

International DATA Series : Selected Data on Mixtures について

中西 浩一郎*

各種物質の物性定数の測定は近代化学の発展に伴って活発に行なわれていて、それらの測定値は諸種の便覧やハンドブックにみられるように膨大な量に達している。現在でも測定の対象がますます拡大されて新しい化合物や複雑な系についての新しいデータが発表される一方、比較的簡単で利用度の高い同一又は類似の一連の物質については異った研究者による異ったデータが公表されていることが多く、それらはしばしば互いに喰違っているのがみられる。このような状況において次の二つの点が重要な問題となってくる。すなわち、(1)新しいデータを含めてこれらの物性定数に関する情報の流れをよくすること、および(2)多数のデータのcritical evaluationによって標準値(recommended value)を確立すること、の2点である。

純物質である元素や各種の分子についての物性定数の蒐集と整理、すなわち上記(2)を含むプロジェクトは今後の研究の基礎となる信頼のおける値を定めようとするものであるから、単なるデータの機械的な集積の仕事とは区別されるべきものである。この種のプロジェクトはこれまでも種々の研究機関によって一国内又は国際的規模で進められている。例えば米国の巨大な石油精製業を背景としたAPI Research Project 14による主として炭化水素の物性定数の測定・蒐集・整理・推算および標準値のデータシートによる配布はその典型であり、すでに長い歴史を有している。これらのプロジェクトの現状と問題点はその一覧表と共に、例えば Lide と Rossmassler¹⁾によって展望されている。

ここで紹介する表題のプロジェクトは、これまでのプロジェクトがほとんどすべて純一成分のみを対象としてきたのに対して、混合物、特に二成分混合物(溶液)を取り上げている点に大きな特色がある。このように一成分系から一歩進んで二成分系についてのデータの評価を行なおうという企てが実現した背景として次のような事情が考えられる。

(1) 純一成分系にあっては、常用される物質の室温付

近での諸物性量を中心として、すでにデータの集積は充分進行していて、標準値が与えられているものも多いこと。

(2) 二成分系についていえば、一般に二成分混合物は非理想溶液を形成し、構成成分の性質のみからはその性質を決定することはできない。この点を理論的に取り扱うことは主として溶液論の役割であるが、その進歩と代表的な混合物の性質の標準値の決定は互いに相補的であると考えられること。

(3) さらに進んで実用上取り扱いの対象となることの多い三成分系又は成分数のもっと多い系の性質は純物質の性質のみからよりは、混合物の非理想性を含んでいる二成分系の性質にもとづいて推定した方が有利であること。

さてIDSと略称されるこのプロジェクトは1969年ワルシャワで開催された第1回国際化学熱力学会議において Kehiaian(当時ホーランド、現在はフランス)によって始めて提案されたが、このようなデータ集の出版の重要性は翌年のCODATAの会議で確認され、さらに1971年のIUPAC会議の際、Commission on Thermodynamics and Thermochemistryの支持を得たものである。IDSとして次の四つのシリーズが予定された。

- Series A: Selected Data on Mixtures (非電解質二成分系の熱力学的・物理的および輸送的性質)
- Series B: Thermodynamic Properties of Aqueous Systems of Organic Substances
- Series C: Thermodynamic Properties of Technologically Important Fluids and Fluid Mixtures
- Series D: Thermodynamic Properties of Binary Alloy Systems

このなかで、現在のところ実行に移されているのは以下に紹介するシリーズAのみであり、B~Dについては未だ準備段階に止っている。シリーズAについては上記IUPAC会議ののち、Kehiaianが中心になり、さらにこの種のデータ集をデータシートとして出版配布することにおいて豊富な経験を有する米国 Texas A&M 大学の Thermodynamic Research Center(TRC)が出版局としての役割を引受けることとなり、およそ2年の準備期間を経

* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町
Koichiro Nakanishi: Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University

て 1973 年度よりデータシートの配布が開始されている。以後、データシートの編集は Kehiaian を責任者としてマルセイユの CNRS において行ない、出版配刷は Zwolinski を責任者として上記 TRC において行なわれている。両者に協力して各研究者によって作製提出されたデータシートの原稿の審査を行なう編集委員のメンバーは以下のごとくである。

Abbott, Kreglewski, van Ness (以上 U. S. A.), Benson (カナダ), Franzosini (イタリー), Malanowski (ポーランド), Marsh, Young (以上オーストラリア), McLure (英国), Williamson (ニュージーランド)

以下、IDS シリーズ A の発行の意図や内容をデータシートと共に配布された解説などに従って具体的に紹介しよう。

まず Kehiaian と Zwolinski は第 1 回配布のデータシートに Introduction を執筆して大要以下のような趣旨のこのプロジェクトの意義を明らかにしている²³⁾。いま取り扱おうとしているような物性定数のデータの量は現在急速に増加している上、それらが種々の単行本、雑誌、シンポジウムなどの要旨集、各種の報告書、私信など様々な形で流布され、しかもその提示の方法、形式、信頼度、使用言語、単位、記号、実験方法において著しい多様性を示しているために利用上の不便を生じているが、このプロジェクトがこれらの問題の少くとも部分的な解決に役立つであろうことを強調している。

このプロジェクトは簡単にいうとデータシートの作製がすべてであるが、その手順を示すと次のようになる。対象となるのは既知組成の明確に規定できる一定の混合物(シリーズ A ではさし当り非電解質の有機化合物のみよりなる二成分系溶液)の物理的および熱力学的性質であるが、これを説明的なテキストの量を必要最少限に止めた一定の形式の表(データシート)の形にまとめる。この作業はまず測定者が測定した系についてのリストを編集者に送付することから始まる。リストには(1)研究された性質、(2)成分の名称、(3)圧力、温度、組成範囲などの実験条件、および(4)数値データの実験点の数が含まれていなければならない。編集者はこれに答えて作製の手引き(Guideline)を送付し、そこに定められた形式に従ってデータシートの原稿が用意される。提出された原稿は編集委員の一人によって審査されるが、一旦受理されれば可能な限り早く処理され発行されることになっている。

上記のような手続きを経てできたデータシートの一例として表 1 に発行開始時に配布されたサンプルの中からモル過剰エンタルピー H^E に関するもの一枚を選んで示す(このデータシートは実際に第 1 回に配布されたう

ちの 1 枚でもある)。

表 1 を見るとわかるように、表は大別して三つの部分に分けられる。上部には成分、状態、測定された性質、測定法、表の作製者、原報が示され、中央には実験値を表および図の形で示している他、データをスムース化した式とその係数の値が与えられている。さらに下部には補助的な情報としての装置、操作および試料の純度が要約されている他、引用文献も記載されている。要するに実験データの一つの系につき 1 シートにまとめた形で結果の discussion を除き、通常の報文(特に data journal)のそれと全く同等の情報を含んだものになっている。

この表を参考にしながら、IDS データシートの特長として Kehiaian が挙げている点をまとめてみると、

- (1) 一定の形式の "DATA table" であって、ある系の特定の性質の数値のみを掲載している。
 - (2) 各データシートは一つの前報とみなすことができ、通常の報文と同様に文献として引用できる。例えば表 1 であれば次のようになる。
- Williamson, A.G., Int. DATA Ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A 1973, 4. McKinnon, I.R.; Williamson, A.G. Aust. J. Chem. 17, 1374 (1964).
- (3) DATA table には下記のように若干の種類があり、それぞれに対して Guideline が与えられている。
 - (4) 他の研究者によるデータからも DATA table を作成することができる。
 - (5) DATA table は bound volume 又は loose-leaf 式のデータシートの両方の形で配布される。
- などとなる。

上記(3)項で触れた DATA table の種類であるが、現在のところ非電解質の有機化合物(ただし一方の成分のみが無機化合物のものも認められる)で元素としては C の他に O, H, ハロゲン, S, N, および P を含むものを対象に、性質の上からは以下の 1a~6a の 9 種類に、また原データの取り扱いの上から三種類にわけられる。まず性質の分類からみると、

Type 1a. Molar excess enthalpy H^E 混合熱の直接測定によって T, P 一定の下で組成 x_1 の関数として得られた二成分完全混合系の H^E 。

Type 2a. Molar excess volume V^E 混合体積のディラトメーターによる直接測定から T, P 一定の下で組成 x_1 の関数として得られた二成分完全混合系の V^E 。

Type 3a. Equilibrium pressure P 圧力の直接測定によって T 一定で x_1 の関数として得られた二成分気液二相系の平衡蒸気圧。

表 1

International DATA Series
Selected Data on Nonelectrolyte Mixtures

TABLE 1-h. Excess Enthalpy

Texas A&M University, College Station, Texas 77843

Published and distributed by Thermodynamics Research Center

Components 1. C₄H₈O₂, 1,4-Dioxane 2. CCl₄, Tetrachloromethane		Author(s) Williamson, A. G., School of Engineering, University of Canterbury, Christchurch 1, New Zealand	
State: Mixture, one-phase liquid; pure components, both liquid		Editor: Marsh, K. N., Department of Physical Chemistry, University of New England, Armidale, N.S.W. 2351, Australia	
Property Code and Guideline: Ref. 1		ORIGINAL MEASUREMENTS	
Variables H^E - enthalpy of mixing at constant temperature and pressure x - the mole fraction of the second component		McKinnon, I. R., Williamson, A. G., Department of Chemistry, University of Otago, Dunedin, New Zealand; Ref. 2	
Parameters: Temperature; pressure (atmosphere)			
Method: Calorimetric measurement of the enthalpy of mixing			

EXPERIMENTAL VALUES			
	298.15 K	308.15 K	318.15 K
x			
0.100	-80.5	0.106	0.218
0.149	-107	0.196	0.314
0.234	-158	0.397	0.427
0.294	-192	0.483	0.507
0.395	-256	0.683	0.656
0.491	-262	0.685	0.812
0.527	-262	0.807	-
0.590	-250	0.886	-
0.682	-206	-	-
0.683	-212	-	-
0.789	-145	-	-
0.871	-89	-	-

AUXILIARY INFORMATION																																			
Apparatus: Quasi-adiabatic calorimeter. Modifications to timing circuit, recorder, and amplifier, ref. 2 and 3.																																			
Procedure: Batch mixing. Check measurements with benzene-ethanol in agreement with other data, ref. 4 and 5.																																			
Source and Purity of Materials: C₄H₈O₂, purified by chemical treatment, distilled from Na, stored under N₂. Density $d_4^{25} = 1.0283 \pm 0.0005$, normal boiling point 101.0 °C, freezing point 11.6 $\pm$ 0.2 °C. CCl₄, purified by three fractional distillations of A. R. material from KOH.																																			
Estimated Error: $H_{\max}^E$, 2-3 percent																																			
(Curves) calculated from the smoothing equation and the experimental points.																																			
SMOOTHING EQUATION $H^E = (1-x)^2 \sum_{i=0}^n a_i (1-2x)^i$ Coefficients in the smoothing equation, standard deviation σ_d and maximum deviation σ_m determined by least-squares analysis. <table> <tr> <th>T/K</th><th>a_0</th><th>a_1</th><th>a_2</th><th>a_3</th><th>a_4</th><th>σ_d</th><th>σ_m</th></tr> <tr> <td>298.15</td><td>-1064</td><td>-1.2</td><td>861</td><td>52.6</td><td>-797</td><td>5.2</td><td>11</td></tr> <tr> <td>308.15</td><td>-788</td><td>-72</td><td>-140</td><td>264</td><td>468</td><td>5.1</td><td>10</td></tr> <tr> <td>318.15</td><td>-604</td><td>66</td><td>219</td><td>-</td><td>-</td><td>4.1</td><td>7</td></tr> </table>				T/K	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	σ_d	σ_m	298.15	-1064	-1.2	861	52.6	-797	5.2	11	308.15	-788	-72	-140	264	468	5.1	10	318.15	-604	66	219	-	-	4.1	7
T/K	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	σ_d	σ_m																												
298.15	-1064	-1.2	861	52.6	-797	5.2	11																												
308.15	-788	-72	-140	264	468	5.1	10																												
318.15	-604	66	219	-	-	4.1	7																												
REFERENCES - Marsh, K. N., Williamson, A. G., IDS Guideline "H." - McKinnon, I. R., Williamson, A. G., <i>Aust. J. Chem.</i>, 17, 1374 (1964). - Williamson, A. G., Scott, R. L., <i>J. Phys. Chem.</i>, 64, 440 (1960). - Brown, I., Fock, W., <i>Aust. J. Chem.</i>, 14, 387 (1961). - Marek, R. V., Van Ness, H. C., <i>J. Amer. Inst. Chem. Eng.</i>, 7, 190 (1961).																																			

Accepted: August 15, 1972

Published: November 1, 1972

Type 3b. Equilibrium pressure P と vapor phase composition y_1 3a で直接測定により P の他に平衡蒸気組成 y_1 を求めている場合。

Type 3c. 3a 又は 3b の実験データを液相中の G^E に対する一定の式で処理した結果。 P の平滑化した値と y_1 が一定 T において x_1 の関数として与えられ、その他に存在すれば共沸点の温度、圧力および組成も示される。

Type 4a. Molar excess Gibbs energy G^E 3a (又は 3b) と 3c に関連して G^E と液相中の各成分の excess chemical potential μ_i^E の値を与えたもの。

Type 5a. Gas-liquid critical temperature T^C 連続的な臨界線を示す単純な場合について x_1 の関数としての臨界温度 T^C 。

Type 5b. Gas-liquid critical temperature and pressure T^C and P^C 5a で臨界圧 P^C をも求めたもの。

Type 6a. Liquid-liquid equilibrium 温度と組成の直接測定により一定 P の下で得られた二成分二液相系の相平衡境界線に沿っての $T \sim x_1$ 関係。臨界完溶点が存在すればその温度と組成も与えられる。

となっているが、最近配布の Vol. 1975, No. 1 によると 1976~77 年度においては、この他に Excess heat capacity も対象に挙げられているので、表の種類は、今後増加するであろう。なお上の表で注目されるのは type 2a でビクノメーター法で得られる V^E は除外されていることである。

DATA table は更に別の面から次の三種の表、すなわち、Original, compiled および critically selected tables に分類される

Original DATA table これは測定者自身によって作製された表である。未発表の結果を報告する primary publication と既発表の結果を改めてまとめた secondary publication の二つの場合があり、前者においては“FIRST PUBLISHED RESULTS”という表記が与えられる。数値データが IDS と他の雑誌に同時に提出される場合には secondary DATA table とみなされる

Compiled DATA table 表の作製者 (compiler) がデータの測定者でない点を除き original DATA table と同一である。この種の表の場合、可能な限り compiler と原著者との密接な連絡の下に作製されることが望まれる。

Critically Selected DATA table これは評価者 (evaluator) によって提出されるべき表であって、既発表の original 又は compiled DATA table から選択し、厳密に評価吟味された結果を与えるものである。この種の表は当然このプロジェクトの進行に伴っておくれで発行されることになるはずであって、現在は未だ一

枚も出されていないが、いうまでもなくこのプロジェクトが従来純物質について行なわれてきたものと比肩するようになるためには近い将来発行されねばならぬものである。

以上にその概要を説明したような計画の下にデータシートの発行が進行しているのであるが、最近配布された Vol. 1975, No. 1 を含めてこれまでに合計 391 頁の表（ごく少数の表において 2 頁にわたるのがあるので表の数は若干この数よりすくない）が発行されている上、最近の Kehiaian の報告³⁾によると Vol. 1975 の Nos. 2, 3 はすでに編集をおわって印刷中であり、表の総数はおよそ 600 に達している。DATA table を提供した研究者の数も次第に増加しつつあり、Vol. 1975 には日本からの寄与も初めて現われている。

最後にこのプロジェクトに対する評価であるが、最初 Vol. 1973, No. 1 を手にしたときには、膨大な数の二成分系溶液のほんの一部を占めるデータの蒐集にどれだけの利用価値があるものと率直に言って疑問を感じた。このプロジェクトが討議された諸会議においても類似の疑問が表明されたともいっている。またデータシートの一部には必ずしも最高級の精度確度を誇るようなデータとはいえないものが含まれている。しかし表の数が増加して行くにつれて、また今後 critically selected DATA table が種々の二成分系に対して作られるようになれば、このシリーズ A の DATA table は極めて便利なデータソースとして役立つであろう。一方において溶液の理論の発展が何らかの刺激を受けるものと思われ、他方実用的な立場からは相平衡関係のデータの直接利用が考えられる。この一連のプロジェクトの今後の拡大に多いに期待したい。

なおこのプロジェクトによるデータシートは発足以来日本を含めてこの方面で活発な研究を行っている若干の研究者に送られてきているが、ただし 1975 年度からは有料で、商業ベースでも購入できる。これについては本誌 Vol. 3, No. 4, p. 131 を参照されたい。

引用文献

- 1) D. R. Lide, Jr. and S. A. Rossmaessler, Ann. Rev. Phys. Chem., 24, 135 (1973).
- 2) H. V. Kehiaian and B. J. Zwolinski, Int. DATA ser., Selec. Data Mixtures, Ser. A 1973, iii.
- 3) H. V. Kehiaian, 私信 (1976. 8 CODATA Boulder 会議の報告にもとづく)。