

## テトラヒドロフラン—水—アルカリ金属塩類 または水酸化物の系における平衡

木 佐 木 尚  
真 淵 俊 介

### Equilibrium in the Systems of Tetrahydrofuran- Water-Alkali Metal Salts or Hydroxides

Hisashi Kisaki  
Shunsuke Mabuchi

Equilibrium compositions of ternary system of tetrahydrofuran (abbreviated as THF) -water-alkali metal salts or hydroxides are observed at the range of 15°C~35°C in order to search for a simple dehydration method from water containing THF.

Mainly, the system of THF—H<sub>2</sub>O—NaOH is experimented and an equilibrium diagram at 22°C is completed. Concentrated aqueous solution of sodium hydroxide turned out to be a good solvent for the extraction of water from the azeotrope of THF and water.

Concentration of water in THF phase can be calculated with the water activity which is obtained from the osmotic coefficient of aqueous solution of salts or hydroxides. It is clarified that these solutes have no effect on the water content of THF phase.

Temperature has very little effect on the equilibrium composition because the water activities change in a narrow range in both phases at equilibrium.

Solubility of THF in aqueous salts or hydroxides solution phase varies depending on the solute anions as (Br<sup>-</sup>) > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > OH<sup>-</sup>, (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) > (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), but alkali metal cations have no effect.

In contrast, alkali metal salts or hydroxides are barely soluble in THF phase. However, they will show an observable solubility when the concentration of these solutes in the lower layer is below 5%.

In this case, solubility has the order such as (NaBr) > CH<sub>3</sub>COONa > NaCl > (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) > KOH > NaOH, (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) > LiOH.

#### 1. ま え が き

テトラヒドロフラン (THF と略す) の脱水方法を探索する目的で、各種の塩類を用い、表題の系の平衡を測定した。

THF は水と最低共沸混合物 (THF : 94.42 wt %, 沸点63.5°C)<sup>1)</sup> を形成するので、工業的な脱水の要点はこの混合物の取扱いに帰せられる。

今までにも抽出蒸留<sup>2)</sup>, 共沸蒸留<sup>3)</sup>, 加圧蒸留<sup>4)</sup>, 塩

析<sup>5)</sup>, 液 (有機溶媒) -液抽出<sup>4)</sup>, 固 (水酸化ナトリウム, 塩化カルシウム) -液抽出<sup>4), 5)</sup>, などの方法が提案されている。しかし無機塩水溶液も大きな脱水力を有するにかかわらず詳しい報告が見当たらないので、水酸化ナトリウムを中心にアルカリ金属の塩または水酸化物との三成分系に関する平衡組成を測定した。

これらの結果より、浸透圧の測定から求められた塩類水溶液中の水の活量に対応して THF 相中の水濃度が求められ、塩種類には無関係なことが明らかになった。

## 2. 実 験

### 〔1〕 試料

塩類は市販の特級試薬、水は蒸留水を用いた。THFは自社製または市販品を蒸留し、初留分および過酸化物を除いてから用いた。

### 〔2〕 方法

50ml の共栓フラスコに既知濃度の塩水溶液を一定重量秤り取り、さらに THF を所定の重量だけ加えて密栓し、所定温度の定温水そう中で時々振り動かしながら24～48時間平衡に達せしめた。その後3～8時間静置し、上層と下層を別々に分析した。

### 〔3〕 分析方法

上層および下層の一部をそれぞれ採取し、重量を正しく測定する。その中に含まれる塩の量はH型またはOH型のイオン交換樹脂カラムを通して酸またはアルカリにかえたのち、中和滴定によって求めた。

THF と水の比率はガスクロマトグラフ（カラム：シトフレックスA-4, 3 m, 3mmφ, 120°C, He キヤリヤー 40ml/min.）により検量線を作成して求め、塩の量を差引いた重量を比例配分した。塩を多く含む下層を測定する場合は気化器のグラスウールを毎回取りかえて塩を除去した。また上層の THF 相に含まれる少量の水分

はカールフィッシャー法による値と照合して決定した。

## 3. 結 果

### 〔1〕 THF—H<sub>2</sub>O—NaOH 系の平衡組成

22°C における平衡組成を Table 1 および Fig. 1 に

Table 1 Equilibrium in the system of NaOH—THF—H<sub>2</sub>O (at 22°C)

No.	Lower layer (wt. %)			Upper layer (wt. %)		
	NaOH	H <sub>2</sub> O	THF	NaOH	H <sub>2</sub> O	THF
1*	76.9	23.1	0.0 <sub>0</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.1 <sub>2</sub>	99.8 <sub>3</sub>
2	46.0 <sub>3</sub>	53.9 <sub>7</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.2 <sub>3</sub>	99.7 <sub>8</sub>
3	40.9 <sub>9</sub>	58.9 <sub>9</sub>	0.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.4 <sub>5</sub>	99.5 <sub>5</sub>
4	35.3 <sub>0</sub>	64.6 <sub>7</sub>	0.0 <sub>3</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.7 <sub>2</sub>	99.2 <sub>8</sub>
5	29.0 <sub>9</sub>	70.7 <sub>8</sub>	0.1 <sub>3</sub>	0.0 <sub>0</sub>	1.4 <sub>1</sub>	98.1 <sub>9</sub>
6	25.3 <sub>2</sub>	74.5 <sub>4</sub>	0.1 <sub>4</sub>	0.0 <sub>0</sub>	2.0 <sub>6</sub>	97.9 <sub>4</sub>
7	20.6 <sub>2</sub>	78.8 <sub>9</sub>	0.4 <sub>9</sub>	0.0 <sub>0</sub>	3.3 <sub>0</sub>	96.7 <sub>0</sub>
8	15.1 <sub>7</sub>	83.6 <sub>0</sub>	1.2 <sub>3</sub>	0.0 <sub>0</sub>	5.3 <sub>6</sub>	94.6 <sub>4</sub>
9	14.1 <sub>8</sub>	84.2 <sub>1</sub>	1.6 <sub>1</sub>	0.0 <sub>0</sub>	5.7 <sub>2</sub>	94.2 <sub>8</sub>
10	9.9 <sub>2</sub>	84.9 <sub>5</sub>	5.1 <sub>3</sub>	0.0 <sub>0</sub>	8.6 <sub>7</sub>	91.3 <sub>3</sub>
11	4.5 <sub>0</sub>	80.4 <sub>1</sub>	15.0 <sub>9</sub>	0.0 <sub>15</sub>	16.2 <sub>1</sub>	83.7 <sub>8</sub>
12	2.1 <sub>4</sub>	69.6 <sub>4</sub>	28.2 <sub>2</sub>	0.1 <sub>0</sub>	32.0 <sub>9</sub>	67.8 <sub>1</sub>

\* Lower layer is solid state.

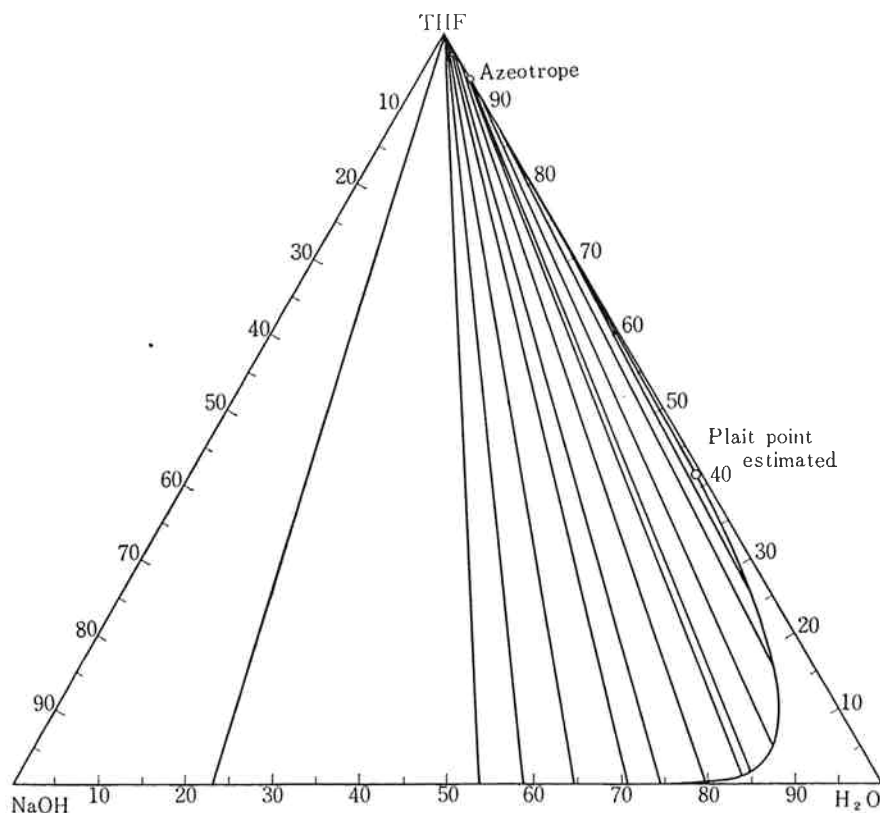


Fig. 1 Ternary miscibility of THF—H<sub>2</sub>O—NaOH system (wt. %) at 22°C

示した。

Fig. 1 では上相と下相それぞれの組成細部がわかりにくい  
ため、下相の NaOH 濃度の函数として上相へ溶解する水の濃度を Fig. 2 に、  
下相へ溶解する THF の濃度を Fig. 3 にそれぞれ図示した。

また水の分配係数をプロットすると Fig. 4 のごとく  
変化した。

さらにこれらの図および試験液の調製過程からプレイト  
ポイントは NaOH 0.8%, H<sub>2</sub>O 58%, THF 41%の  
近くであろうと推定される。

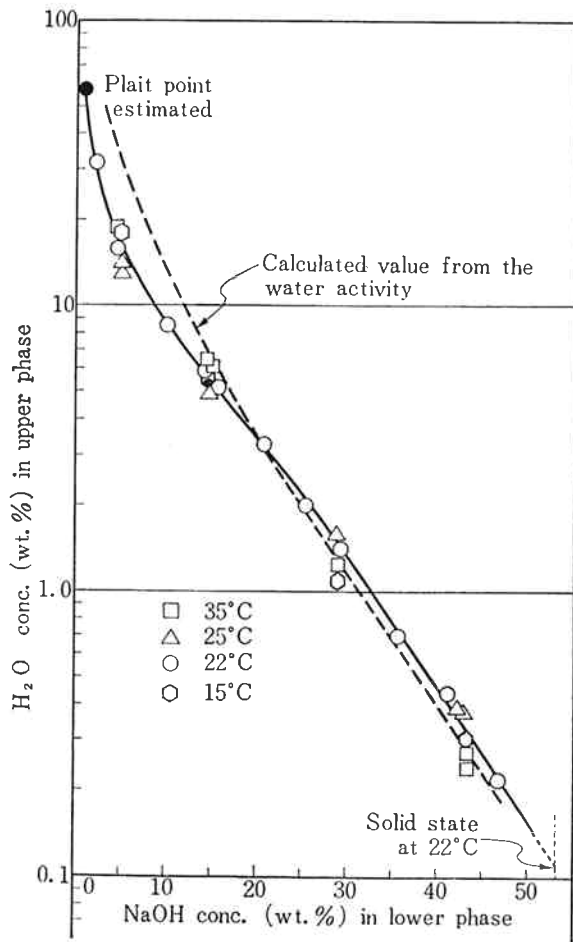


Fig. 2 Upper phase concentration of H<sub>2</sub>O in THF-H<sub>2</sub>O-NaOH system at various temperature

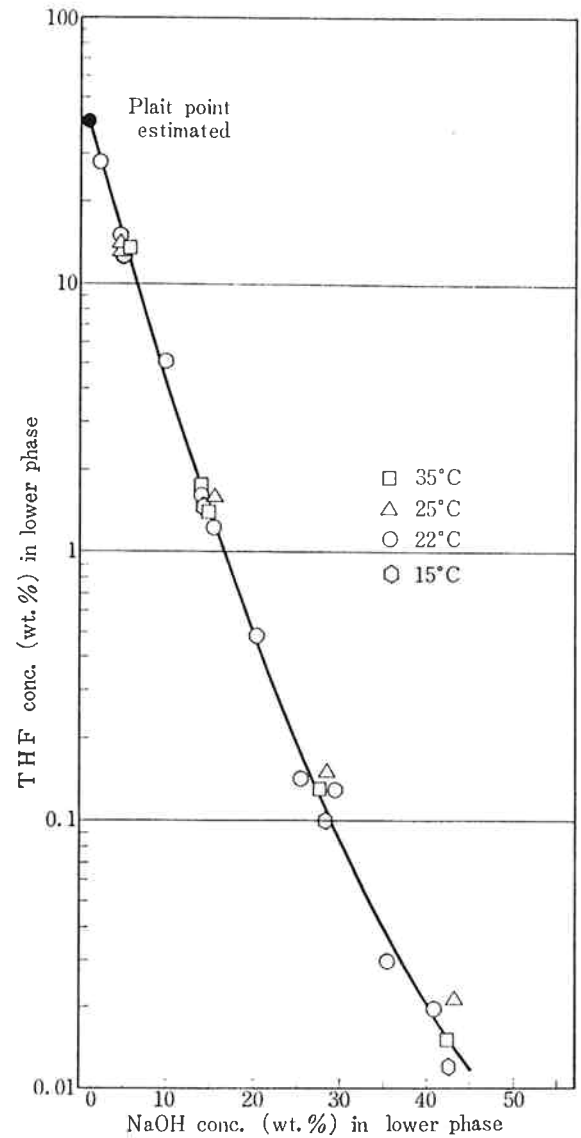


Fig. 3 Lower phase concentration of THF in THF-H<sub>2</sub>O-NaOH system at various temperature

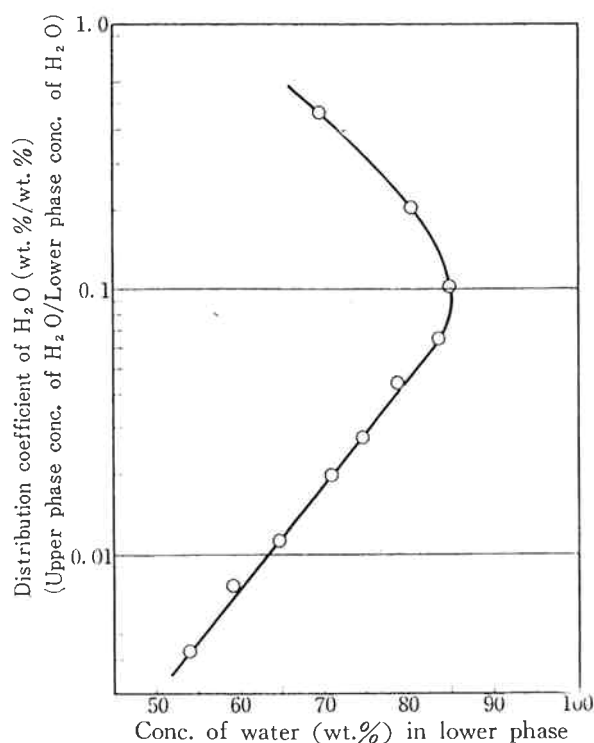


Fig. 4 Distribution coefficient of water in THF-H<sub>2</sub>O-NaOH system at 22°C

Table 2 Equilibrium in the systems of THF-H<sub>2</sub>O-LiOH, NaOH or KOH (at 25°C)

No.	Lower layer (wt. %)			Upper layer (wt. %)		
	NaOH	H <sub>2</sub> O	THF	NaOH	H <sub>2</sub> O	THF
1	42.0 <sub>8</sub>	57.8 <sub>8</sub>	0.0 <sub>4</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.- <sub>8</sub>	99.6 <sub>2</sub>
2	41.9 <sub>6</sub>	57.9 <sub>9</sub>	0.0 <sub>4</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.4 <sub>6</sub>	99.5 <sub>4</sub>
3	28.4 <sub>3</sub>	71.5 <sub>2</sub>	0.0 <sub>5</sub>	0.0 <sub>0</sub>	1.6 <sub>1</sub>	98.3 <sub>9</sub>
4	14.1 <sub>3</sub>	84.2 <sub>3</sub>	1.6 <sub>4</sub>	0.0 <sub>0</sub>	4.9 <sub>9</sub>	95.0 <sub>1</sub>
5	5.3 <sub>5</sub>	81.7 <sub>1</sub>	12.9 <sub>4</sub>	0.0 <sub>05</sub>	12.8 <sub>7</sub>	87.0 <sub>7</sub>
6	5.1 <sub>8</sub>	81.5 <sub>5</sub>	13.2 <sub>7</sub>	0.0 <sub>06</sub>	14.1 <sub>2</sub>	85.8 <sub>7</sub>
	KOH	H <sub>2</sub> O	THF	KOH	H <sub>2</sub> O	THF
7	38.0 <sub>7</sub>	61.8 <sub>6</sub>	0.0 <sub>7</sub>	0.0 <sub>0</sub>	0.5 <sub>4</sub>	99.4 <sub>6</sub>
8	25.4 <sub>9</sub>	74.0 <sub>7</sub>	0.4 <sub>4</sub>	0.0 <sub>0</sub>	2.1 <sub>5</sub>	97.8 <sub>5</sub>
9	25.1 <sub>7</sub>	74.2 <sub>4</sub>	0.5 <sub>9</sub>	0.0 <sub>0</sub>	2.5 <sub>8</sub>	97.4 <sub>2</sub>
10	12.6 <sub>9</sub>	82.6 <sub>2</sub>	4.6 <sub>9</sub>	0.0 <sub>0</sub>	5.9 <sub>6</sub>	94.0 <sub>4</sub>
11	12.6 <sub>4</sub>	81.6 <sub>9</sub>	5.6 <sub>7</sub>	0.0 <sub>0</sub>	8.4 <sub>9</sub>	91.5 <sub>1</sub>
12	4.3 <sub>4</sub>	74.6 <sub>1</sub>	21.0 <sub>9</sub>	0.0 <sub>2</sub>	16.6	83.3 <sub>3</sub>
13	4.2 <sub>9</sub>	62.8 <sub>3</sub>	32.8 <sub>3</sub>	0.0 <sub>3</sub>	52.2 <sub>06</sub>	77.9 <sub>1</sub>
	LiOH	H <sub>2</sub> O	THF	LiOH	H <sub>2</sub> O	THF
14	9.5 <sub>6</sub>	87.4 <sub>7</sub>	2.9 <sub>7</sub>	0.0 <sub>0</sub>	7.2 <sub>1</sub>	92.7 <sub>9</sub>
15	9.5 <sub>7</sub>	87.2 <sub>8</sub>	3.1 <sub>5</sub>	0.0 <sub>0</sub>	7.6 <sub>4</sub>	92.3 <sub>6</sub>
16	4.6 <sub>6</sub>	84.0 <sub>7</sub>	11.2 <sub>7</sub>	0.0 <sub>02</sub>	14.3 <sub>4</sub>	85.6 <sub>6</sub>

## [2] 陽イオンおよび陰イオン種類の影響

25°Cにおけるアルカリ金属水酸化物 (LiOH, NaOH, KOH)-H<sub>2</sub>O-THF 系の平衡組成を Table 2 に示した。

さらに同じく25°Cにおいて、陰イオンの種類をかえ、各種塩類-H<sub>2</sub>O-THF 系の平衡組成を測定し、Table 3 に示した。

Table 3 Equilibrium in the systems of THF-H<sub>2</sub>O-Salts (at 25°C)

No.	Lower layer (wt. %)			Upper layer (wt. %)		
	NaCl	H <sub>2</sub> O	THF	NaCl	H <sub>2</sub> O	THF
1	25.0 <sub>9</sub>	71.0 <sub>0</sub>	3.9 <sub>1</sub>	0.0 <sub>0</sub>	3.9 <sub>8</sub>	96.0 <sub>2</sub>
2	25.0 <sub>8</sub>	70.6 <sub>2</sub>	4.5 <sub>0</sub>	0.0 <sub>1</sub>	4.0 <sub>7</sub>	95.9 <sub>2</sub>
3	3.7 <sub>7</sub>	50.8 <sub>6</sub>	45.3 <sub>7</sub>	0.1 <sub>9</sub>	23.9 <sub>2</sub>	75.8 <sub>9</sub>
	CH <sub>3</sub> COONa	H <sub>2</sub> O	THF	CH <sub>3</sub> COONa	H <sub>2</sub> O	THF
4	31.3 <sub>2</sub>	64.3 <sub>2</sub>	9.3 <sub>6</sub>	0.0 <sub>1</sub>	4.0 <sub>3</sub>	95.6 <sub>9</sub>
5	30.0 <sub>4</sub>	6.6 <sub>4</sub>	5.3 <sub>2</sub>	0.0 <sub>2</sub>	6.1 <sub>8</sub>	93.8 <sub>0</sub>
6	3.5 <sub>0</sub>	43.3 <sub>2</sub>	53.1 <sub>8</sub>	0.3 <sub>1</sub>	34.1 <sub>7</sub>	65.5 <sub>2</sub>
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	THF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	THF
7	52.1 <sub>0</sub>	47.7 <sub>4</sub>	0.1 <sub>6</sub>	0.0 <sub>09</sub>	0.8 <sub>1</sub>	99.1 <sub>8</sub>
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	THF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	THF
8	25.5 <sub>0</sub>	74.0 <sub>2</sub>	0.4 <sub>8</sub>	0.0 <sub>12</sub>	7.8 <sub>3</sub>	92.1 <sub>6</sub>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	THF	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	THF
9	23.3 <sub>5</sub>	74.5 <sub>2</sub>	2.1 <sub>3</sub>	0.0 <sub>3</sub>	20.8 <sub>4</sub>	79.1 <sub>3</sub>
	NaBr	H <sub>2</sub> O	THF	NaBr	H <sub>2</sub> O	THF
10	45.9 <sub>3</sub>	50.0 <sub>5</sub>	4.0 <sub>2</sub>	0.0 <sub>4</sub>	1.4 <sub>7</sub>	98.4 <sub>9</sub>

## [3] 温度の影響

NaOH-H<sub>2</sub>O-THF の系において、温度を15°C, 25°C, 35°C に変えて平衡値を測定し、先に示した 22°C の測定値上 (Fig. 2, Fig. 3) にプロットした。温度の影響はほとんど認められなかった。

## 4. 考察

### [1] 水の活量

二相が平衡状態で存在する時、各成分の化学ポテンシャル ( $\mu$ ) の間には(1)式が成立している。ただし I, II : 相の種類, 添字 : 成分名, a : 活量, T : 温度, R : ガス定数

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}, \mu_{\text{A}}^{\text{I}} = \mu_{\text{A}}^{\text{II}}, \mu_{\text{B}}^{\text{I}} = \mu_{\text{B}}^{\text{II}}, \dots \dots (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{0I}} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{0II}} + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

液-液平衡が成立しているとき、水の標準化学ポテンシャルは  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{0I}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{0II}}$  とおくと、(1), (2)式より

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} \dots \dots \dots (3)$$

となる。

アルカリ金属化合物の濃度が高い場合、上相にはこれら塩類はほとんど溶解せず、下相には THF が微量しか溶解しない。したがって上相の水の活量は THF-H<sub>2</sub>O 系の水の活量とし、下相の水の活量はアルカリ金属化合物-H<sub>2</sub>O 系のそれとして近似できる。

これら二つの二成分系に関する Kogan らの測定値 (THF-H<sub>2</sub>O系)<sup>1)</sup> と Kegeles らの測定値 (NaOH-H<sub>2</sub>O系)<sup>6)</sup> を Fig. 5 と Fig. 6 に示した。両図より水の活量をパラメーターとして、下相の NaOH 濃度と上相の H<sub>2</sub>O 濃度の関係を Fig. 2 に点線で示した。上述の仮定が成立する範囲 (NaOH 濃度約20%以上) では実測値と良く一致しているのが認められる。

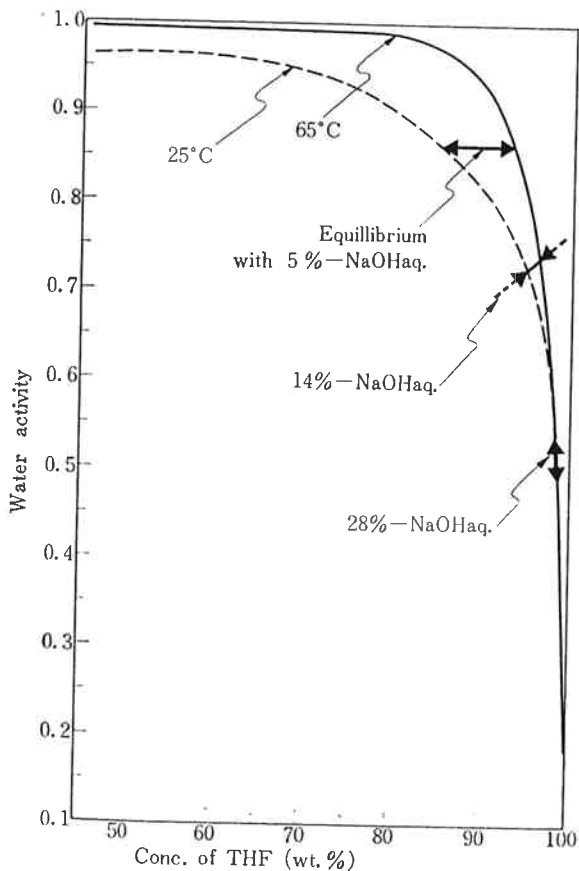


Fig. 5 water activity of THF solutions<sup>1)</sup>

Fig. 5, 6 を合わせ考えると非常に高濃度の水酸化ナトリウム溶液 (約40%以上ないし固形物) を用いても THF 相の含水率を低下させるのにそれ程有効でないことがわかる。

[2] アルカリ金属化合物の種類による影響

一例として塩類水溶液中の水の活量は(4)式によって与えられる<sup>7)</sup>。

$$-\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\nu \cdot m \cdot W_{\text{H}_2\text{O}}}{1000} \cdot \phi \dots \dots \dots (4)$$

ただし  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  : 水の活量

$\nu$  : 1モルの電解質より生ずるイオンのモル数

$m$  : 溶質の重量モル濃度

$W_{\text{H}_2\text{O}}$  : 水の分子量

$\phi$  : 浸透圧係数

すべての塩類が二液相を形成するとは限らないが、二層分離をおこす場合は(4)式右辺の値が大きいものほど脱水力は大きいことになる。

既報の浸透圧係数値 (NaOH<sup>6)</sup>, KOH<sup>8)</sup>, LiOH<sup>9)</sup>,

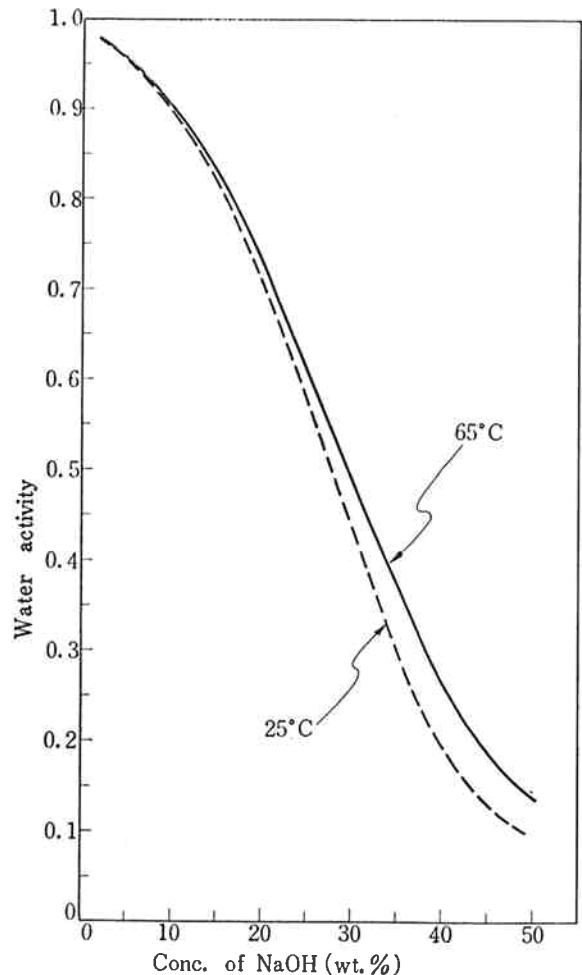


Fig. 6 Water activity of NaOH solutions<sup>6)</sup>

NaCl<sup>10)</sup>, CH<sub>3</sub>COONa<sup>11)</sup> を用い, (4)式による水の活量をパラメーターとして, Fig. 7 に我々の実測値を示した。一本の曲線Aで表現される。すなわち浸透圧係数を用いれば, 上相 THF 中の水濃度はこれら下相中溶質の種類には無関係であると言える。

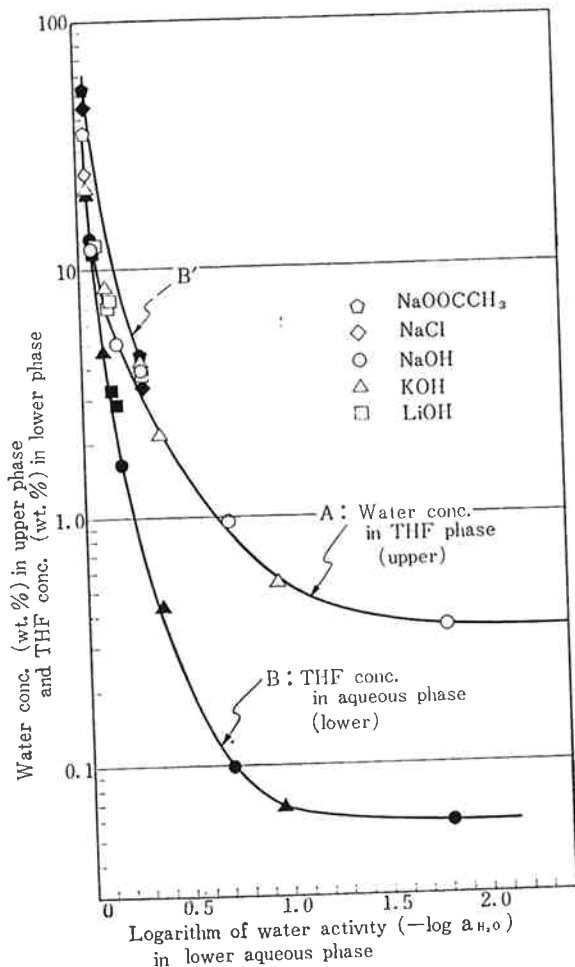


Fig. 7 Relation between water activity in lower aqueous phase and water concentration in upper THF phase (Curve A) and THF concentration of lower aqueous phase (Curve B, B') at 25°C

### [3] 温度の影響

二相が平衡を保って存在するとき, 各成分の化学ポテンシャルは両相で等しくなければならない。したがって平衡値に対する温度の影響はそれぞれの相における各成分の活量に及ぼす温度の影響として示される。

Fig. 5 中に, Fig. 6 の水の活量変化を考慮して, 5%, 14%, 28%の水酸化ナトリウム水溶液と平衡に存在する THF 相の含水率が, 25°Cから 65°Cに変化した

場合どれほど変化するかということを示印で示した。

その結果次のことが推測される。1) 水酸化ナトリウム水溶液の濃度が小さいほど THF 相の含水率は温度の影響を大きく受ける。2) 5%—NaOH 水溶液と平衡にある THF 相の含水率は 15°Cと 30°Cでは約2.6%ほど異なり, 含水率は 30°Cの方が小さい。3) 約20%より高い濃度の NaOH 水溶液と平衡にある THF 相の含水率におよぼす温度の影響は無視しうる。

### [4] 下相中に溶解する THF の濃度

アルカリ金属化合物の水溶液に対する THF の溶解度ならびにその活量に対する報告は見当たらない。

実験の結果 THF の溶解度を(4)式による水の活量の函数として表現すると, アルカリ金属陽イオンの種類による影響は認められなかったが, 陰イオンの種類による影響は明らかに認められた。Fig. 7 の曲線 B と B' の関係である。

陰イオン種類が異った場合, THF の下相への溶解度の大きさは (Br<sup>-</sup>) > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> > OH<sup>-</sup>, (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) > (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の順序であった。

実験範囲では温度による影響は認められなかった。

### [5] 上相中に溶解するアルカリ金属化合物の濃度

通常上部の THF 相にはアルカリ金属化合物はほとんど溶解しないが, 下相の溶質濃度が 5%以下になると僅かに溶解するようになる (Table 2, 3)。溶解度の大きさは (NaBr) > CH<sub>3</sub>COONa > NaCl > (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) > KOH > NaOH, (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) > LiOH の順序であった。

### [6] 抽出器の理論段数

Fig. 1 に示した結果から, THF—H<sub>2</sub>O 系の共沸混合物は工業的なカセイソーダ水溶液で水を抽出し, 共沸組成を破りうるということが明らかである。

本系は稀剤 (THF) と溶剤 (NaOH) がほとんど溶け合わない系であると見なしうるから, 通常の方法<sup>12)</sup>に従い化学工学的取扱いを試みた。

つぎのごとく単位をとると, 水の物質収支から, 操作線は(5)式となる。

	重量	水の濃度
上相 (THF)	Akg	x kg/kg THF
下相 (NaOHaq)	Bkg	y kg/kg NaOH

$$A/B = (y_E - y_S) / (x_F - x_R) \quad (5)$$

一例として, S ; 48% NaOH 水溶液, F ; 94% THF 溶液 (共沸液), R ; 99.5% THF 溶液を仮定して作図的に理論段数を求めると, E (排出するカセイソーダ水溶液) の濃度が 40% の場合 1 段, 30% で 2 段, 20% で 4 段となる。

## 5. ま と め

含水 THF 溶液の脱水は、水を約 5.5 wt.% (18モル%) 含有する共沸混合物の取扱いに帰せられるので、アルカリ金属の塩または水酸化物との三成分系に関する平衡組成を測定した。その結果

1) 高濃度水酸化ナトリウム水溶液はほとんど固体に劣らぬ脱水力を有すること、

2) THF 相の水濃度は相対する水溶液相中の塩または水酸化物の濃度と浸透圧係数を用いて算出した水の活量から求められること、さらに浸透圧係数を用いると溶質種類のちがいによる影響はみられなくなること、

3) 温度の影響は非常に小さいこと、

4) THF 相に溶解する塩類の濃度は通常非常に小さい。水溶液相に対する THF の溶解度の大きさは (NaBr) > CH<sub>3</sub>COONa > NaCl > LiOH, NaOH, KOH, (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) > (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の順であることが明らかとなった。

終りに、本研究は水野敏勝氏に負うところ大である。厚く感謝いたします。

## 文 献

- 1) V. A. Shnitko, V. B. Kogan ; *J. of Appl. Chem. of USSR (English)*, **41**, No6, 1236~1242 (1968).
- 2) 湯村正一郎, 湯原基綱 : 日本特許236712号, 公告 32.6.18.
- 3) 吉岡民雄, 谷山雅一, 坂田四夫 ; “工化誌”, **58**, 299 (1955).
- Ullmann ; “Encyklopädie der technischen Chemie”, **17**, 70 (1966).
- 4) du Pont 社パンフレット ; “Recovery of THF” Can. Pat. 546, 591 (1957).
- 5) 勝野正治, 太田暢人, 栖崎英男 ; “有機化合物合成法(2)”, P.106 (1951), 有機合成化学協会刊.
- 6) G. Åkerlöf, G. Kegeles ; *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 620 (1940).  
H. S. Harned ; *ibid.*, **47**, 676 (1925).  
H. S. Harned, J. C. Hecker ; *ibid.*, **55**, 4838 (1933).  
R. H. Stokes ; *ibid.*, **67**, 1689 (1945).
- 7) R. A. Robinson, R. H. Stokes ; “Electrolyte solutions”, p. 28 (1955) Butterworths Sci. Publications, London.
- 8) H. S. Harned, M. A. Cook ; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 496 (1937).  
G. Åkerlöf, P. Bender ; *ibid.*, **70**, 2366 (1948)
- 9) H. S. Harned, F. E. Swindlls ; *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 126 (1926).
- 10) R. A. Robinson ; *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 295 (1948).
- 11) R. A. Robinson ; *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1165 (1935).
- 12) 平田光穂, 桐生知男, 広瀬泰雄 ; “化学装置(2)”, P.128 (昭39.6.30) オーム社.