

## Solubility Data Project について

中西 浩一郎\*

気体や固体の液体への溶解度、あるいは液体の相互溶解度は化学のあらゆる分野において、理論的にも応用面においても重要な物理量であることは改めて指摘するまでもない。溶液論とか、相平衡といった古典的物理学の地味な研究領域は溶解度データを接点として実用上の要請と結びついている。さらに溶解度の温度変化から溶解熱が得られることから、溶解度測定は熱測定と相補的な関係にあるといえよう。

古来“Like dissolves like”とか、「水と油」などの表現にみられるように、溶解度に関する観察や測定の歴史は古く、溶解度の実測値は量的には膨大かつ広範囲に存在する。しかし乍ら、その質を問題にすると古く古いデータはしばしば不正確であり、測定者によってまちまちであって、どの値を採用すべきか迷うことが多い。

このような現状において、より正確な測定法の開発とともに、(1)溶解度の理論的推定方法の確立と、(2)溶解度データの集積、評価、推奨値の確定、が強く望まれている。前者についていうと、非電解質に関する限り、今年秋に100才の誕生日を迎えるHildebrand<sup>1)</sup>による正則溶液論、溶解度パラメーターの概念を用いた実験値の整理が有力な手段を提供しているが、有極性や会合性分子が関与している場合は未だ満足すべきものではなく、電解質については今後の研究にまたねばならぬ点が多い。

ここで紹介するのは、上記の(2)の問題について現在IUPACの支援の下に進行中の表題の大掛りな計画である。SDPと略称されているこのプロジェクトについて発足以来の経過をまず簡単に述べよう。IUPAC分析化学部会 (Analytical Chemistry Division) のV6委員会 (Commission on Equilibrium Data) は1971年にこの計画のためにA. S. Kertes教授 (イスラエル) をリーダーとするworking groupを指名し、このグループの答申にもとずいて小委員会V.6.1 (Subcommittee on Solubility Data) が公認され、CODATAが計画の組織化を行なった。以後V.6.1は毎年会合を開いて、各topicsの編集担当者を選び、溶解度データの整理 (compilation) と評価 (evaluation) のための指針の決定、これらのデータをまとめて記載するデータシートの作成の

依頼などを行なってきた。できあがったデータシートを編集し、Solubility Data Seriesとして逐次出版する作業はPergamon Press (Oxford)が引受け、1979年には第一巻が出版されていることは御存知の方も多いと思う。

SDPの扱う範囲は液体および固体中への溶解度のすべてであるが、これを次の5種類に大別し、さらに液相中への各溶解度については細かい小分類が与えられている。

## 1. 気体の液体への溶解度

無機・有機気体、空気その他の混合気体の水、水溶液、有機溶媒とその混合物、熔融金属、熔融塩、セラミックス、ガラスへの溶解度を温度・圧力の関数として測定したデータが含まれ、今のところ、液体の種類に従って次のように小分類する。

水、水溶液、有機溶媒とその混合物、生物流体、イオン液体、非水無機共有結合性液体、金属性液体。

## 2. 液体の相互溶解度

常温常圧および高温高压における二成分および多成分系溶液の相互溶解度と相平衡に関する情報。これを次のように小分類する。

無機液体+水又は水溶液、有機液体+水又は水溶液、非水無機共有結合性液体の溶液、有機液体の溶液、金属性液体を含む溶液、イオン性液体を含む溶液。

## 3. 固体の液体への溶解度

最も多種類の溶解度データを含む。単純および複雑な無機・有機分子、金属、合金、鉱物、岩石、粘土類、生物学・医学上重要な化合物の各種液体への溶解に関するデータを対象とし、さらに次のように小分類する。

無機固体+水、有機固体+水、固体+非水無機共有結合性液体、有機液体とその混合溶媒、生物流体、イオン性液体または金属性液体。

## 4. 気体の固体への溶解度

## 5. 固体の固体への溶解度

各分類についてデータシート作成の方針を定め、協力者との連絡に当るなど、この計画推進の中心となるtopic editorsがいる。例えば、気体の溶解度ではBattino, Clever (アメリカ), Young (オーストラリア), 固体の溶解度ではSalomon (アメリカ) がこのような役

\* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町  
〒606

割をつとめている。

データシートが作成される手順は次の如くである。上記の editor によって作成の指針 (guideline) が用意されている。例えば Salomon によってまとめられた固体の溶解度についての指針は13頁にもおよぶ詳細なものである。Editorは各分類でのデータをどのような形にまとめるかを決定し、その方面の研究者に依頼し、協力を得た場合には指針とデータシートの用紙、さらに場合によっては入手困難な文献のコピーまでも送付する。協力者はこれを受けて特定テーマの溶解度データを含む文献を調査し、既発表の各文献の各データ毎にデータシートを作成する。

データシートは単に溶解度データを吟味し記録するのみの compilation と、複数の出所からのデータを相互比較検討したうえ推奨値を決定する evaluation の二種類にわけられる。

まず compilation についてみると、溶解度の実測値は報告された単位で記録し、もしそれが常用のものとは異なるときは換算も行なっておく。この際できる限り SI ユニットで表現する。次に推定誤差、試料の出所と純度、装置および溶解度データから計算される熱力学量 (溶解熱など) もつけ加える。

最初にも指摘したように溶解度データはその質が問題であるので、これについて試料の純度、実験方法と温度・圧力制御の確実性、データの再現性、標準データとの一致をみるための検定実験の結果、一般に受け入れられているプロット (例えば気体の溶解度  $\alpha$  なら  $\ln \alpha$  対  $\ln T$  の直線性) への適合性などから慎重に評価し、A~Fの6段階に次のような基準で分類する: A (確度 0.1%以上), B (0.1~0.5%), C (0.5~1.5%), D (1.5~4.0%) E (4.0~10%), F (10~50%)。この基準に従って、A, Bの両クラスのデータのみを吟味された compilation の対象とし、データシートにこれらのみを原則的に採用する。

次に evaluation であるが、これは同一の系において複数のデータの存在するものについて検討し、recommended value を与える作業である。このような系の場合データシートにはこれまでのすべての文献を引用し、それらの良否の検討結果を説明し、推奨値を smoothed value として表と図の形で与える。

上に説明した手順で作成されるデータシートの一例を協力者に配布されたサンプルコピーから選んで表に示す。これは compilation の例であるが、これによってデータシート一枚にどのような情報が集約されているかを理解することができよう。

さて、このプロジェクトはこれまでに名前を挙げた研

究者を中心に進められているが、データシートの作成に当たっている協力者は手許のリスト (up-to-dateでないかもしれない) によると60名程度、Pergamon Pressの広告によると150名となっている。そして editor の所へ集められ、チェックされたデータシートは200~300枚を一冊とし、IUPAC Solubility Data Series として単行本の形で順次発行されている。この点は、これまでの同種のプロジェクト<sup>2)</sup>と異なり、最初から商業ベースで配布されているのがSDPの特長といえよう。

すでに発行された分についてみると、Vol. 1はCleverをeditorとして、気体の溶解度を扱う最初の巻で、ヘリウムとネオンの溶解度データが収録され、Vol. 3が、Salomonの担当で固体の溶解度データの最初の巻となっている。何れも巻頭に両方の溶解度について、前記の指針をふまえた詳しい解説をつけている。以下、このシリーズはこれまでに十数冊発行されており、最終的には約10年を費して80~100冊の規模が予定されている。

最後に筆者とSDPとのかわりあいについて私事にわたるが触れさせて頂く。数年前に上記Dr. SalomonよりSDPへの協力依頼の手紙を受取った。以前ヨウ素分子の有機混合溶媒への溶解度のデータを学会誌に発表したことが目にとまったためのもので、同様の立場の方にはほぼもれなく依頼が届いているはずである。また昨年秋には、このプロジェクトの代表者のKertes教授がCODATA会議の機会に来日され、国内の協力者と精力的に接触し各人の進捗状況を把握するのにつとめておられた。国内の協力者としては、SDPの日本代表の赤岩氏 (群馬大)、宮本氏 (新潟大) などが名前をつらねておられる。筆者も一度お引受けしたが、出版の形態から、同系統の数百のデータを compile するのが望ましいこと、例えばヨウ素のエタノール水溶液への溶解度の場合のように古い多数の文献をチェックする必要があることなど負担も大きいので、今のところ作業を中断せざるを得ない現状である。

以上紹介したように、このプロジェクトは、実用上も重要な溶解度データを厳密に検討して確実な値を決めるという野心的な計画であり、その順調な進行が期待される。このプロジェクトは元来、分析化学の分野の研究者を中心に発足したが、物理化学の分野の研究者も協力している。日本からも尚一層積極的な参加が望まれる。

## 文 献

- 1) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed., Dover, New York (1964).
- 2) 例えば、熱測定, 4, 29 (1977) を参照。

## Solubility Data Project について

表 1

COMPONENTS: (1) 2-Butanone; $C_4H_8O$ ; 78-93-3 (2) Water; $H_2O$ ; 7732-18-5		ORIGINAL MEASUREMENTS: Siegelman, I.; Sorum, C.H. <i>Can. J. Chem.</i> 1960, 38, 2015.																																														
VARIABLES: Temperature		PREPARED BY: S.S. Davis, June 1975																																														
EXPERIMENTAL VALUES:																																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th>T/K</th> <th colspan="2">g(1)/100g solution</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>280.5</td><td>32.9</td><td>85.4</td></tr> <tr><td>282.4</td><td>32.3</td><td>85.1</td></tr> <tr><td>284.0</td><td>31.1</td><td>87.1</td></tr> <tr><td>284.0</td><td>28.7</td><td>98.0</td></tr> <tr><td>291.0</td><td>28.6</td><td>90.1</td></tr> <tr><td>291.5</td><td>28.3</td><td>87.6</td></tr> <tr><td>303.5</td><td>24.0</td><td>91.4</td></tr> <tr><td>308.5</td><td>22.4</td><td>91.2</td></tr> <tr><td>313.5</td><td>21.1</td><td>91.0</td></tr> <tr><td>318.5</td><td>21.0</td><td>89.6</td></tr> <tr><td>329.0</td><td>18.8</td><td>89.3</td></tr> <tr><td>335.0</td><td>18.6</td><td>88.7</td></tr> <tr><td>344.0</td><td>17.6</td><td>88.4</td></tr> <tr><td>356.0</td><td>17.5</td><td>84.0</td></tr> </tbody> </table>		T/K	g(1)/100g solution		280.5	32.9	85.4	282.4	32.3	85.1	284.0	31.1	87.1	284.0	28.7	98.0	291.0	28.6	90.1	291.5	28.3	87.6	303.5	24.0	91.4	308.5	22.4	91.2	313.5	21.1	91.0	318.5	21.0	89.6	329.0	18.8	89.3	335.0	18.6	88.7	344.0	17.6	88.4	356.0	17.5	84.0		
T/K	g(1)/100g solution																																															
280.5	32.9	85.4																																														
282.4	32.3	85.1																																														
284.0	31.1	87.1																																														
284.0	28.7	98.0																																														
291.0	28.6	90.1																																														
291.5	28.3	87.6																																														
303.5	24.0	91.4																																														
308.5	22.4	91.2																																														
313.5	21.1	91.0																																														
318.5	21.0	89.6																																														
329.0	18.8	89.3																																														
335.0	18.6	88.7																																														
344.0	17.6	88.4																																														
356.0	17.5	84.0																																														
AUXILIARY INFORMATION																																																
METHOD: Hill method		SOURCE AND PURITY OF MATERIALS: Distilled water from the laboratory tap which was redistilled from alkaline permanganate solution. Constancy of f.p. as criterion of purity. Commercial 2-butanone (min. 99% by weight, b.p. 352-354K) was dried by technique of Weissberger (2). Middle fractions of doubly distilled butanone (b.p. 352.60±0.05K) collected and stored over anhydrous potassium carbonate. Physical techniques indicated purity of butanone not less than 99.6%.																																														
APPARATUS/PROCEDURE: The thermostatic method of Hill (1) was used. Two separate Hill analyses were performed.		DATA CLASS: B																																														
ADDITIONAL DATA: Mutual solubility data indicated an UCST near 413K at a composition of 40-45% by weight of (1). The UCST (and LCST) was determined using the synthetic method (cloud-clear points) of Alexejeff (3).		ESTIMATED ERROR: Solubility ±0.25% (evaluator) Temperature ±0.3K (authors)																																														
<table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">g(1)/100g solution</th> <th colspan="2">Cloud point</th> <th colspan="2">Clear point</th> </tr> <tr> <th>UCST K</th> <th>LCST K</th> <th>UCST K</th> <th>LCST K</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>21.72</td><td>386.0</td><td>312.5</td><td>388.0</td><td>312.0</td></tr> <tr><td>29.83</td><td>405.0</td><td>288.5</td><td>404.0</td><td>289.0</td></tr> <tr><td>36.82</td><td>410.0</td><td>272.5</td><td>408.5</td><td>273.0</td></tr> <tr><td>38.96</td><td>411.0</td><td>269.0</td><td>409.5</td><td>268.5</td></tr> <tr><td>65.43</td><td>395.0</td><td></td><td>393.0</td><td></td></tr> <tr><td>80.98</td><td>366.0</td><td>270.5</td><td>364.0</td><td>271.0</td></tr> <tr><td>83.88</td><td>354.0</td><td>276</td><td>353.0</td><td>275.5</td></tr> </tbody> </table>		g(1)/100g solution	Cloud point		Clear point		UCST K	LCST K	UCST K	LCST K	21.72	386.0	312.5	388.0	312.0	29.83	405.0	288.5	404.0	289.0	36.82	410.0	272.5	408.5	273.0	38.96	411.0	269.0	409.5	268.5	65.43	395.0		393.0		80.98	366.0	270.5	364.0	271.0	83.88	354.0	276	353.0	275.5	REFERENCES: 1. Hill, A.E. <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> 1923, 45, 1143. 2. Weissberger, A. (editor). <i>Techniques of Organic Chemistry</i> , Vol. VII. <i>Organic Solvents</i> . 2nd ed. Interscience: New York, 1955, p. 382. 3. Alexejeff, W. <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> 1882, 38, 145.		
g(1)/100g solution	Cloud point		Clear point																																													
	UCST K	LCST K	UCST K	LCST K																																												
21.72	386.0	312.5	388.0	312.0																																												
29.83	405.0	288.5	404.0	289.0																																												
36.82	410.0	272.5	408.5	273.0																																												
38.96	411.0	269.0	409.5	268.5																																												
65.43	395.0		393.0																																													
80.98	366.0	270.5	364.0	271.0																																												
83.88	354.0	276	353.0	275.5																																												
Data are average of two experiments. Estimated error: T ±0.5K.																																																