超臨界流体抽出分離技術の溶媒として、エネルギー貯蔵媒体として、あるいは宇宙機器における冷却媒体として注目されている。このような多様な利用には、広範囲にわたる高い精度の熱物性値情報が必要不可欠となるが、エタノール純物質の熱物性値については、比較的多数の実験的研究が行われているものの、エタノール水溶液については、現状ではその種類も量も十分と

は言えない。

本研究でエタノール水溶液の熱力学性質に関して文献検索を行った結果では、エタノール水溶液の過剰モル体積に関する実験的研究の報告例が8報⁽¹⁻⁸⁾、過剰モルエンタルピに関する実験的研究の報告例が9報⁽¹⁰⁻¹⁸⁾であった。これらの実験的研究の大部分は大気圧のもとにおける測定結果であり、Winnickら⁽¹⁾は323 K、Westmeier⁽²⁾は273~373 Kの範囲で、Bruunら⁽³⁾は298 Kで、Marshら⁽⁴⁾は278~338 Kの範囲で、Bensonら⁽⁵⁾は288~308 Kの温度範囲で、それぞれ、大気圧下の過剰モル体積を測定している。過剰モル体積の圧力依存性を明らかにした研究としては、Gotzeら⁽⁶⁾が温度298 Kにおいて、0~250 MPaの圧力範囲で、Chaudhryら⁽⁷⁾は温度298, 323 Kの2温度において3~220 MPaの圧力範囲で、Ottら⁽⁸⁾は298, 323, 348 Kの3温度において、0.4, 5, 15 MPaの3圧力で過剰モル体積を測定している。また、Kessel'manら⁽⁹⁾は273~473 Kの温度範囲、30 MPaまでの圧力範囲に対して過剰モル体積を温度、圧力、組成の関数とした相関式を提案

* 原稿受付 1997年10月20日。

*1 (株)東芝(☎210-0862 川崎市川崎区浮島町2-1)。

*2 正員、慶応義塾大学理工学部(☎223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1)。

している。

過剰モルエンタルピについても4報が大気圧下における測定である。Boyneら⁽¹⁰⁾, Lamaら⁽¹¹⁾, Costiganら⁽¹²⁾は、温度298 Kにおいて、Larkin⁽¹³⁾は、298~383 Kの温度範囲において、それぞれ大気圧下の過剰モルエンタルピを測定している。加圧下の測定例としては、Ottら^{(14)~(16)}が0.4~15 MPaの圧力範囲で、298 K~473 Kの温度範囲において、Mathonatら⁽¹⁷⁾は5~15 MPaの圧力範囲で、348 K~473 Kの温度範囲において、Wormaldら⁽¹⁸⁾は15 MPaについて398~548 Kの温度範囲において、それぞれ、過剰モルエンタルピを測定している。

著者らは、これまでにエタノールおよびエタノール水溶液の熱力学性質を広い温度、圧力、組成の範囲にわたって系統的に高精度の実験により明らかにしてきた。エタノールの飽和蒸気圧については、310~400 Kの温度範囲で⁽¹⁹⁾、液相のPVT性質については310~480 Kの温度範囲において200 MPaまでの圧力範囲で測定し^(20,21)、その結果を報告した。エタノール水溶液については、10 mol%, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol%, 89 mol%エタノールの5組成の混合系に対して320~420 Kの温度範囲で200 MPaまでの圧力の液相域においてPVT性質を測定し、過剰モル体積の挙動を報告した⁽²²⁾。本研究では、エタノール水溶液の実測値を工業的に利用しやすい形態である状態式の形式で表現することができたので、その結果について報告する。

記号

- G_m^E : 過剰モルギブス自由エネルギー, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 H_m^E : 過剰モルエンタルピ, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_m^E : 過剰モル体積, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_m : エタノール水溶液のモル体積, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_1 : エタノールのモル体積, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 V_2 : 水のモル体積, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 S_m^E : 過剰モルエントロピ, $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
 A_{ijk}, A_{hi} : 式(5)の係数
 T : 温度 (ITS-90), K
 P : 圧力, MPa
 X : エタノールのモル分率, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. 状態式の作成方法

高密度の混合液体の物性値は、理想混合からのずれを表す過剰量でその特徴が議論されることが多い。2成分系混合流体に対する過剰モル体積 V_m^E は、混合流体のモル体積を V_m 、成分物質のモル体積を V_1, V_2 とし、成分1

のモル分率を X とすると次式(1)で表される。

$$V_m^E(P, T, X) = V_m(P, T, X) - \{XV_1(P, T) + (1-X)V_2(P, T)\} \quad (1)$$

温度、圧力、組成を独立変数とした時のカノニカル関数はギブス自由エネルギーであり、過剰量の場合には過剰モルギブス自由エネルギー G_m^E となる。もし G_m^E が与えられれば、過剰モル体積 V_m^E 、過剰モルエントロピ S_m^E 、過剰モルエンタルピ H_m^E は、それぞれ次式(2)~(4)により求めることができる。

$$V_m^E = \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial P} \right)_{T, X} \quad (2)$$

$$S_m^E = - \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial T} \right)_{P, X} \quad (3)$$

$$H_m^E = G_m^E + TS_m^E = G_m^E - T \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial T} \right)_{P, X} \quad (4)$$

したがって、混合液体の状態量は、 G_m^E を温度 T 、圧力 P 、モル分率 X の関数として表した状態式によって表現される。

純物質の状態式を作成する際には、PVT性質と基準とした圧力における比熱またはエンタルピの値が必要であるように、混合液体の状態式の作成の際にも、広範な温度、圧力、モル分率の状態における V_m^E のデータと、基準とした圧力における種々の温度、モル分率の状態に対する H_m^E のデータを必要とする。また純物質の場合に、液相と気相の状態量の熱力学的一貫性を保つために、飽和液体と飽和蒸気のギブス自由エネルギーを等しくするように状態式の定数を調整するが、混合流体の場合には気液平衡のデータにより同様の調整が必要となる。

本研究では、まず V_m^E を T, P, X の関数として表現し、ついで15 MPaを基準の圧力として T, X の関数の項を付加することにより H_m^E を表現し、気液平衡の実測値から算出した15 MPaにおける G_m^E の値に基づいて最終的に調整して状態式を作成した。状態式の関数形はべき級数展開の実験式であり、項の選択および数値の決定には多変数最小自乗法を用いた。

3. 相関に用いた基礎データ

状態式の作成にあたって、 V_m^E を表現するための基礎データとしては主として著者ら⁽²²⁾の V_m^E の実測値750点を用いた。著者らの実測値の温度範囲が320~420 Kであり、エタノール水溶液のエネルギー貯蔵媒体や冷却媒体としての用途を考えると、作成する状態式が低温域でも良

好な挙動を示す必要があるとの判断から、278~338 Kの温度範囲に存在する Winnickら⁽¹⁾, Bruunら⁽³⁾, Marshら⁽⁴⁾, Bensonら⁽⁵⁾の大気圧下での V_m^E の実測値と0.1 MPaにおける298 Kと323 Kの2温度におけるTanakaら⁽²³⁾のPVT実測値から求めた V_m^E の値も基礎データに加えた。さらに220 K付近の低温域まで外挿を可能とするために、実測値のない低温域では、挙動が320~420 Kの著者らの実測値とつながるように低圧の従来の研究報告例の実測値^{(1),(3)-(5)}の挙動を見ながら著者らの実測値を220 K付近まで外挿して得られた補助データを基礎データに加えた。また、大気圧下におけるエタノール水溶液の過剰モル体積の挙動の特徴として、 V_m^E - X 線図上で $X=0.07$ 付近で等温線が交差することが知られている⁽⁸⁾。本研究では作成する状態式がこの特徴的な挙動を表現し、基礎データをそれぞれの測定精度内で再現することを条件として、最小の項数をもつ簡単な相関式となるように相関を行った。

H_m^E を表現するために付加した項を決定するための基礎データとしては、温度範囲を考慮してOttら⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾の圧力15 MPaにおける温度298~423 Kの H_m^E の実測値を用いた。

状態式作成の最終段階で必要となる G_m^E の値については、実測値が存在しないために、気液平衡の実測値から活量係数を算出し、それらから沸点圧力における G_m^E の値を算出し、さらに H_m^E を表現するための基礎データと基準の圧力を合わせるため、圧力15 MPaにおける値を算出し、相関に用いた。 G_m^E 算出の際に基礎とした気液平衡の実測値は、温度298~473 K, 圧力0.003~3.01 MPaの領域に存在する著者ら⁽²²⁾の測定値, Kolbeら⁽²⁴⁾, Pembertonら⁽²⁵⁾, Dobson⁽²⁶⁾, Merti⁽²⁷⁾, Kuriharaら⁽²⁸⁾, Barr-Davidら⁽²⁹⁾の測定値である。

4. 作成した状態式

2章で述べた方法と3章で述べた基礎データにより相関したエタノール水溶液に対する状態式を次式(5)に示す。ここで式中の係数 A_{hjk} , A_{hi} の数値を、それぞれ、表1と2に示す。

$$G_m^E = X(1-X) \left[\sum_k \frac{A_{hjk}}{k} T^h (1-2X)^j (P^k - 15^k) + \sum_i A_{hi} T^h X^i \right] \quad (5)$$

作成した状態式は、過剰モル体積の著者らの実測値を0.028 cm³/molの標準偏差で表している。また、過剰モルギブス自由エネルギーおよび過剰モルエンタルピーについては、それぞれ基礎データを標準偏差11.8, 6.8 J/molで

相関することができた。

Table 1 Numerical constants of A_{hjk} in Eq. (5)

h, j, k	A_{hjk}	h, j, k	A_{hjk}
0,0,1	-0.98689243D+01	0,1,2	0.22423396D-02
0,0,2	0.50572622D+00	0,2,1	-0.76016817D+00
0,0,3	-0.11203016D-01	0,2,2	0.33776613D-02
0,0,4	0.89911570D-04	0,3,1	-0.45522931D+02
0,0,5	-0.30829979D-06	0,3,2	0.19848477D+00
0,0,6	0.54821639D-09	1,3,1	0.23333338D+00
0,0,7	-0.78783495D-12	1,3,2	-0.10083154D-02
1,0,1	-0.67834492D-02	2,3,1	-0.30363364D-03
1,0,2	-0.21485591D-02	2,3,2	0.13080418D-05
1,0,3	0.60878560D-04	0,4,1	-0.73293101D+00
1,0,4	-0.44747378D-06	0,4,2	0.41805318D-02
1,0,5	0.10083148D-08	0,5,1	0.88031262D+02
2,0,1	0.18154788D-03	0,5,2	-0.37614779D+00
2,0,2	0.21347021D-06	1,5,1	-0.46449028D+00
2,0,3	-0.86176986D-07	1,5,2	0.19737862D-02
2,0,4	0.70754008D-09	2,5,1	0.60639172D-03
2,0,5	-0.15747662D-11	2,5,2	-0.25658011D-05
3,0,1	-0.31725632D-06	0,6,1	0.20082031D+01
3,0,2	0.68491135D-08	0,6,2	-0.53870121D-02
3,0,3	-0.24067361D-10	1,6,1	-0.26667338D-02
0,1,1	-0.59142955D+00		

Table 2 Numerical constants of A_{hi} in Eq. (5)

h, i	A_{hi}	h, i	A_{hi}
0,0	-0.891932521D+05	2,2	-0.171156179D+02
1,0	0.780407620D+03	3,2	0.266465131D-01
2,0	-0.247450329D+01	4,2	-0.162502053D-04
3,0	0.361059280D-02	0,3	0.381294792D+06
4,0	-0.204620626D-05	1,3	-0.295288279D+04
0,1	0.380772507D+06	2,3	0.909079503D+01
1,1	-0.340747608D+04	3,3	-0.136171483D-01
2,1	0.116568253D+02	4,3	0.841388871D-05
3,1	-0.183290550D-01	0,4	-0.678123473D+05
4,1	0.111138098D-04	1,4	0.313903352D+03
0,2	-0.596966101D+06	2,4	-0.361276198D+00
1,2	0.512572883D+04		

5. 実測値との比較

著者らの測定した V_m^E の値と作成した状態式による計算値との比較を, 測定温度ごとに図1~図6に示した.

Fig.1 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at T = 320 K

See Fig.1 for Key

Fig.2 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at T = 340 K

計算値は実測値をほぼその測定精度範囲内で表している. 等モル混合系の V_m^E の挙動について検討するために, 図7に等圧線の温度依存性を, 図8に等温線の圧力依存性を示した. 図7に示したように, 著者らの実測値のない 310 K 以下の低温域においても, 計算値は妥当な挙動を示しており, 大気圧常温付近の文献値の挙動とも良く一致していることがわかる. 既に述べたように, エタノール水溶液の V_m^E の等温線は常温常圧領域において, $X^E = 0.07$ 付近で交差することが知られている. 図9の $V_m^E - X$

See Fig.1 for Key

Fig.3 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at T = 360 K

See Fig.1 for Key

Fig.4 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at T = 380 K

See Fig.1 for Key

Fig.5 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at T = 400 K

See Fig.1 for Key

Fig. 6 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at $T = 420$ K

▲, ×, □, ◇, ▼, ▽, ■ : Takiguchi at 0.1, 1, 10, 20, 50, 100, 200 MPa
 ● : Benson at 0.1 MPa + : Bruun at 0.1 MPa
 ○ : Marsh at 0.1 MPa △ : Winnick at 0.1 MPa

Fig. 7 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data^{(1), (3), (4), (5), (22)} at $X = 0.5$

線図に示したように本状態式はこの傾向も良く再現している。

図10に状態式作成の際に基礎データとした15 MPaにおけるOttらの H_m^E の実測値との比較を示した。298~423 Kの温度範囲において、Ottらの実測値の組成依存性を良好に再現している。図11は、大気圧における H_m^E の計算値と文献の実測値との比較を示したものであり、298.144 Kと323.137 Kの2温度について比較結果を示した。図中のOttらの実測値は0.4 MPaにおけるものである。図12には、5 MPaにおけるOttらおよびMathonatらの実測値との比較結果を示した。Fig10~12に示したように、作成した状態式によって計算した H_m^E は実測値の挙

□, △, ×, ○ : Takiguchi at 320, 340, 380, 420 K
 -----, ----- : calculated results at 320, 340, 380, 420 K

Fig. 8 Comparison of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data⁽²²⁾ at $X = 0.5$

◇ : Benson at 288.147 K □ : Benson at 308.142 K
 + : Marsh at 288.147 K × : Marsh at 308.142 K
 ○ : Marsh at 328.136 K △, ▽ : Takiguchi at 320, 340 K
 -----, ----- : calculated results at 280, 300, 320, 340 K

Fig. 9 Behavior of the constant temperature lines of the excess molar volume calculated by the present equation of state with the experimental data^{(4), (5), (22)} in the water rich region at $P = 0.1$ MPa

動を良好に再現していることが確認できた。

図13に15 MPaにおける G_m^E の計算値と状態式作成の際に採用した基礎データとの比較を示した。計算値は低温、低モル分率の領域において若干偏差が大きくなっているものの、基礎データの挙動を良好に再現している。

6. H_m^E および G_m^E の挙動

作成した状態式を用いて、温度300~420 K, 圧力1~200 MPaの範囲において G_m^E および H_m^E の各状態量を算出し、

Fig. 10 Comparison of the excess molar enthalpy calculated by the present equation of state with the experimental data^{(14), (15), (16)} at $P = 15$ MPa

Fig. 12 Comparison of the excess molar enthalpy calculated by the present equation of state with the experimental data^{(14), (15), (16), (17)} at $P = 5$ MPa

Fig. 11 Comparison of the excess molar enthalpy calculated by the present equation of state with the experimental data^{(10), (11), (12), (13), (14), (15)} at $P = 0.1$ MPa

Fig. 13 Comparison of the excess molar Gibbs free energy calculated by the present equation of state with the data from VLE properties at $P = 15$ MPa

その挙動を検討した。図14, 15にそれぞれ、各温度、圧力における過剰モルギブス自由エネルギーと組成の関係および過剰モルエンタルピと組成の関係を示した。

G_m^E は、計算した温度、圧力範囲において、その値は常に正であり、 $G_m^E - X$ 線図において $X \approx 0.4$ 付近で最大となる上に凸の形状を示す。温度依存性については、温度が高くなると G_m^E の値も大きくなる。圧力依存性については、各温度とも圧力が大きくなると G_m^E の値は小さくなり、高温になるにしたがい圧力依存性は小さくなる。

H_m^E は、計算した温度、圧力範囲において、330 K以下の温度では負になり、380 K以上の温度では正の値を示し、340~360 K付近の温度では、エタノールの低組成域

で負、高組成域で正の値を示す。圧力依存性については、各温度とも圧力値が高くなると H_m^E の値は小さくなる。このため、200 MPaの等圧線は、360~380 Kの温度域でエタノールの低組成域で負、高組成域で正の値となるS字曲線を描く。また、圧力依存性は $X \approx 0.5$ 付近において大きくなっている。

7. 結 論

本研究では、著者らが測定した過剰モル体積の実測値⁽²²⁾に基づいて、温度、圧力、モル分率の関数としてエタノー

Fig. 14 Behavior of the excess molar Gibbs free energy calculated by the present equation of state

Fig. 15 Behavior of the excess molar enthalpy calculated by the present equation of state

ル水溶液の状態式を作成し、式(5)に示す過剰モルギブス自由エネルギーの形式で示した。作成した状態式は、過剰モル体積のみならず過剰モルエンタルピーの文献値も良好に再現し、低温域においても妥当な挙動を示すことを確認した。また、常温常圧におけるエタノール水溶液の特異な挙動である $V_m^E - X$ 線図上における過剰モル体積の等温線が $X=0.07$ 付近で交差する挙動も再現しており、温度270~420 K, 圧力200 MPa までの広い範囲にわたるエタノール水溶液の熱力学性質を良好に再現するものである。本研究では、作成した状態式を用いて過剰モルギブス自由エネルギーおよび過剰モルエンタ

ルピーを広い温度、圧力範囲にわたり計算し、エタノール水溶液の過剰状態量の組成依存性を明らかにすることができた。

文 献

- (1) Winnick, J. and Kong, J., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13** (1974), 292-293.
- (2) Westmeier, S., *Chem. Techn.*, **28** (1976), 350-353.
- (3) Bruun, S. G., Sorensen, P. G. and Hvidt, A., *Acta Chem. Scand.*, **A28** (1974), 1047-1054.
- (4) Marsh, K. N. and Richards, A. E., *Aust. J. Chem.*, **33** (1980), 2121-2132.
- (5) Benson, G. C. and Kiyohara, O., *J. Solution Chem.*, **9** (1980), 791-804.
- (6) Gotze, G. and Jeschke, P., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **8** (1977), 933-936.
- (7) Chaudhry, M. S. and Lamb, J. A., *J. Chem. Eng. Data*, **32** (1987), 431-434.
- (8) Ott, J. B., Sipowska, J. T., Gruszkiewicz, M. S. and Wooley, A. T., *J. Chem. Thermodynamics*, **25** (1993), 307-318.
- (9) Kessel'man, P. M. and Onufriev, I. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, **50** (1976), 1714-1717.
- (10) Boyne, J. A. and Williamson, A. G., *J. Chem. Eng. Data*, **12** (1967), 318.
- (11) Lama, R. F. and Lu, B. C. Y., *J. Chem. Eng. Data*, **10** (1965), 216-219.
- (12) Costigan, M. J., Hodges, L. J., Marsh, K. N., Stokes, R. H. and Tuxford, C. W., *Aust. J. Chem.*, **33** (1980), 2103-2119.
- (13) Larkin, J. A., *J. Chem. Thermodynamics*, **7** (1975), 137-148.
- (14) Ott, J. B., Stouffer, C. E., Cornett, G. V., Woodfield, B. F., Wirthlin, R. C., Christensen, J. J. and Deiters, U. K., *J. Chem. Thermodynamics*, **18** (1986), 1-12.
- (15) Ott, J. B., Cornett, G. V., Stouffer, C. E., Woodfield, B. F., Guanquan, C. and Christensen, J. J., *J. Chem. Thermodynamics*, **18** (1986), 867-875.
- (16) Ott, J. B., Stouffer, C. E., Cornett, G. V., Woodfield, B. F., Guanquan, C. and Christensen, J. J., *J. Chem. Thermodynamics*, **19** (1987), 337-348.
- (17) Mathonat, C., Hynek, V., Majer, V. and Groler, J-P. E., *J. Solution Chem.*, **23** (1994), 1161-1182.
- (18) Wormald, C. J. and Lloyd, M. J., *J. Chem. Thermodynamics*, **28** (1996), 615-626.
- (19) 瀧口・神谷・上松, *機論*, **61** (1995), 644-649.
- (20) Takiguchi, Y. and Uematsu, M., *Int. J. Thermophys.*, **16** (1995), 205-214.
- (21) Takiguchi, Y. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodynamics*, **28** (1996), 7-16.
- (22) Takiguchi, Y., Osada, O. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodynamics*, **28** (1996), 1375-1385.
- (23) Tanaka, Y., Yamamoto, T., Satomi, Y., Kubota, H. and Makita, T., *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **47** (1977), 12-24.
- (24) Kolbe, B. and Grmehling, J., *Fluid Phase Equilibria*, **23** (1985), 213-226.
- (25) Pemberton, R. C. and Marsh, C. J., *J. Chem. Thermodynamics*, **10** (1978), 867-888.
- (26) Dobson, H. J. E., *J. Chem. Soc.*, **127** (1925), 2866-2873.
- (27) Mertl, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **37** (1972), 366-374.
- (28) Kurihara, K., Minoura, T., Takade, K. and Kojima, K., *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995), 679-684.
- (29) Barr-David, F. and Dodge, B. F., *J. Chem. Eng. Data*, **4** (1959), 107-121.