



Title	液々抽出に関する研究（第5報）：二液相間界面張力の測定による界面濃度に関する一考察
Author(s)	久郷, 昌夫; Kugo, Masao; 熊川, 義紀 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 47, 75-120
Issue Date	1968-03-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40862
Type	departmental bulletin paper
File Information	47_75-120.pdf



液々抽出に関する研究 (第5報)

— 二液相間界面張力の測定による
界面濃度に関する一考察 —

久 郷 昌 夫*

熊 川 善 紀*

(昭和42年12月1日受理)

Liquid-Liquid Extraction (V)

— A Study on Interfacial Concentration by
Measuring Interfacial-tension —

Masao KUGO

Yoshinori KUMAKAWA

(Received December 1, 1967)

Abstract

Interfacial tension was measured for two systems, one of which consists of two phases where concentrations of solute are in an equilibrium, and the other is of non-equilibrium where mass transfer is occurring.

The tension in either system decreased with increase of solute-concentration; the extent of decrease in non-equilibrium systems was smaller than that in equilibrium ones.

The tension in non-equilibrium system did not vary with time while concentrations in both phases were changing with mass transfer. This suggests a constancy of interfacial concentration of systems in which mass transfer is occurring and may be an evidence for that distribution equilibrium consists on the interface through which mass is transferring.

1. 緒 言

物質移動の数学的取扱いにおいては、いくつかの仮定がなされているが、二相間に物質移動のある非平衡系の場合でも二相間界面において、各相界面濃度は、平衡系における分配係数で規定される分配平衡関係を有し、この濃度比は時間的に変化しないとする仮定がある。

これまで界面濃度の関係について検討した報告としては、Ward and Brooks¹⁾らによるもの、佐藤・星野²⁾らによるものがある。これらの研究においては、光干渉法により界面からの任意の距離における溶質濃度を求めているが、界面付近ではメニスカスのため干渉法による影

* 応用化学科 応用化学第一講座

像が不明確で、直接界面濃度を求めることが困難であるので、界面濃度は外挿法によったり、または修正を加えた方法等によって求められている。その結果、両相界面濃度は、溶質移動過程においても時間的に変化せず、その濃度比は、その非平衡系の界面濃度と等しい濃度を持つ平衡系の分配係数に等しいとしてきている。しかしながら、一般に言われているように、界面付近において大きな濃度変化があるとすると、界面濃度を外挿によって求めたり、又修正方法によって求めることは大きい誤差を含む可能性が考えられる。

そこで筆者らは、界面状態によってのみきまる界面張力を測定することによって、両相間の界面状態を直接検討することを試みた。この方法は誤差の多い外挿法等と比較してより正確なアプローチとみられる。

2. 実験方法

2-1 界面張力測定法

界面張力および関連する物性値は、すべて 25°C で測定された。界面張力の測定器具は Bartell and Miller³⁾ らの毛細管上昇法を改良した Fig. 1 に示すようなものである。この測定器具を 25°C に調節されている恒温槽中に設置し、A のベッセルから密度の大きい一方の相を入れ、毛細管部の上端迄上昇させ、続いて B のベッセルに密度の小さいもう一方の相を入れる。毛細管上端で両相を接触させてから、この界面を毛細管中部迄下げ、界面の位置が落ち着くのを待って、界面の位置より A, B 各ベッセル内の液表面迄の高さ h_2 , h_1 を測定し、次式により界面張力 $\gamma_{1,2}$ を算出する。

$$\gamma_{1,2} = \frac{rg}{2} (h_1\rho_1 - h_2\rho_2)$$

r : 毛細管半径

g : 重力加速度

毛細管部に両相の界面を位置させたのは、溶質移動中の界面張力を測定することによって界面状態を検討する場合、接触面積が大きい場合に発生し易い溶質の移動に伴う界面攪乱を極力抑え、できるだけ分子拡散のみによる移動状態に界面状態をおくことができるようにするためである。

界面張力は、両相が接触し始めた時を時間ゼロとし、経時的に測定した。しかし、接触操作において、既に述べた通り、約 5 分から 15 分の時間を必要とするので、この間の界面張力の経時的变化は、求めることができなかった。

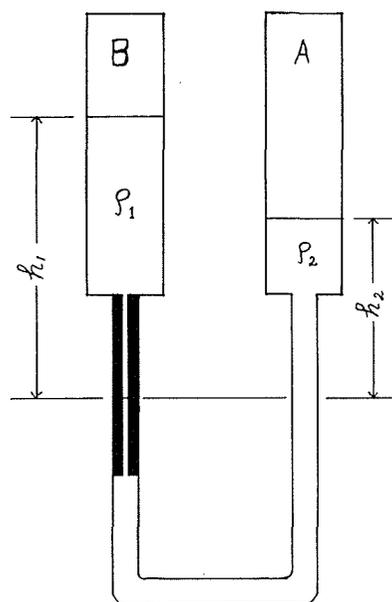


Fig. 1. Measuring Instrument.

2-2 界面張力測定系

界面張力を測定し、界面状態を検討する系として、筆者らは次の5つの系を用いたが、いずれも酸が溶質となっている；

- (i) 水—酢酸—ベンゼン
- (ii) 水—酢酸—トルエン
- (iii) 水—プロピオン酸—ベンゼン
- (iv) 水—プロピオン酸—トルエン
- (v) 水—酢酸—四塩化炭素

これら5つの系のそれぞれについて、次の2種のサンプルがある；

(I) 平衡サンプル—濃度を予め調整したもの。これには次の2種の試料を用いた。

(a) 強制平衡サンプル—水相、有機相を界面張力測定の前に予め分液フラスコを用いて接触させ、25°Cで長時間放置し、時々激しく混合、攪拌し、溶質を両相中に分配平衡に達せしめた後、両相を分離し、界面張力を測定するときに再び両相を接触させるもの。このサンプルでは、溶質が両相に平衡になっているのみならず、両相中では各相の溶媒も相互飽和濃度になっている。

(b) 作成平衡サンプル—水相、有機相の各相溶質濃度を予め分配平衡濃度になるように調整したものを接触させ、界面張力を測定するもの。

(II) 非平衡サンプル—水相、有機相における溶質量が平衡に達していないもの。この両相を接触させると、一方の相へ溶質が移動する。試料は次の2種類である。

(a) 溶質を加えた水相に純有機剤を接触させた。このサンプルにおいては水相から有機相へ溶質が移動する。

(b) 溶質を加えた有機相を水と接触させた。このサンプルにおいては、有機相から水相へ溶質が移動する。

2-3 界面張力測定器毛細管半径

毛細管半径 r の測定は、水銀を用いて行なった。予め10%硝酸水溶液で洗滌した水銀を注射器で適量、毛細管に注入し、その時の水銀の長さ重量を測定することによって半径を算出した。使用した測定器は10種である。

2-4 測定系サンプルの密度

2-2で述べた5つの測定系の各溶液について界面張力を算出するために必要な密度を測定した。測定は10 ml容量のピタノメーターを使用した。

2-5 溶質分配平衡関係

平衡サンプルの両相濃度を決定するために2-2の各系について溶質分配平衡関係を測定した。方法は、200 ml容量の分液フラスコを用いて両相を平衡に達せしめた後、各相の溶質濃度を測定することによった。また両相を分離した後、2-2の強制平衡サンプルとしても使用した。

3. 実験結果および考察

3-1 毛細管半径

10種の界面張力測定器の毛細管径の測定結果は、Table 1に示した。

管径は約0.2 mmであり、この大きさの接触面積にて両相を接触させるならば、非平衡サンプルの界面張力を測定する場合でも、溶質移動に伴って発生するといわれる相境界面での

Table 1. Instrument Capillary Radius

Instrument number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Radius $\times 10^2$ (cm)	2.28	2.23	2.26	2.23	2.20	2.15	1.83	1.88	2.15	1.96

roll-cell 攪乱の影響を受けない移動状態中の測定をすることができ、2-1で述べたように、乱れのない移動状態での界面状態を検討することができると考えた。これはLindeら⁴⁾によれば境界面でのroll-cell攪乱の単位大きさが約1 mmであり、従って0.4 mm直径の毛細管部に両相境界面を位置させるならば、roll-cell攪乱の発生を抑えることができるはずである。

3-2 測定サンプル密度

測定サンプルの密度測定の結果はTable 2~Table 8に示した。

Table 2. Density (25°C)
Acetic acid-Aqueous solution

Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	0.9962	0.903	1.0032
0.051	0.9966	1.038	1.0046
0.207	0.9975	1.550	1.0082
0.104	0.9969	2.060	1.0124
0.310	0.9986	4.082	1.0270
0.411	0.9992	7.111	1.0500
0.506	1.0001	8.119	1.0578
0.681	1.0015		

Table 3. Density (25°C)
Acetic acid-Benzene solution

Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	0.8723	0.626	0.8769
0.044	0.8727	0.816	0.8782
0.101	0.8731	0.927	0.8803
0.193	0.8740	1.201	0.8829
0.312	0.8744	1.700	0.8873
0.428	0.8763		

Table 4. Density (25°C)
Acetic acid-Toluence solution

Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	0.8595	0.655	0.8640
0.125	0.8604	0.834	0.8653
0.283	0.8615	1.050	0.8668
0.444	0.8626	1.430	0.8687

Table 5. Density (25°C)
Acetic acid-CCl₄ solution

Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Acetic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	1.5904	0.345	1.5798
0.012	1.5901	0.550	1.5694
0.052	1.5880	0.857	1.5576
0.112	1.5864	1.029	1.5518

Table 6. Density (25°C)
Propionic acid-Aqueous solution

Propionic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Propionic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	0.9962	1.002	1.0024
0.094	0.9966	3.079	1.0126
0.313	0.9977	5.229	1.0193
0.501	0.9989	9.372	1.0212
0.699	0.9997		

Table 7. Density (25°C)
Propionic acid-Benzene solution

Propionic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Propionic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	0.8723	0.3728	0.8764
0.0211	0.8728	0.9310	0.8797
0.0920	0.8735	1.6950	0.8884
0.1814	0.8744	4.9367	0.9221
0.2724	0.8751		

Table 8. Density (25°C)
Propionic acid-Toluene solution

Propionic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)	Propionic acid concentration (g-mol/l)	Density (gr/cm ³)
0	0.8595	2.8556	0.8793
0.1545	0.8600	7.2182	0.9185
1.0325	0.8645		

3-3 溶質分配平衡関係

溶質分配平衡の測定結果は、Table 9~Table 13 に示した。これらの結果から得られた分配平衡関係は次の通りである；

(i) 水—酢酸—ベンゼン

$$\log C_W = 0.6075 \log C_B + 0.8830$$

$$\log (C_W/C_B) = -0.6461 \log C_W + 1.454$$

(ii) 水—酢酸—トルエン

$$\log C_W = 0.6370 \log C_T + 1.042$$

$$\log (C_W/C_T) = -0.5699 \log C_W + 1.636$$

(iii) 水—プロピオン酸—ベンゼン

$$\log C_W = 0.8116 \log C_B + 0.1210$$

$$\log (C_W/C_B) = -0.2310 \log C_W + 0.1489$$

(iv) 水—プロピオン酸—トルエン

$$\log C_W = 0.6091 \log C_T + 0.2342$$

$$\log (C_W/C_T) = -0.6417 \log C_W + 0.3845$$

(v) 水—酢酸—四塩化炭素

$$\log C_W = 0.5707 \log C_C + 1.049$$

$$\log (C_W/C_C) = -0.7522 \log C_W + 1.838$$

この結果によれば、プロピオン酸のベンゼン、トルエンに対する溶解度は酢酸の場合に比べてかなり大きく、 C_W/C_B はかなり小さい値となっている。

Table 9. Distribution Correlation
Water-Acetic acid-Benzene (25°C)

Acetic acid concentration in aqueous phase C_W (g-mol/l)	Acetic acid concentration in benzene phase C_B (g-mol/l)	Distribution coefficient $m (C_W/C_B)$
0.2204	0.0029	77.3
0.4086	0.0079	51.8
0.6152	0.0157	39.2
0.8631	0.0248	34.8
0.9486	0.0307	30.9
1.3995	0.0530	26.4
1.5426	0.0689	22.4
1.8525	0.0867	21.4
2.4240	0.1561	15.5
2.6177	0.1631	12.0
4.1319	0.3673	11.3
5.9613	0.6630	9.0
7.9233	1.0996	7.2

Table 10. Distribution Correlation
Water-Acetic acid-Toluene (25°C)

Acetic acid concentration in aqueous phase C_W (g-mol/l)	Acetic acid concentration in toluene phase C_T (g-mol/l)	Distribution coefficient m (C_W/C_T)
0.1510	0.0012	125.8
0.3777	0.0051	74.1
0.5647	0.0085	66.5
1.2956	0.0340	38.1
1.8206	0.0609	30.1
2.6156	0.1284	20.18
3.8244	0.2049	18.62
6.8462	0.4438	15.43
9.9340	0.8395	11.82

Table 11. Distribution Correlation
Water-Acetic acid- CCl_4 (25°C)

Acetic acid concentration in aqueous phase C_W (g-mol/l)	Acetic acid concentration in CCl_4 phase C_C (g-mol/l)	Distribution coefficient m (C_W/C_C)
0.2973	0.0019	156.4
0.4863	0.0041	118.4
0.7403	0.0082	90.3
0.8990	0.0152	59.1
1.7873	0.0403	44.4
4.8782	0.2538	19.2
11.8451	1.1501	10.6

Table 12. Distribution Correlation
Water-Propionic acid-Benzene (25°C)

Propionic acid concentration in aqueous phase C_W (g-mol/l)	Propionic acid conc. in benzene phase C_B (g-mol/l)	Distribution coefficient m (C_W/C_B)
0.0835	0.0205	4.14
0.2254	0.0923	2.44
0.3444	0.1814	1.90
0.4697	0.2724	1.73
0.5615	0.3728	1.51
1.3109	0.9310	1.41
1.8891	1.6950	1.11
5.1559	4.9367	1.05

Table 13. Distribution Correlation
Water-Propionic acid-Toluene (25°C)

Propionic acid conc. in aqueous phase C_W (g-mol/l)	Propionic acid conc. in toluene phase C_T (g-mol/l)	Distribution coefficient $m (C_W/C_T)$
0.1002	0.0063	16.62
0.2338	0.0428	5.46
0.3611	0.0704	5.13
0.4885	0.1186	4.13
0.6262	0.2046	3.12
1.4299	0.8141	1.76
2.6614	2.1813	1.22
3.3148	2.7971	1.18

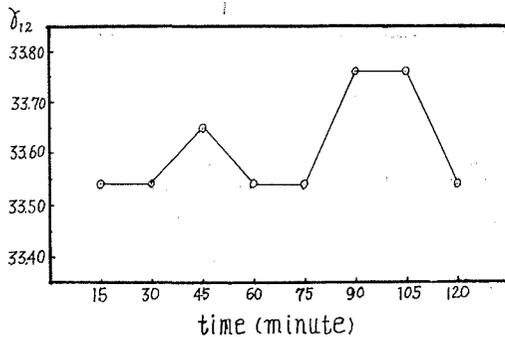


Fig. 2. Interfacial Tension change with time.
(Acetic acid aqueous solution—Benzene
initial bulk Acetic acid conc. 0.0572 (g-mol/l))

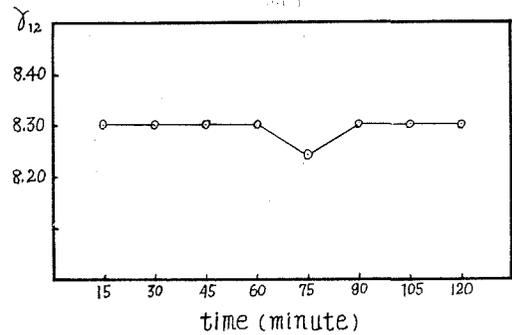


Fig. 3. Interfacial Tension change with time.
(Acetic acid aqueous solution—Benzene
initial bulk Acetic acid conc. 8.119 (g-mol/l))

3-4 界面張力測定結果と界面状態の検討

各測定系の各サンプルについての界面張力の測定結果は、Table 14~Table 18 および Fig. 4~Fig. 13 に示してある。

平衡サンプルとしての強制平衡サンプルおよび作成平衡サンプルの界面張力は、測定の結果、両サンプルとも時間的な変化はみられなかった。さらに、Fig. 4~13 から明らかなように、両サンプルの示す界面張力は、溶質の本体濃度が等しければ、測定誤差限界内で一致する結果が得られた。

ところで、測定系サンプルの項で述べたとうり、強制平衡サンプルにおいては、各相はいずれも、溶質の外に、他相の成分で飽和されているので、三成分系と考えてもよい。

一方、作成平衡サンプルでは両相中の溶質酸濃度は強制平衡サンプルと同じく分配平衡関係になっているが、各相媒体は相互飽和溶解していないので、各相は接触させる前では二成分系である。

このように、強制平衡サンプルと作成平衡サンプルには、上に述べたとうりの相違があるにもかかわらず、溶質の本体濃度が等しければ、等しい大きさの界面張力を有するという結果

になっている。

界面張力は、界面領域に微量の他物質が存在することによっても大きい変化を受けると考えられており、これにしたがうと、作成平衡サンプルにおいては、界面張力の経時的変化のないことも考えると、極めて短時間の接触で各相媒体が相互飽和溶解し、界面領域では、強制平衡サンプルと同じ三成分状態を形成すると考えてよいものと思われる。

Fig. 4~13 に示されるとおり、溶質本体濃度の小さいところでは、界面張力の濃度による変化が極めて大きい。

非平衡サンプルの界面張力は、水相から有機相へ、また有機相から水相へ溶質が移動する状態で測定された。この非平衡サンプルの界面張力について、経時的に測定した結果の一例は、

Table 14-1. Interfacial Tension
Equilibrated Sample, Water-Acetic acid-Benzene (25°C)

Acetic acid concentration in aqueous phase (g-mol/l)	Acetic acid conc. in benzene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	8.42	4.26	3.09	34.60	2.28
0.1010	0.0010	6.36	2.65	2.91	32.53	2.28
0.4086	0.0079	7.93	4.29	2.63	29.40	2.28
0.6152	0.0157	6.90	3.56	2.46	27.50	2.28
0.8631	0.0248	6.57	3.45	2.27	24.81	2.23
1.3195	0.0551	5.46	2.64	2.11	23.38	2.26
1.5426	0.0689	5.01	2.47	1.88	20.55	2.23
2.4240	0.1561	5.54	3.19	1.60	17.26	2.20
4.4414	0.3859	9.02	6.55	1.15	12.74	2.26
0	0	7.56	3.45	3.15	34.58	2.24
0.2204	0.0029	6.44	2.77	2.86	31.97	2.28
0.4086	0.0079	7.04	3.59	2.55	28.51	2.28
0.8631	0.0248	7.26	3.99	2.33	25.47	2.23
0.9423	0.0269	10.42	6.83	2.25	24.59	2.23
1.5426	0.0689	4.35	1.90	1.98	21.94	2.26
1.8003	0.0880	4.80	2.34	1.83	20.28	2.26
2.4240	0.1561	5.21	2.86	1.65	17.81	2.20
5.9613	0.6630	7.18	5.29	0.79	8.63	2.23
0	0	6.65	2.80	3.01	34.21	
0.3449	0.0059	5.90	2.52	2.63	29.40	2.28
0.4795	0.0105	4.49	1.45	2.47	27.37	2.26
0.8631	0.0248	5.53	2.66	2.15	24.04	2.28
1.3195	0.0551	5.61	2.88	2.00	21.86	2.23
1.5426	0.0689	5.01	2.47	1.88	20.55	2.23
2.4240	0.1561	4.11	1.95	1.61	17.84	2.26
7.9233	1.0996	4.28	2.99	0.62	6.78	2.23

Table 14-2. Interfacial Tension
Prepared Sample, Water-Acetic acid-Benzene (25°C)

Acetic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Acetic acid conc. in benzene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	8.69	4.40	3.08	34.43	2.28
0.6000	0.0135	7.56	4.05	2.54	28.40	2.28
0.8058	0.0245	6.37	3.11	2.44	26.67	2.23
1.3328	0.0708	5.64	2.93	1.97	22.02	2.28
2.8828	0.1980	5.25	3.07	1.46	15.75	2.20
5.0188	0.4967	4.84	3.00	1.13	12.35	2.23
7.1114	0.8292	6.82	4.84	0.93	9.82	2.15
0.6000	0.0135	7.29	3.87	2.49	27.84	2.28
0.8058	0.0245	8.09	4.62	2.43	26.56	2.23
1.3328	0.0708	7.78	4.74	2.02	21.80	2.20
2.8828	0.1980	7.49	5.02	1.44	15.54	2.20
5.0188	0.4967	6.01	4.03	1.10	12.30	2.28
7.1114	0.8292	5.90	4.01	0.97	9.56	2.01

Table 14-3. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 0.0572 (g-mol/l) (25°C)

Contact time (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.72	3.74	3.00	33.54	2.28
30	7.73	3.75	3.00	33.54	2.28
45	7.70	3.72	3.01	33.65	2.28
60	7.76	3.78	3.00	33.54	2.28
75	7.78	3.80	3.00	33.54	2.28
90	7.63	3.65	3.02	33.76	2.28
105	7.63	3.65	3.02	33.76	2.28
120	7.78	3.80	3.00	33.54	2.28
15	7.51	3.57	2.99	33.13	2.26
30	7.52	3.56	3.00	33.19	2.26
45	7.51	3.57	2.99	33.13	2.26
60	7.53	3.60	2.99	33.13	2.26
75	7.50	3.57	2.98	33.05	2.26
90	7.53	3.60	2.99	33.13	2.26
105	7.52	3.56	3.00	33.19	2.26
120	7.51	3.57	2.99	33.13	2.26

Table 14-4. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 0.1075 (g-mol/l) (25°C)

Contact time (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	8.08	4.06	3.00	32.79	2.23
30	8.07	4.05	3.00	32.79	2.23
45	8.07	4.05	3.00	32.79	2.23
60	8.08	4.06	3.00	32.79	2.23
75	8.08	4.06	3.00	32.79	2.23
90	8.08	4.06	3.00	32.79	2.23
105	8.07	4.05	3.00	32.79	2.23
120	8.09	4.07	3.00	32.79	2.23
15	9.95	5.72	2.98	32.15	2.20
30	9.95	5.72	2.98	32.15	2.20
45	9.96	5.71	2.99	32.35	2.20
60	9.96	5.73	2.98	32.15	2.20
75	9.94	5.71	2.97	32.08	2.20
90	9.95	5.72	2.98	32.15	2.20
105	9.95	5.72	2.98	32.15	2.20
120	9.95	5.72	2.98	32.15	2.20

Table 14-5. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 0.3892 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	10.35	6.33	2.71	29.62	2.23
30	10.36	6.34	2.70	29.51	2.23
45	10.34	6.32	2.71	29.62	2.23
60	10.39	6.37	2.70	29.51	2.23
75	10.34	6.41	2.70	29.51	2.23
90	10.44	6.42	2.70	29.51	2.23
105	10.42	6.40	2.70	29.51	2.23
120	10.43	6.41	2.70	29.51	2.23
15	7.16	3.54	2.71	29.68	2.23
30	7.15	3.53	2.71	29.68	2.23
45	7.13	3.55	2.69	29.55	2.23
60	7.14	3.52	2.70	29.61	2.23
75	7.16	3.54	2.71	29.68	2.23
90	7.16	3.54	2.71	29.68	2.23
105	7.17	3.54	2.72	29.75	2.23
120	7.17	3.55	2.71	29.68	2.23

Table 14-6. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 0.8058 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.56	3.34	2.37	25.90	2.23
30	6.59	3.37	2.37	25.90	2.23
45	6.63	3.41	2.35	25.69	2.23
60	6.60	3.38	2.36	25.79	2.23
75	6.59	3.37	2.37	25.90	2.23
90	6.60	3.38	2.37	25.90	2.23
105	6.61	3.39	2.37	25.90	2.23
120	6.60	3.38	2.37	25.90	2.23
15	7.96	4.57	2.36	25.79	2.23
30	7.98	4.56	2.37	25.85	2.23
45	7.97	4.57	2.36	25.79	2.23
60	7.96	4.57	2.36	25.79	2.23
75	7.95	4.56	2.36	25.79	2.23
90	7.94	4.56	2.35	25.68	2.23
105	7.96	4.57	2.36	25.79	2.23
120	7.96	4.57	2.36	25.79	2.23

Table 14-7. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 1.3328 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.03	3.16	2.08	22.73	2.23
30	6.02	3.15	2.08	22.73	2.23
45	6.00	3.13	2.08	22.73	2.23
60	5.97	3.10	2.09	22.84	2.23
75	5.98	3.11	2.09	22.84	2.23
90	6.06	3.19	2.08	22.73	2.23
105	6.05	3.18	2.08	22.73	2.23
120	6.04	3.17	2.08	22.73	2.23
15	7.44	4.36	2.10	22.66	2.20
30	7.44	4.36	2.10	22.66	2.20
45	7.45	4.37	2.10	22.66	2.20
60	7.44	4.36	2.10	22.66	2.20
75	7.43	4.36	2.09	22.54	2.20
90	7.44	4.36	2.10	22.66	2.20
105	7.46	4.38	2.10	22.66	2.20
120	7.44	4.36	2.10	22.66	2.20

Table 14-8. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 2.8828 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1 - h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.11	2.67	1.74	19.28	2.26
30	5.24	2.80	1.72	19.06	2.26
45	5.20	2.76	1.73	19.17	2.26
60	5.16	2.72	1.74	19.28	2.26
75	5.15	2.71	1.73	19.17	2.26
90	5.20	2.76	1.73	19.17	2.26
105	5.16	2.72	1.73	19.17	2.26
120	5.20	2.76	1.73	19.17	2.26
15	6.44	3.76	1.79	20.01	2.28
30	6.42	3.74	1.79	20.01	2.28
45	6.46	3.75	1.80	20.09	2.88
60	6.48	3.76	1.81	20.15	2.28
75	6.45	3.75	1.80	20.09	2.28
90	6.44	3.76	1.79	20.01	2.28
102	6.43	3.74	1.79	20.01	2.28
120	6.44	3.76	1.79	20.01	2.28

Table 14-9. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 5.019 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1 - h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.05	3.90	1.24	13.38	2.20
30	6.02	3.87	1.24	13.38	2.20
45	6.02	3.87	1.24	13.38	2.20
60	6.08	3.87	1.19	13.18	2.20
75	6.01	3.86	1.24	13.38	2.20
90	6.08	3.87	1.29	13.26	2.20
105	6.06	3.89	1.26	13.00	2.20
120	6.05	3.90	1.24	13.38	2.20
15	5.99	3.92	1.17	12.79	2.23
30	5.95	3.88	1.17	12.79	2.23
45	5.96	3.89	1.17	12.29	2.23
60	5.98	3.92	1.16	12.62	2.23
75	5.95	3.89	1.16	12.62	2.23
90	5.96	3.89	1.17	12.79	2.23
105	5.98	3.92	1.17	12.79	2.23
120	5.99	3.92	1.17	12.79	2.23

Table 14-10. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 7.111 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\theta_1 - h_2\theta_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	8.99	6.67	0.83	9.28	2.28
30	9.03	6.71	0.82	9.17	2.28
45	8.94	6.62	0.84	9.39	2.28
60	9.02	6.70	0.82	9.17	2.28
75	8.99	6.67	0.83	9.28	2.28
90	8.99	6.67	0.83	9.28	2.28
105	8.97	6.65	0.83	9.28	2.28
120	8.98	6.66	0.83	9.28	2.28
15	3.99	2.37	0.99	10.97	2.26
30	3.99	2.37	0.99	10.97	2.26
45	3.97	2.36	0.98	10.85	2.26
60	3.97	2.35	0.99	10.97	2.26
75	3.98	2.36	0.99	10.97	2.26
90	3.99	2.37	0.99	10.97	2.26
105	3.99	2.37	0.99	10.97	2.26
120	3.99	2.37	0.99	10.97	2.26

Table 14-11. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Benzene
initial Acetic acid conc. 8.119 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\theta_1 - h_2\theta_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.15	2.76	0.71	7.76	2.23
30	4.13	2.75	0.70	7.68	2.23
45	4.11	2.74	0.69	7.60	2.23
60	4.13	2.74	0.71	7.76	2.23
75	4.15	2.76	0.71	7.76	2.23
90	4.11	2.73	0.70	7.68	2.23
105	4.13	2.74	0.71	7.76	2.23
120	4.15	2.76	0.71	7.76	2.23
15	4.01	2.60	0.76	8.30	2.23
30	4.03	2.62	0.76	8.30	2.23
45	4.05	2.64	0.76	8.30	2.23
60	4.03	2.62	0.76	8.30	2.23
75	4.04	2.63	0.75	8.24	2.23
90	4.01	2.60	0.76	8.30	2.23
105	4.01	2.60	0.76	8.30	2.23
120	4.03	2.62	0.76	8.30	2.23

Table 14-12. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0172 (g-mol/l) (25°C)

Contact time (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	8.18	4.21	2.95	31.09	2.15
30	8.16	4.19	2.95	31.09	2.15
45	8.18	4.21	2.95	31.09	2.15
60	8.18	4.21	2.95	31.09	2.15
75	8.17	4.20	2.95	31.09	2.15
90	8.18	4.21	2.95	31.09	2.15
105	8.19	4.22	2.95	31.09	2.15
120	8.18	4.21	2.95	31.09	2.15
15	5.83	2.26	2.84	31.04	2.23
30	5.84	2.27	2.84	31.04	2.23
45	5.81	2.25	2.83	30.85	2.23
60	5.83	2.26	2.84	31.04	2.23
75	5.84	2.27	2.84	31.04	2.23
90	5.85	2.27	2.85	31.22	2.23
105	5.83	2.26	2.84	31.04	2.23
120	5.83	2.26	2.84	31.04	2.23

Table 14-13. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0325 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	8.98	5.19	2.66	29.74	2.28
30	8.98	5.19	2.66	29.74	2.28
45	8.96	5.18	2.65	29.52	2.28
60	8.97	5.19	2.65	29.52	2.28
75	8.97	5.18	2.66	29.74	2.28
90	8.98	5.19	2.66	29.74	2.28
105	8.98	5.19	2.66	29.74	2.28
120	8.97	5.18	2.66	29.74	2.28
15	7.94	4.34	2.61	29.17	2.28
30	7.95	4.34	2.62	29.35	2.28
45	7.94	4.34	2.61	29.17	2.28
60	7.95	4.35	2.61	29.17	2.28
75	7.94	4.34	2.61	29.17	2.28
90	7.94	4.34	2.61	29.17	2.28
105	7.93	4.33	2.61	29.17	2.28
120	7.94	4.34	2.61	29.17	2.28

Table 14-14. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0968 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.20	1.80	2.75	24.67	1.83
30	5.20	1.80	2.75	24.67	1.83
45	5.19	1.79	2.75	24.67	1.83
60	5.20	1.80	2.75	24.67	1.83
75	5.21	1.81	2.75	24.67	1.83
90	5.20	1.80	2.75	24.67	1.83
105	5.20	1.80	2.75	24.67	1.83
120	5.20	1.80	2.75	24.67	1.83
15	5.83	2.36	2.74	24.58	1.83
30	5.83	2.36	2.74	24.58	1.83
45	5.84	2.37	2.74	24.58	1.83
60	5.84	2.37	2.74	24.58	1.83
75	5.82	2.36	2.72	24.12	1.83
90	5.84	2.37	2.74	24.58	1.83
105	5.84	2.37	2.74	24.58	1.83
120	5.83	2.36	2.74	24.58	1.83

Table 14-15. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.1322 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.71	3.44	2.43	22.40	1.88
30	6.70	3.43	2.43	22.40	1.88
45	6.70	3.44	2.42	22.28	1.88
60	6.70	3.44	2.42	22.28	1.88
75	6.71	3.44	2.43	22.40	1.88
90	6.72	3.44	2.43	22.40	1.88
105	6.72	3.45	2.43	22.40	1.88
120	6.71	3.45	2.43	22.40	1.88
15	5.59	2.23	2.38	21.98	1.88
30	5.59	2.23	2.38	21.98	1.88
45	5.60	2.24	2.38	21.98	1.88
60	5.60	2.24	2.38	21.98	1.88
75	5.61	2.25	2.38	21.98	1.88
90	5.60	2.25	2.37	21.82	1.88
105	5.59	2.23	2.38	21.98	1.88
120	5.59	2.23	2.38	21.98	1.88

Table 14-16. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.3186 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.51	2.34	1.62	17.71	2.23
30	4.50	2.33	1.62	17.71	2.23
45	4.50	2.33	1.62	17.71	2.23
60	4.50	2.33	1.62	17.71	2.23
75	4.50	2.33	1.62	17.71	2.23
90	4.50	2.33	1.62	17.71	2.23
105	4.51	2.34	1.62	17.71	2.23
120	4.50	2.33	1.62	17.71	2.23
15	6.65	3.93	1.90	18.26	1.96
30	6.65	3.93	1.90	18.26	1.96
45	6.64	3.92	1.89	18.05	1.96
60	6.66	3.94	1.90	18.26	1.96
75	6.68	3.95	1.90	18.26	1.96
90	6.65	3.93	1.90	18.26	1.96
105	6.66	3.94	1.90	18.26	1.96
120	6.65	3.94	1.90	18.26	1.96

Table 14-17. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.4891 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.63	5.19	1.52	16.84	2.26
30	7.63	5.19	1.52	16.84	2.26
45	7.62	5.18	1.52	16.84	2.26
60	7.63	5.19	1.52	16.84	2.26
75	7.63	5.19	1.52	16.84	2.26
90	7.64	5.20	1.52	16.84	2.26
105	7.63	5.19	1.52	16.84	2.26
120	7.63	5.19	1.52	16.84	2.26
15	4.02	2.70	1.48	16.52	2.28
30	4.02	2.70	1.48	16.52	2.28
45	4.02	2.70	1.48	16.52	2.28
60	4.02	2.70	1.48	16.52	2.28
75	4.01	2.70	1.47	16.43	2.28
90	4.02	2.70	1.48	16.52	2.28
105	4.01	2.69	1.48	16.52	2.28
120	4.01	2.69	1.48	16.52	2.28

Table 14-18. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid benzene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.9915 (g-mol/ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.97	2.08	1.43	15.07	2.15
30	3.96	2.08	1.42	14.86	2.15
45	3.96	2.08	1.42	14.86	2.15
60	3.97	2.08	1.43	15.07	2.15
70	3.97	2.08	1.43	15.07	2.15
90	3.98	2.10	1.42	14.86	2.15
105	3.98	2.09	1.43	15.07	2.15
120	3.97	2.08	1.43	15.07	2.15
15	4.57	3.01	1.33	14.72	2.25
30	4.56	3.00	1.33	14.72	2.25
45	4.56	3.00	1.33	14.72	2.25
60	4.58	3.01	1.34	14.84	2.26
75	4.58	3.02	1.33	14.72	2.26
90	4.57	3.01	1.33	14.72	2.26
105	4.56	3.00	1.33	14.72	2.26
120	4.57	3.01	1.33	14.72	2.26

Table 15-1. Interfacial Tension
Equilibrated Sample, Water-Acetic acid-Toluene (25°C)

Acetic acid conc. in aqueous phase (g-mol/ℓ)	Acetic acid conc. in toluene phase (g-mol/ℓ)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	7.95	3.70	3.23	36.05	2.28
0.1510	0.0012	9.33	4.88	3.15	35.20	2.28
0.3777	0.0051	5.55	1.94	2.83	30.93	2.23
0.5647	0.0085	6.15	2.69	2.60	28.81	2.26
1.2956	0.0340	6.97	3.65	2.32	25.36	2.23
1.8206	0.0609	5.49	2.79	1.91	21.35	2.28
2.6156	0.1284	4.27	2.06	1.58	17.51	2.26
3.8244	0.2049	4.18	2.18	1.37	15.32	2.28
6.8462	0.4438	3.60	2.05	0.96	10.64	2.26
9.9340	0.8395	3.46	2.19	0.64	7.09	2.26
0	0	7.07	2.85	3.24	36.10	2.28
0.1510	0.0012	7.02	2.93	3.12	34.82	2.28
0.3777	0.0051	8.94	4.93	2.76	30.58	2.26
0.5647	0.0085	6.59	3.03	2.64	29.25	2.26
1.2956	0.0340	5.29	2.27	2.26	25.27	2.28
2.6156	0.1284	5.22	2.79	1.66	18.39	2.26
3.8244	0.2049	4.59	2.55	1.34	14.65	2.23
6.8462	0.4438	3.74	2.18	0.95	10.53	2.26
9.9340	0.8395	3.95	2.66	0.57	6.23	2.23

Acetic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Acetic acid conc. in toluene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	7.52	3.36	3.21	35.92	2.28
0.1510	0.0012	7.72	3.59	3.06	34.21	2.28
0.3777	0.0051	7.61	3.71	2.83	30.93	2.23
0.5647	0.0085	6.38	2.88	2.66	28.81	2.20
1.2956	0.0340	8.41	4.94	2.27	24.81	2.23
1.8206	0.0609	6.48	3.63	1.88	21.02	2.28
2.6156	0.1284	6.50	3.88	1.65	18.03	2.23
3.8244	0.2049	3.65	1.71	1.39	15.19	2.23
6.8462	0.4438	5.56	3.67	0.94	10.23	2.23
9.9340	0.8395	4.35	2.92	0.63	6.89	2.23

Table 15-2. Interfacial Tension
Prepared Sample, Water-Acetic acid-Toluene (25°C)

Acetic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Acetic acid conc. in toluene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	8.84	5.18	3.30	36.07	2.23
0.2952	0.0037	6.29	1.75	3.66	32.83	1.83
0.6897	0.0162	9.57	5.66	2.56	27.62	2.20
1.0131	0.0214	8.37	4.64	2.54	26.77	2.15
1.9579	0.0832	5.44	2.56	2.10	20.50	1.88
4.9748	0.2825	4.61	2.59	1.29	14.29	2.26
8.2782	0.7507	5.05	3.35	0.76	8.01	2.15
0	0	8.30	3.91	3.23	36.11	2.28
1.0131	0.0214	6.34	3.41	2.33	32.80	
1.9579	0.0832	5.33	2.64	1.92	28.40	
4.9748	0.2825	4.30	2.42	1.21	13.18	2.23
8.2782	0.7507	4.77	3.11	0.78	8.70	2.28

Table 15-3. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 0.1243 (g-mol/l) (25°C)

Contact time (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.92	3.65	3.17	35.44	2.28
30	7.92	3.65	3.17	35.44	2.28
45	7.94	3.67	3.17	35.44	2.28
60	7.92	3.65	3.17	35.44	2.28
75	7.92	3.65	3.17	35.44	2.28
90	7.93	3.66	3.17	35.44	2.28
105	7.92	3.65	3.17	35.44	2.28
120	7.92	3.65	3.17	35.44	2.28

Table 15-4. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 0.3041 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	9.51	4.98	3.70	33.73	1.88
30	9.50	4.96	3.72	33.90	1.88
45	9.52	4.97	3.72	33.90	1.88
60	9.53	5.00	3.70	33.73	1.88
75	9.52	5.01	3.69	33.62	1.88
90	9.50	4.97	3.70	33.73	1.88
105	9.51	4.98	3.70	33.73	1.88
120	9.51	4.98	3.70	33.73	1.88

Table 15-5. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 0.4825 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	9.97	5.57	3.00	31.62	2.15
30	9.97	5.57	3.00	31.62	2.15
45	9.98	5.58	3.00	31.62	2.15
60	9.98	5.58	3.00	31.62	2.15
75	9.97	5.60	3.02	31.70	2.15
90	9.96	5.61	3.02	31.70	2.15
105	9.97	5.57	3.00	31.62	2.15
120	9.98	5.58	3.00	31.62	2.15

Table 15-6. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 0.7007 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	9.26	5.29	2.66	29.07	2.23
30	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23
45	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23
60	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23
75	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23
90	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23
105	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23
120	9.27	5.30	2.66	29.07	2.23

Table 15-7. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 1.1634 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	8.97	5.05	2.63	27.72	2.15
30	8.98	5.07	2.62	27.61	2.15
45	8.98	5.08	2.61	27.57	2.15
60	8.97	5.05	2.63	27.72	2.15
75	8.98	5.07	2.62	27.61	2.15
90	8.99	5.07	2.63	27.72	2.15
105	8.98	5.06	2.63	27.72	2.15
120	8.97	5.05	2.63	27.72	2.15

Table 15-8. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 2.3664 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.76	1.91	2.15	23.82	2.26
30	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26
45	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26
60	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26
75	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26
90	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26
105	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26
120	4.75	1.90	2.15	23.82	2.26

Table 15-9. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 5.2616 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
30	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
45	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
60	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
75	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
90	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
105	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26
120	5.33	2.80	1.68	18.61	2.26

Table 15-10. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution-Toluene
initial Acetic acid conc. 9.9150 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.17	2.90	1.34	12.02	1.83
30	5.18	2.88	1.35	12.23	1.83
45	5.18	2.88	1.35	12.23	1.83
60	5.17	2.87	1.36	12.36	1.83
75	5.15	2.85	1.36	12.36	1.83
90	5.16	2.88	1.35	12.23	1.83
105	5.17	2.89	1.35	12.23	1.83
120	5.18	2.90	1.35	12.23	1.83

Table 15-11. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0288 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.14	2.45	2.84	31.75	2.28
30	6.15	2.43	2.83	31.62	2.28
45	6.15	2.43	2.83	31.62	2.28
60	6.16	2.47	2.84	31.75	2.28
75	6.15	2.46	2.84	31.75	2.28
90	6.14	2.44	2.83	31.62	2.28
105	6.15	2.46	2.84	31.75	2.28
120	6.15	2.46	2.84	31.75	2.28

Table 15-12. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0305 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.15	2.65	2.65	28.96	2.28
30	6.15	2.65	2.65	28.96	2.28
45	6.15	2.62	2.63	28.57	2.28
60	6.15	2.62	2.63	28.57	2.28
75	6.15	2.62	2.63	28.57	2.28
90	6.15	2.62	2.63	28.57	2.28
105	6.15	2.62	2.63	28.57	2.28
120	6.15	2.62	2.63	28.57	2.28

Table 15-13. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0555 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.79	2.60	2.39	26.48	2.26
30	5.80	2.61	2.39	26.48	2.26
45	5.81	2.62	2.39	26.48	2.26
60	5.81	2.62	2.39	26.48	2.26
75	5.80	2.61	2.39	26.48	2.26
90	5.80	2.61	2.39	26.48	2.26
105	5.80	2.61	2.39	26.48	2.26
120	5.80	2.61	2.39	26.48	2.26

Table 15-14. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.1031 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.21	2.38	2.11	22.43	2.15
30	5.20	2.37	2.11	22.43	2.15
45	5.19	2.32	2.14	22.78	2.15
60	5.20	2.37	2.11	22.43	2.15
75	5.21	2.38	2.11	22.43	2.15
90	5.20	2.37	2.11	22.43	2.15
105	5.20	2.37	2.11	22.43	2.15
120	5.20	2.37	2.11	22.43	2.15

Table 15-15. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.2380 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.18	4.15	2.05	18.39	1.83
30	7.18	4.12	2.02	17.98	1.83
45	7.19	4.13	2.02	17.98	1.83
60	7.18	4.12	2.02	17.98	1.83
75	7.17	4.11	2.02	17.98	1.83
90	7.17	4.11	2.02	17.98	1.83
105	7.18	4.12	2.02	17.98	1.83
120	7.18	4.12	2.02	17.98	1.83

Table 15-16. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
 initial Acetic acid conc. 0.2908 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.45	2.75	1.83	16.02	1.83
30	5.47	2.75	1.83	16.02	1.83
45	5.48	2.77	1.83	16.02	1.83
60	5.47	2.80	1.85	16.22	1.83
75	5.45	2.89	1.85	16.22	1.83
90	5.45	2.75	1.83	16.02	1.83
105	5.45	2.78	1.85	16.02	1.83
120	5.45	2.75	1.83	16.02	1.83

Table 15-17. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
 initial Acetic acid conc. 0.5024 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.97	2.04	1.24	14.51	2.39
30	4.99	2.04	1.26	14.76	2.39
45	4.98	2.03	1.26	14.76	2.39
60	4.99	2.04	1.26	14.76	2.39
75	4.96	2.02	1.25	14.62	2.39
90	4.97	2.04	1.24	14.51	2.39
105	4.95	2.02	1.24	14.51	2.39
120	4.97	2.04	1.24	14.51	2.39

Table 15-18. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid toluene solution-Water
 initial Acetic acid conc. 0.9585 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.88	3.48	1.21	12.25	
30	5.88	3.48	1.21	12.25	
45	5.88	3.48	1.20	12.25	
60	5.89	3.47	1.21	12.11	
75	5.88	3.48	1.21	12.25	
90	5.87	3.47	1.21	12.25	
105	5.88	3.48	1.21	12.25	
120	5.88	3.48	1.21	12.25	

Table 16-1. Interfacial Tension
Equilibrated Sample, Water-Acetic acid- CCl_4 (25°C)

Acetic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Acetic acid conc. in CCl_4 phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	3.38	4.60	3.95	44.16	2.28
0.2973	0.0019	3.78	4.61	3.56	38.91	2.23
0.4865	0.0041	3.41	4.15	3.19	35.35	2.26
0.7403	0.0082	2.46	3.51	3.12	32.88	2.15
0.8990	0.0152	4.27	4.48	2.84	26.18	1.88
1.7873	0.0403	4.22	4.30	2.57	23.70	1.88
4.8782	0.2538	4.36	3.79	1.49	15.70	2.15
11.8451	1.1501	3.01	2.62	0.78	7.50	1.96
0	0	4.50	5.34	4.01	44.83	2.28
0.2973	0.0019	3.94	4.60	3.39	37.05	2.23
0.4865	0.0041	4.39	4.77	3.20	35.46	2.26
0.7403	0.0082	3.85	4.39	3.12	32.88	2.15
0.8990	0.0152	3.56	4.64	3.41	31.44	1.88
1.7873	0.0403	3.96	3.78	2.42	21.71	1.83
4.8782	0.2538	3.74	3.28	1.33	14.02	2.15
11.8451	1.1501	3.88	3.21	0.75	7.21	1.96

Table 16-2. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution- CCl_4
initial Acetic acid conc. 0.3093 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.45	5.26	3.93	41.42	2.15
30	4.45	5.24	3.92	41.31	2.15
45	4.47	5.25	3.92	41.31	2.15
60	4.46	5.25	3.93	41.42	2.15
75	4.47	5.25	3.92	41.31	2.15
90	4.45	5.26	3.93	41.42	2.15
105	4.45	5.26	3.93	41.42	2.15
120	4.45	5.26	3.93	41.42	2.15

Table 16-3. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution- CCl_4
 initial Acetic acid conc. 0.5090 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.22	5.39	4.35	39.02	1.83
30	4.21	5.37	4.31	39.02	1.83
45	4.22	5.39	4.31	39.02	1.83
60	4.23	5.40	4.31	39.02	1.83
75	4.21	5.37	4.31	39.02	1.83
90	4.21	5.37	4.31	39.02	1.83
105	4.22	5.39	4.31	39.02	1.83
120	4.22	5.39	4.31	39.02	1.83

Table 16-4. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution- CCl_4
 initial Acetic acid conc. 0.7337 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.86	4.66	3.54	32.64	1.88
30	3.85	4.64	3.54	32.64	1.88
45	3.86	4.62	3.53	32.51	1.88
60	3.86	4.60	3.55	32.75	1.88
75	3.87	4.62	3.55	32.75	1.88
90	3.86	4.66	3.54	32.64	1.88
105	3.85	4.64	3.54	32.64	1.88
120	3.86	4.66	3.54	32.64	1.88

Table 16-5. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution- CCl_4
 initial Acetic acid conc. 1.7186 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	2.09	2.99	2.65	28.96	2.23
30	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23
45	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23
60	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23
75	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23
90	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23
105	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23
120	2.10	3.00	2.65	28.96	2.23

Table 16-6. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution- CCl_4
initial Acetic acid conc. 4.230 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.24	3.84	1.85	19.50	2.15
30	4.25	3.85	1.86	19.62	2.15
45	4.25	3.85	1.86	19.62	2.15
60	4.24	3.84	1.85	19.50	2.15
75	4.25	3.85	1.85	19.50	2.15
90	4.25	3.84	1.86	19.62	2.15
105	4.24	3.84	1.85	19.50	2.15
120	4.24	3.84	1.85	19.50	2.15

Table 16-7. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid aqueous solution- CCl_4
initial Acetic acid conc. 9.981 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	2.92	2.56	0.94	9.91	2.15
30	2.92	2.56	0.94	9.91	2.15
45	2.90	2.52	0.94	9.91	2.15
60	2.92	2.56	0.94	9.91	2.15
75	2.94	2.57	0.94	9.91	2.15
90	2.92	2.56	0.94	9.91	2.15
105	2.92	2.56	0.94	9.91	2.15
120	2.92	2.56	0.94	9.91	2.15

Table 16-8. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid CCl_4 solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0106 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.67	4.41	3.35	37.45	2.28
30	3.68	4.42	3.35	37.45	2.28
45	3.68	4.42	3.35	37.45	2.28
60	3.67	4.39	3.36	37.58	2.28
75	3.69	4.42	3.36	37.58	2.28
90	3.68	4.42	3.35	37.45	2.28
105	3.65	4.39	3.34	37.32	2.28
120	3.64	4.40	3.35	37.45	2.28

Table 16-9. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid CCl_4 solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0410 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.78	4.35	3.14	34.79	2.26
30	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26
45	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26
60	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26
75	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26
90	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26
105	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26
120	3.80	4.46	3.14	34.79	2.26

Table 16-10. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid CCl_4 solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.0516 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.67	4.01	2.71	30.91	2.23
30	3.68	4.03	2.70	30.80	2.23
45	3.70	4.04	2.71	30.91	2.23
60	3.68	4.03	2.70	30.80	2.23
75	3.68	4.02	2.71	30.91	2.23
90	3.67	4.01	2.71	30.91	2.23
105	3.67	4.01	2.71	30.91	2.23
120	3.68	4.02	2.71	30.91	2.23

Table 16-11. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Acetic acid CCl_4 solution-Water
initial Acetic acid conc. 0.4759 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.98	4.74	2.49	18.81	1.96
30	4.99	4.73	2.50	18.95	1.96
45	5.00	4.74	2.50	18.95	1.96
60	5.00	4.75	2.48	18.72	1.96
75	5.01	4.75	2.49	18.81	1.96
90	4.98	4.75	2.48	18.72	1.96
105	5.00	4.76	2.49	18.81	1.96
120	5.00	4.76	2.49	18.81	1.96

Table 17-1. Interfacial Tension
Equilibrated Sample, Water-Propionic acid-Benzene (25°C)

Propionic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Propionic acid conc. in benzene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	8.42	4.26	3.09	34.60	2.28
0.0835	0.0205	8.15	4.52	2.60	29.07	2.28
0.2254	0.0923	5.70	2.63	2.35	25.69	2.23
0.3444	0.1814	7.38	4.40	2.05	22.71	2.26
0.4697	0.2724	6.41	3.38	2.23	20.12	1.83
0.5615	0.3728	6.49	3.48	2.19	19.64	1.83
1.3109	0.9310	5.59	3.70	1.21	11.16	1.88
1.8891	1.6950	5.39	3.91	0.85	8.96	2.15
5.1559	4.9367	6.20	5.50	0.07	0.63	1.83
0	0	7.56	3.45	3.15	34.58	2.23
0.0835	0.0205	7.22	3.68	2.61	29.12	2.28
0.2254	0.0923	5.94	2.89	2.30	25.14	2.23
0.3444	0.1814	6.89	3.98	2.04	22.30	2.23
0.4697	0.2724	7.76	4.70	2.09	19.86	1.96
0.5615	0.3728	7.57	4.62	2.01	18.03	1.83
1.3109	0.9310	5.12	3.28	1.21	11.16	1.88
1.8891	1.6950	5.45	3.94	0.88	9.75	2.26
5.1559	4.9367	6.51	5.25	0.06	0.66	2.23

Table 17-2. Interfacial Tension
Prepared Sample, Water-Propionic acid-Benzene (25°C)

Propionic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Propionic acid conc. in benzene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	8.69	4.40	3.08	34.43	2.28
0.0939	0.0417	5.14	2.42	2.37	26.14	2.26
0.5010	0.2348	5.49	3.14	1.65	18.03	2.23
0.6993	0.4258	6.32	4.01	1.53	16.13	2.15
1.0020	0.6450	5.83	3.55	1.55	13.90	1.83
3.0789	2.7136	4.41	3.33	0.58	5.35	1.88
0	0	7.83	3.73	3.10	34.62	2.28
0.0939	0.0417	5.75	2.56	2.46	27.52	2.28
0.5010	0.2348	5.58	3.19	1.67	18.43	2.26
0.6993	0.4258	6.22	3.98	1.45	16.05	2.26
1.0020	0.6450	5.63	3.58	1.36	14.02	2.15
3.0789	2.7136	4.87	3.77	0.55	4.98	1.83

Table 17-3. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Benzene
initial Propionic acid conc. 0.0939 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.91	4.13	2.78	31.53	2.23
30	7.90	4.11	2.78	31.53	2.23
45	7.90	4.11	2.78	31.53	2.23
60	7.90	4.11	2.78	31.53	2.23
75	7.91	4.13	2.78	31.53	2.23
90	7.91	4.13	2.78	31.53	2.23
105	7.90	4.11	2.78	31.53	2.23
120	7.91	4.13	2.78	31.53	2.23

Table 17-4. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Benzene
initial Propionic acid conc. 0.3131 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.74	4.38	2.38	26.61	2.28
30	7.77	4.40	2.36	26.49	2.28
45	7.75	4.40	2.36	26.49	2.28
60	7.76	4.40	2.38	26.61	2.28
75	7.74	4.40	2.36	26.49	2.28
90	7.75	4.37	2.38	26.61	2.28
105	7.75	4.37	2.38	26.61	2.28
120	7.74	4.38	2.38	26.61	2.28

Table 17-5. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Benzene
initial Propionic acid conc. 0.501 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	9.73	6.29	2.21	24.49	2.26
30	9.75	6.30	2.23	24.61	2.26
45	9.77	6.31	2.21	24.49	2.26
60	9.77	6.31	2.23	24.61	2.26
75	9.77	6.31	2.23	24.49	2.26
90	9.71	6.29	2.19	24.32	2.26
105	9.73	6.29	2.21	24.49	2.26
120	9.73	6.29	2.21	24.49	2.26

Table 17-6. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Benzene
initial Propionic acid conc. 0.6993 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.14	1.53	2.08	22.73	2.23
30	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23
45	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23
60	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23
75	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23
90	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23
105	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23
120	4.15	1.54	2.08	22.73	2.23

Table 17-7. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Benzene
initial Propionic acid conc. 1.002 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	8.90	6.11	1.65	18.42	2.28
30	8.90	6.09	1.64	18.28	2.28
45	8.92	6.13	1.66	18.57	2.28
60	8.90	6.11	1.65	18.42	2.28
75	8.90	6.11	1.65	18.42	2.28
90	8.88	6.10	1.64	18.28	2.28
105	8.90	6.11	1.65	18.42	2.28
120	8.90	6.11	1.65	18.42	2.28

Table 17-8. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Benzene
initial Propionic acid conc. 3.0789 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	7.31	5.45	0.87	9.15	2.15
30	7.33	5.47	0.87	9.15	2.15
45	7.34	5.48	0.87	9.15	2.15
60	7.33	5.47	0.87	9.15	2.15
75	7.31	5.45	0.87	9.15	2.15
90	7.32	5.46	0.87	9.15	2.15
105	7.31	5.45	0.87	9.15	2.15
120	7.31	5.45	0.87	9.15	2.15

Table 17-9. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid benzene solution-Water
initial Propionic acid conc. 0.0417 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	6.58	3.47	2.27	25.38	2.28
30	6.58	3.47	2.27	25.38	2.28
45	6.60	3.47	2.29	25.51	2.28
60	6.59	3.48	2.26	25.24	2.28
75	6.58	3.47	2.27	25.38	2.28
90	6.60	3.49	2.27	25.38	2.28
105	6.60	3.49	2.29	25.51	2.28
120	6.60	3.49	2.27	25.38	2.28

Table 17-10. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid benzene solution-Water
initial Propionic acid conc. 0.1503 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.27	1.61	2.12	23.17	2.23
30	4.28	1.62	2.12	23.17	2.23
45	4.30	1.64	2.12	23.17	2.23
60	4.30	1.64	2.12	23.17	2.23
75	4.28	1.62	2.12	23.17	2.23
90	4.29	1.63	2.12	23.17	2.23
105	4.27	1.61	2.12	23.17	2.23
120	4.27	1.61	2.12	23.17	2.23

Table 17-11. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid benzene solution-Water
initial Propionic acid conc. 0.2348 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.49	1.33	1.72	19.06	2.26
30	3.50	1.35	1.70	18.92	2.26
45	3.50	1.35	1.70	18.92	2.26
60	3.51	1.30	1.70	18.92	2.26
75	3.51	1.35	1.72	19.06	2.26
90	3.50	1.34	1.72	19.06	2.26
105	3.49	1.33	1.72	19.06	2.26
120	3.50	1.33	1.72	19.06	2.26

Table 17-12. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid benzene solution-Water
initial Propionic acid conc. 0.4258 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
30	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
45	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
60	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
75	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
90	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
105	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15
120	5.35	3.24	1.45	15.28	2.15

Table 17-13. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid benzene solution-Water
initial Propionic acid conc. 0.6450 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.56	2.55	1.46	13.10	1.83
30	4.55	2.56	1.45	13.02	1.83
45	4.54	2.57	1.45	13.02	1.83
60	4.55	2.54	1.46	13.10	1.83
75	4.55	2.53	1.47	13.24	1.83
90	4.55	2.53	1.47	13.24	1.83
105	4.56	2.55	1.46	13.10	1.83
120	4.56	2.55	1.46	13.10	1.83

Table 17-14. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid benzene solution-Water
initial Propionic acid conc. 2.7136 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	3.84	2.90	0.55	5.07	1.88
30	3.85	2.91	0.55	5.07	1.88
45	3.85	2.91	0.55	5.07	1.88
60	3.84	2.90	0.55	5.07	1.88
75	3.85	2.91	0.55	5.07	1.88
90	3.85	2.91	0.55	5.07	1.88
105	3.84	2.90	0.55	5.07	1.88
120	3.84	2.90	0.55	5.07	1.88

Table 18-1. Interfacial Tension
Equilibrated Sample, Water-Propionic acid-Toluene (25°C)

Propionic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Propionic acid conc. in toluene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0	0	9.040	4.360	3.427	36.13	2.15
0	0	7.830	2.710	4.030	36.16	1.83
0.1052	0.0082	6.195	2.470	2.867	32.10	2.28
0.260	0.045	5.225	1.945	2.554	27.95	2.23
0.407	0.094	7.300	4.075	2.208	24.52	2.26
0.5311	0.1708	5.520	2.585	2.167	22.87	2.15
0.706	0.232	6.875	3.700	2.217	19.90	1.83
1.264	0.600	5.340	3.135	1.462	13.50	1.88
1.851	1.302	5.215	3.725	0.776	8.68	2.28
2.768	2.20	4.185	2.915	0.711	7.50	2.15
4.062	3.493	3.970	3.065	0.391	3.76	1.96

Table 18-2. Interfacial Tension
Prepared Sample, Water-Propionic acid-Toluene (25°C)

Propionic acid conc. in aqueous phase (g-mol/l)	Propionic acid conc. in toluene phase (g-mol/l)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
0.0587	0.004	9.885	5.395	3.126	35.00	2.28
0.1173	0.0125	8.050	4.005	2.931	30.90	2.15
0.2633	0.0465	6.960	3.020	2.973	28.60	1.96
0.3133	0.0610	5.940	2.305	2.807	25.92	1.88
0.5266	0.143	6.015	3.155	2.021	22.13	2.23
0.7307	2.245	6.660	3.550	2.182	19.60	1.83
1.049	0.450	5.620	3.325	1.513	16.78	2.26
2.1086	1.40	5.725	3.640	1.303	11.71	1.83
3.1088	2.65	4.100	2.965	0.585	5.62	1.96
5.071	5.90	4.125	3.575	0.067	0.62	1.88

Table 18-3. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 0.0587 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
17	10.365	5.825	3.090	34.57	2.28
41	10.435	5.900	3.095	34.60	2.28
60	10.525	5.975	3.090	34.57	2.28
40	10.435	5.915	3.076	34.40	2.28
61	10.445	5.920	3.079	34.41	2.28
180	10.545	6.025	3.060	34.2	2.28

Table 18-4. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 0.1173 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
12	7.640	3.610	2.969	32.45	2.23
24	7.650	3.605	2.982	32.60	2.23

Table 18-5. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 0.2633 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
22	7.845	3.835	2.917	31.85	2.23
30	7.820	3.830	2.900	31.70	2.23
148	8.650	4.665	2.781	30.40	2.23

Table 18-6. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 0.3133 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
20	7.540	3.060	3.422	31.60	1.88
88	7.565	3.170	3.342	30.82	1.88

Table 18-7. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 1.0487 (g-mol/ ℓ) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	γ_{12} (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
21	9.595	5.715	2.518	28.17	2.28
36	9.595	5.690	2.543	28.45	2.28
63	9.575	5.715	2.501	28.00	2.28
101	9.580	5.685	2.535	28.33	2.28
142	9.575	5.695	2.521	28.20	2.28
333	9.520	5.665	2.503	28.00	2.28

Table 18-8. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 3.1088 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
23	6.400	3.275	2.185	23.90	2.23
35	6.400	3.280	2.180	23.85	2.23
59	6.390	3.300	2.151	23.53	2.23
89	6.380	3.285	2.158	23.60	2.23
114	6.400	3.260	2.200	24.08	2.23
297	6.380	3.285	2.158	23.60	2.23
509	6.395	3.305	2.151	23.53	2.23

Table 18-9. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 3.958 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
18	4.410	1.780	1.983	22.00	2.26
34	4.420	1.810	1.962	21.78	2.26
45	4.425	1.815	1.961	21.77	2.26
60	4.423	1.810	1.965	21.80	2.26
75	4.440	1.825	1.964	21.79	2.26
94	4.413	1.795	1.971	21.85	2.26
165	4.425	1.823	1.953	21.63	2.26

Table 18-10. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 5.071 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
20	4.234	1.645	1.960	21.72	2.26
31	4.210	1.645	1.942	21.50	2.26
57	4.240	1.675	1.938	21.48	2.26
146	4.220	1.650	1.946	21.55	2.26
252	4.220	1.665	1.931	21.40	2.26
465	3.895	1.355	1.968	21.80	2.26

Table 18-11. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid aqueous solution-Toluene
initial propionic acid conc. 7.295 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
22	4.675	1.960	2.017	18.10	1.83
41	4.685	1.975	2.011	18.04	1.83
111	4.505	1.880	1.953	17.53	1.83
209	4.340	1.715	1.979	17.75	1.83
423	3.695	1.080	2.073	18.60	1.83

Table 18-12. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 0.0125 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
17	5.255	1.555	2.970	32.50	2.23
33	5.410	1.690	2.969	32.50	2.23
60	5.515	1.813	2.937	32.15	2.23

Table 18-13. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 0.0610 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	5.470	2.240	2.473	27.38	2.26
30	5.625	2.390	2.457	27.20	2.26

Table 18-14. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 0.143 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\tilde{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
20	7.220	3.635	2.590	23.25	1.83
30	7.315	3.720	2.586	23.20	1.83
60	7.360	3.760	2.585	23.20	1.83
90	7.400	3.760	2.619	23.50	1.83
105	7.420	3.845	2.553	22.90	1.83
120	7.430	3.890	2.516	22.55	1.83
314	7.405	3.845	2.540	22.80	1.83

Table 18-15. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 0.245 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
13	5.725	2.685	2.254	20.77	1.88
30	5.775	2.695	2.287	21.10	1.88
45	5.740	2.715	2.237	20.60	1.88
59	5.715	2.670	2.261	20.83	1.88
75	5.695	2.655	2.258	20.80	1.88
155	5.285	2.220	2.339	21.55	1.88

Table 18-16. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 0.450 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
17	5.200	3.020	1.474	15.53	2.15
30	5.275	3.100	1.460	15.38	2.15
45	5.300	3.130	1.452	15.40	2.15
60	5.360	3.185	1.448	15.27	2.15
75	5.355	3.185	1.444	15.22	2.15
90	5.375	3.215	1.431	15.08	2.15
105	5.395	3.235	1.429	15.05	2.15
280	5.405	3.155	1.517	16.00	2.15

Table 18-17. Interfacial Tension

Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 1.40 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
15	4.335	2.580	1.195	11.02	1.88
30	4.325	2.560	1.207	11.12	1.88
45	4.340	2.588	1.192	11.00	1.88
60	4.313	2.560	1.196	11.03	1.88
243	4.300	2.540	1.205	11.10	1.88

Table 18-18. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 2.65 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
13	3.415	2.398	0.598	5.75	1.96
32	3.400	2.355	0.628	6.04	1.96
47	3.408	2.403	0.587	5.65	1.96
60	3.700	2.677	0.570	5.48	1.96
76	3.740	2.710	0.572	5.50	1.96
93	3.747	2.730	0.558	5.37	1.96
108	3.775	2.750	0.568	5.40	1.96
121	3.795	2.775	0.556	5.35	1.96
152	3.795	2.770	0.561	5.39	1.96
182	3.798	2.780	0.553	5.31	1.96

Table 18-19. Interfacial Tension
Non-equilibrium Sample, Propionic acid toluene solution-Water
initial propionic acid conc. 5.90 (g-mol/l) (25°C)

t (minute)	h_1 (cm)	h_2 (cm)	$h_1\rho_1-h_2\rho_2$	$\bar{\gamma}_{12}$ (dyne/cm)	$r \times 10^2$ (cm)
6	4.255	3.750	0.090	0.98	2.23
15	4.065	3.565	0.104	1.14	2.23
45	3.920	3.385	0.152	1.66	2.23
60	3.895	3.365	0.150	1.64	2.23
75	3.945	3.445	0.115	1.26	2.23
105	4.100	3.595	0.105	1.15	2.23
120	4.150	3.625	0.120	1.31	2.23
138	4.180	3.635	0.137	1.50	2.23

Fig. 2 および Fig. 3 に示してある。他の測定サンプルについても Table 14~Table 18 に示すとうり、全く同様な結果が得られており、約 15 分間の接触操作後の界面張力は、時間的に変化していない。

溶質を一成分とする二成分系の相から、他の一成分の相へ溶質の移動がおこる場合、各相の本体では、溶質の移動と共に溶質濃度プロファイルが時間的に変化していくはずである。そして、相本体の濃度状態との動的バランスによって決まる界面領域における成分濃度が、溶質の移動につれて時間的に変化するならば、その濃度状態によって決定される界面張力も、時間的に変化すべきものと考えられる。殊に濃度の小さい非平衡サンプルでは、先に述べたとうり、相本体濃度の僅かな違いによっても、界面張力は非常に異なることが考えられるから、溶質の移動に伴って相本体の濃度状態が変化し、それによって界面の濃度状態が時間的にゆっくり変

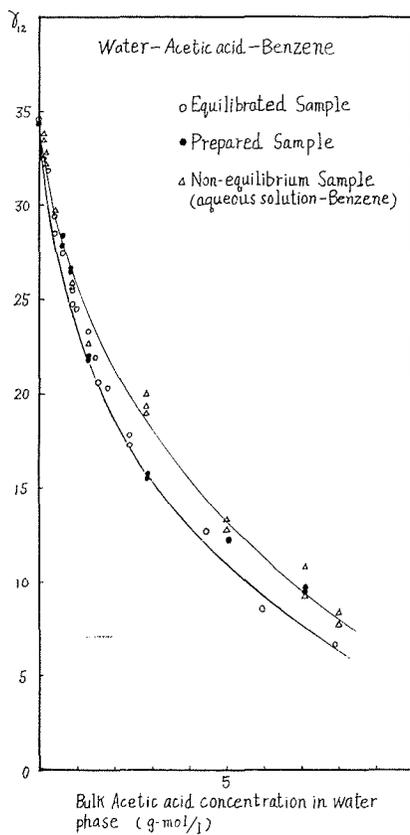


Fig. 4.

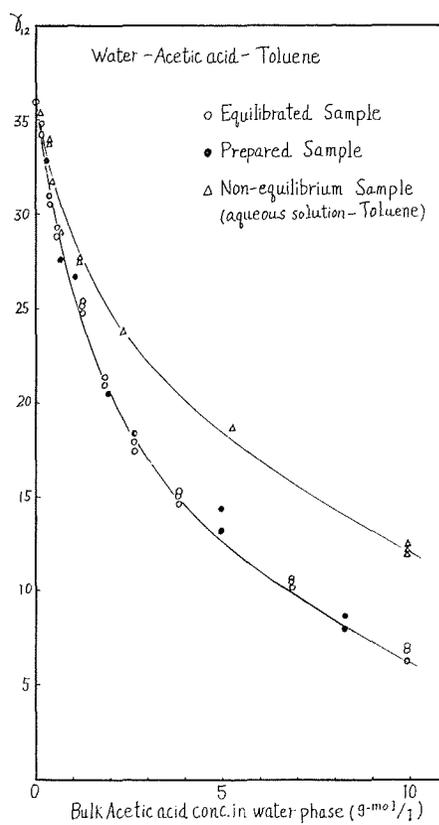


Fig. 5.

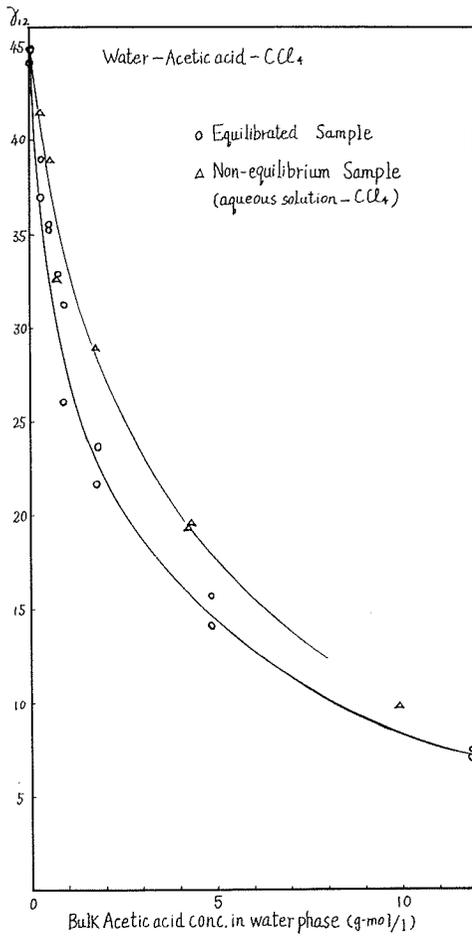


Fig. 6.

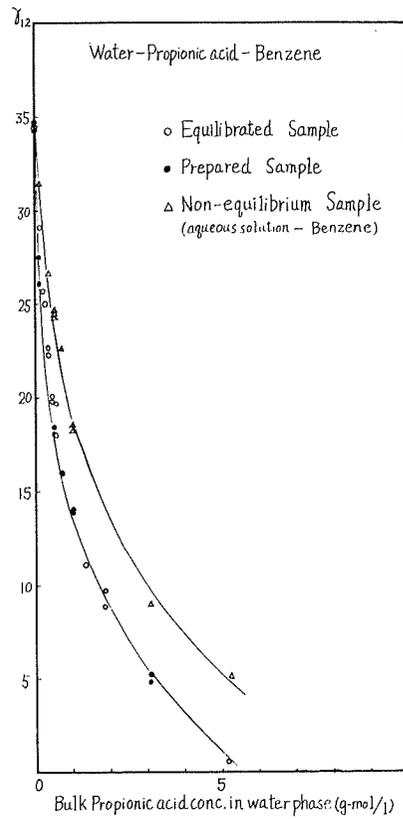


Fig. 7.

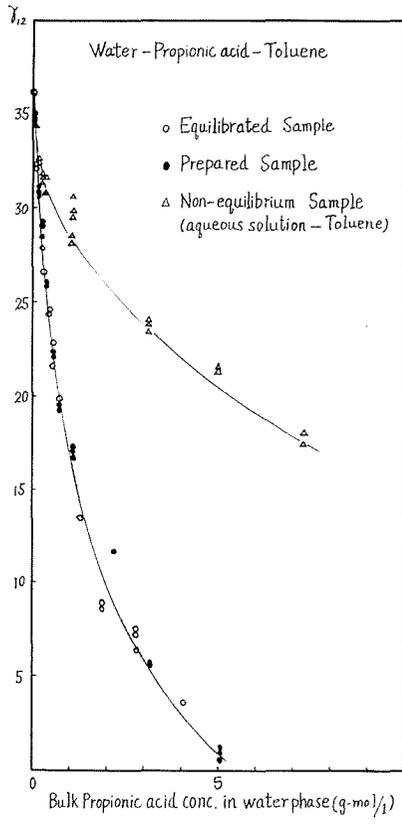


Fig. 8

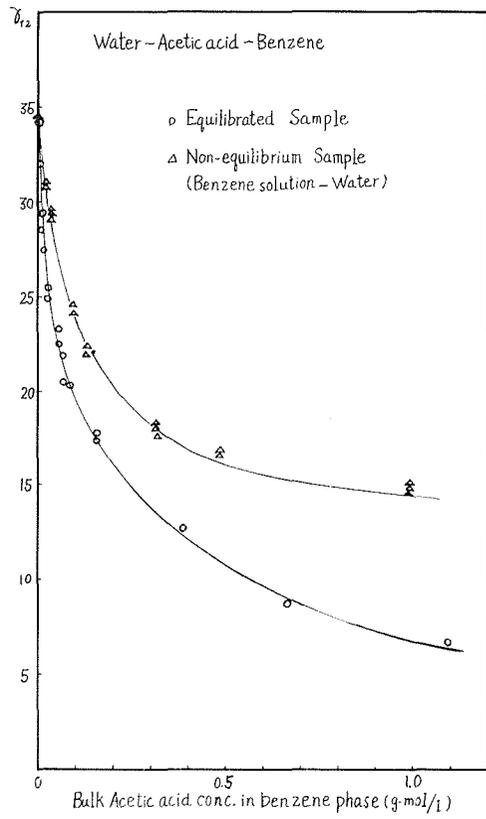


Fig. 9.

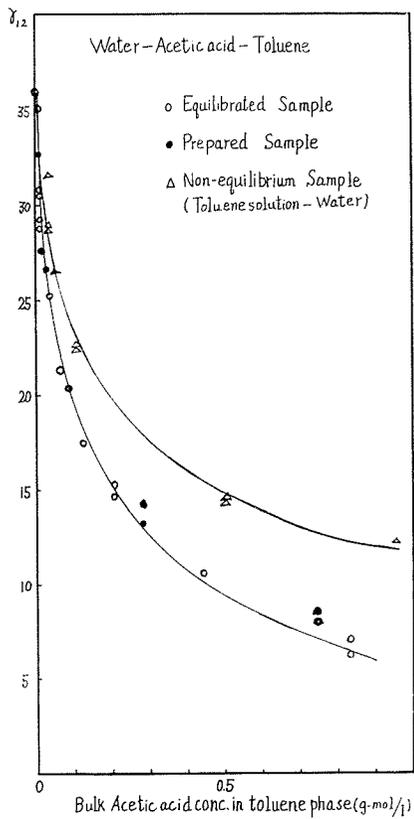


Fig. 10.

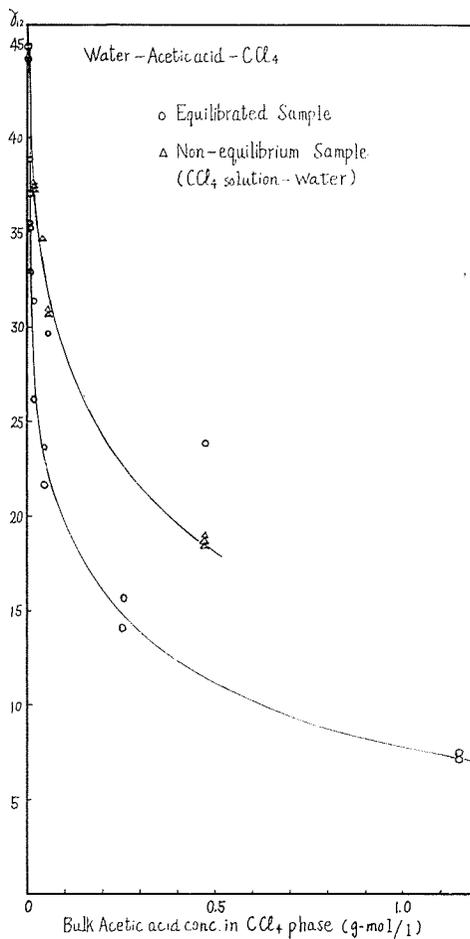


Fig. 11.

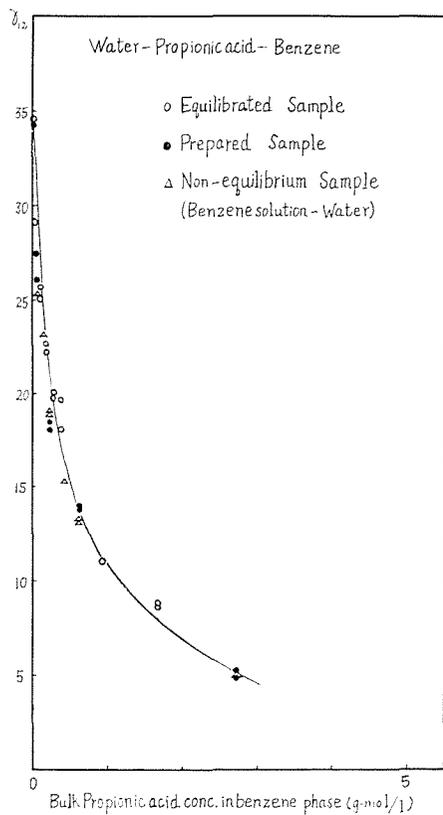


Fig. 12.

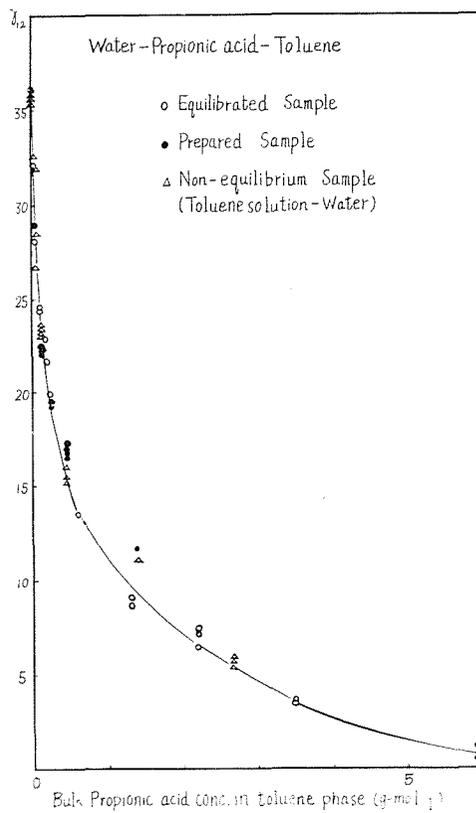


Fig. 13.

化していく場合には、界面張力の時間的変化が明確にみられると考えるとよいものと思う。しかし、Fig. 2 のような低濃度サンプルの実験結果で示されているように、接触後、約 15 分以降においては、界面張力に時間的な変化がないことは、界面における濃度状態が、溶質移動に伴う相本体の濃度プロファイルの変化とは無関係に、一定になっていることを示すものであろう。

このように、非平衡サンプルでの界面における濃度状態が時間的に変化しないこと、さらに非平衡サンプルの両相を長時間接触すれば、両相本体は平衡に達することを併せて考えてみれば、非平衡サンプルの界面状態は極めて短い接触時間内で、対応する平衡サンプルの界面状態と同じになる——すなわち、分配平衡状態になると考えられる。

以上の検討からわかるように、非平衡サンプルの界面については、溶質の移動という動的因子とのバランスを保った状態で、平衡サンプルの界面と同じく取り扱うことができると考えられる。すなわち、平衡サンプルと非平衡サンプルについて考えてみると、平衡サンプルにおいては相本体に濃度プロファイルはなく、均一の濃度状態となっており、界面状態も平衡熱力学的な取り扱いができる。しかし、非平衡サンプルでは相内に移動に伴う濃度プロファイルができ、初期相本体状態とは異なってくるから、界面状態も異なってくる。しかし界面状態のみについて考えるならば、平衡サンプルと非平衡サンプルでも、等しい界面張力を有する場合は、同じ界面濃度で平衡になっていると考えられる。したがって、平衡系の界面についての Gibbs の考え方を拡張して、非平衡系の界面に適用してもよいと考えられる。

さて、等しい本体濃度の平衡サンプルと非平衡サンプルの示す界面張力についてみると、非平衡サンプルが水溶液と純有機相剤の場合、Fig. 4~8 で示されるとおり、界面張力の差は、酢酸、プロピオン酸のどちらの場合でも水—ベンゼン系の方が水—トルエン系にくらべて小さい。したがって本体濃度と界面濃度との差は水—ベンゼン系の方が小さいと考えられる。一方、溶質の酸による相違について考えると、水—ベンゼン系、水—トルエン系のどちらの場合に加えても、プロピオン酸を溶質とする場合の方が、酢酸を溶質とする場合より差が大きく、これは水側界面におけるプロピオン酸濃度の小さいことを示しており、炭素数が1つ多いことによる油性の大きいことを示す分配平衡関係の相違からも予測される。

さらに、この逆の場合、つまり非平衡サンプルが有機溶液と水の場合では、Fig. 9~13 に示されるように、酢酸が溶質である場合は、平衡サンプルと非平衡サンプルとの間には、顕著な界面張力の差が現われている。一方プロピオン酸を溶質とする場合では、界面張力の差が殆んどみられない。これは酢酸を溶質とする系と、プロピオン酸を溶質とする系との分配平衡関係がかなり違うことから予想されるが、有機相側界面では、酢酸に比しプロピオン酸では殆んど濃度勾配のないことを意味しており、また有機相溶液から水へ溶質移動がある場合は、逆の方向の移動と比較して、かなり大きい速度を示す⁹⁾ ことから、この事は或程度考えられることで、プロピオン酸の場合は、酢酸とはかなり異なった特性を示し、移動論の展開に重要な資料を提供するものと考えられる。

以上のように、非平衡サンプルと平衡サンプルの界面張力の差は、溶質や溶媒の種類の違い、さらには、移動方向によってもかなり異なった様子を示すが、その界面状態は、極めて短かい接触時間内に経時的に変化しない一定の濃度状態をとると考えられるのである。

4. 総 括

酸を溶質とする5つの系に対し、両相間に溶質移動のない平衡サンプルと、溶質移動のある非平衡サンプルについて、界面張力を経時的に測定し、両相間の界面状態を検討した。

その結果、非平衡サンプルについても、界面においては両相接触後、短時間にしてその濃度状態は一定となり、しかもその濃度状態は、平衡系の濃度状態と同じく、分配平衡状態にあると考えられる。

また、等しい本体濃度を有する平衡サンプルと非平衡サンプルの界面張力の差は、溶質や溶媒の種類の違い、さらには溶質の移動方向によっても異なり、統一的な見解を得るには、さらに検討が必要であると思われる。

おわりに、本研究のデータの大部分は、東 義宣君が卒業実験において測定したものであることを付記して、同君への感謝とする。

記 号

C_w : 水相溶質濃度	(g-mol/l)
C_B : ベンゼン相溶質濃度	(g-mol/l)
C_T : トルエン相溶質濃度	(g-mol/l)
C_C : 四塩化炭素相溶質濃度	(g-mol/l)
g : 重力加速度	(cm/sec ²)
h : 界面からベッセル内液表面迄の高さ (cm)	
m : 分配係数	
r : 毛细管半径	(cm)
t : 接触時間	(minute)
$\gamma_{1,2}$: 界面張力	(dyne/cm)
ρ : 密度	(gr/cm ³)

文 献

- 1) F. H. Ward and H. L. Brooks: Trans. Faraday Soc. **48**, 1124 (1952).
- 2) 星野定司・佐藤一雄: 化学工学, **30**, 322 (1966).
- 3) F. E. Bartell and F. L. Miller: J. Phys. Chem. **50**, 1961 (1928).
- 4) H. Linde und B. Sehr: Chem. Tech. 16 Jg. Heft 10, October, 583-590 (1964).
- 5) 久郷昌夫・他: 北海道大学工学部研究報告, **35**, 27 (1964).