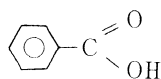


安息香酸飽和蒸気中の二量体存在比 —昇華カロリメトリーによる研究—

化学構造が最も簡単な芳香族カルボン酸である安息香酸：



は融点が395.7 K (=122.5℃)の白色結晶で、高純度の均質な試料を容易に得ることができ、また、堅固な錠剤を作ること容易で、酸素中で完全燃焼させ易く、定容燃焼カロリメーターを較正するための標準物質として広く用いられ、一定条件下での燃焼エネルギーは、多くの研究者による測定の結果、信頼性の高い値が得られています。

この物質は1974年のIUPACの勧告では昇華カロリメトリーの信頼性を検定するための標準物質としても推奨されています。ところが、298.15 K (=25℃)における昇華エンタルピーの文献値を調べてみると、88 kJ mol⁻¹から94 kJ mol⁻¹の範囲に広く分布しています。これは標準物質として由々しき問題です。

ギ酸 HCOOH や酢酸 CH₃COOH のような比較的単純な脂肪族カルボン酸の結晶と平衡な飽和蒸気中では、これらの分子の総数の数十%にも及ぶ割合で二量体を形成することが知られています(残りは単量体)。安息香酸も結晶中では全分子が図1に示す二量体を形成しています。従って、結晶と平衡した蒸気中에서도二量体の存在を疑ってかかる必要があります。本研究

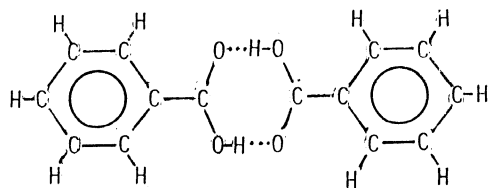


Fig. 1 Benzoic acid dimer in the crystal.

では飽和蒸気中の二量体の存在比について、カルペ・ミクロカロリメーターを用いる昇華カロリメトリーシステムで研究しました。

問題となる相平衡と化学平衡の関係を図2に示しました。結晶と平衡にある蒸気中では単量体と二重体の平衡が成り立っています。飽和蒸気中の二量体の割合は温度の上昇と共に増加し、(気-液-固)三重点で極大に達します。気相における二量体の単量体への解離が吸熱過程であることを考えると、これは間違いではないかと思われるかも知れません。しかし、飽和蒸気は常に結晶と平衡にあり、二量体のみの蒸気を発生する仮想的昇華のエンタルピー変化が二量体解離のエンタルピー変化より大きい場合(安息香酸、ギ酸、酢酸はこれに当る)、温度上昇による飽和蒸気圧の増加の効果が温度上昇の直接の効果を上回り、温度上昇と共に二量体存在比が増加するのです。従って、試料容器内の圧力が常に飽和蒸気圧近くに保たれるように

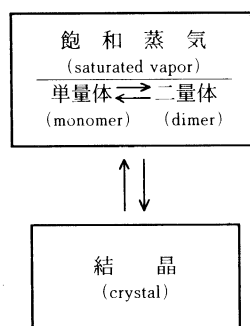


Fig. 2 Schematic diagram showing vapor (monomer - dimer) - crystal equilibria.

注意して昇華エンタルピー測定を行なえば、測定温度の上昇と共に飽和蒸気中の二量体存在比が増加して、単量体のみの仮想的昇華に比較して、エンタルピー変化が小さくなる筈であります。

Table 1 Observed sublimation enthalpies $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$ of benzoic acid and sublimation enthalpies at 298.15 K calculated by assuming that the vapor consists solely of the monomer species $F(\text{cal}, T)$.

Apparatus; container	T K	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$ kJ mol ⁻¹	$F(\text{cal}, T)$ kJ mol ⁻¹
I: A	320.6	87.75	88.71
I: A	339.8	86.99	88.85
I: A	346.0	86.71	88.88
I: A	361.3	85.93	88.87
II: B	326.0	87.77	88.98
II: B	369.3	85.72	89.04
II: C	330.5	87.47	88.90
II: C	355.1	86.30	88.92

本研究では、常温以上のいくつかの温度で、2種類の昇華装置、3種類の試料容器の組合わせで測定を行ないました。表1に掲げた温度 T における単量体1モル当りの昇華エンタルピー $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(T)$ の値は、それぞれ、2回乃至6回の測定の平均値です。これらはすべて測定温度が異なるために、文献にある結晶のエンタルピー値（熱容量測定による実測値）と単量体蒸気のエンタルピー値（統計力学に基づく計算値）を用いて、飽和蒸気がすべての測定温度で、あたかも単量体のみから成るかのように扱って、298.15 Kでの昇華エンタルピー $F(\text{cal}, T)$ を算出して見ました。表1にその値を掲げてありますが、 $F(\text{cal}, T)$ は装置と容器の種類、測定温度に無関係に88.9 kJ mol⁻¹に近い、ほぼ一定の値となっています。このことは、三重点温度にかなり近い370 Kにおいてさえ、二量体の存

在比は昇華エンタルピーに有意の効果を与える程大きくないことを示しています。単量体のみの仮想的昇華のエンタルピー変化を89 kJ mol⁻¹、二量体解離のエンタルピー変化を(68 ± 5) kJ mol⁻¹と仮定して、二量体の存在による実測昇華エンタルピーへの影響を見積ると、実測値の誤差を考慮しても、二量体存在比は298.15 Kで0.3%を超えることはあり得ないことが示されました。単量体生成の仮想的昇華のエンタルピー変化は298.15 Kで、88.9 kJ mol⁻¹と89.3 kJ mol⁻¹の間にあることが結論されます。

このように安息香酸の飽和蒸気中の二量体存在比は小さく、測定結果に実際にそれほど大きな影響を与えることはありませんが、その影響のしかたは原理的に昇華エンタルピーの測定方法（カロリメトリー、蒸気圧測定のねじり秤りによる流出法と重量測定による流出法）によって異なり、また、いずれの場合でも、飽和蒸気圧に近い圧力を維持しつつ昇華するか、真空中へと直接的に昇華するかで二量体存在比が変わりますので、標準物質としては望ましくないと考えられ、下記論文でその旨のクレームを提出しました。文献値のばらつきも、ナフタリンに比較して蒸気圧が低いこともあります。二量体形成の問題がからんでいる可能性があります。

参考文献

S. Murata, M. Sakiyama and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, **14**, 723 (1982).