

## 多環状芳香族炭化水素のミクロ燃焼熱測定

昨年の本レポートNo. 6で、1回の測定当り、従来のマクロ法の1%に当る10mgの試料で、マクロ法の精密測定と比肩する良い結果が得られるミクロ定容燃焼熱量計を紹介しました。この方法のその後の改良点とこの装置を用いて行なった測定の結果を簡単に紹介します。

まず、試料の秤量を従来のミクロ天秤（分解能： $1 \times 10^{-6}$  g）からウルトラミクロ天秤（Sartorius）に変更しました。新しい天秤は分解能が $1 \times 10^{-7}$  gの電子天秤で、電気秤量範囲が120 mgもあり、安定で使い易く、標準的な試料量10 mgの0.01%に当る $1 \times 10^{-6}$  gの桁の確実

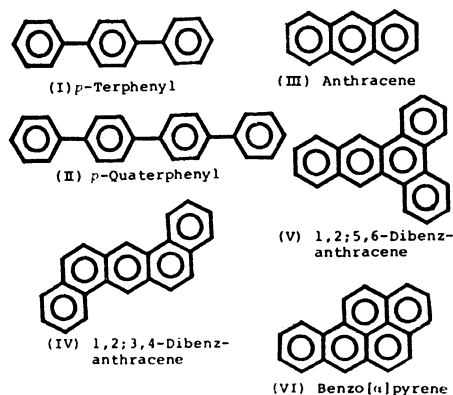


Fig. 1

Table 1. Derived standard thermodynamic quantities.

|                                               | <i>p</i> -Terphenyl | <i>p</i> -Quaterphenyl | Anthracene       | 1,2,3,4-Dibenzanthracene | 1,2,5,6-Dibenzanthracene | Benzo[ <i>a</i> ]pyrene |
|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------|------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| $\Delta_c U^\circ(c)$<br>kJ·mol <sup>-1</sup> | - 9225.9<br>±3.4    | - 12192.4<br>±4.7      | - 7058.0<br>±3.2 | - 12834.4<br>±8.2        | - 10828.4<br>±9.8        | - 9761.9<br>±8.6        |
| $\Delta_c H^\circ(c)$<br>kJ·mol <sup>-1</sup> | - 9234.6<br>±3.4    | - 12203.6<br>±4.7      | - 7064.2<br>±3.2 | - 10843.1<br>±8.2        | - 10837.1<br>±9.8        | - 9769.4<br>±8.6        |
| $\Delta_f H^\circ(c)$<br>kJ·mol <sup>-1</sup> | 150.5<br>±4.2       | 186.9<br>±5.7          | 125.9<br>±3.7    | 185.1<br>±8.7            | 179<br>±10               | 184.2<br>±9.1           |

な値が得られるようになりました。次に試料の点火、ジュール加熱の開始・終了操作を自動化し、熱量計を恒温槽にセットし、熱量計本体の温度を調節すれば、あとはデータを処理して真の温度上昇を算出するまで、無人運転できるよう自動化を進めました。

今回測定した化合物は図1に示す6種で、Ⅲを除いて文献値がなく、また、1 g 当り数万円もする化合物も含まれています。化合物Ⅰ～Ⅲは1回当り7 mg 程度を錠剤成型して通常の方法でそのまま燃焼させました。化合物Ⅳ～Ⅵは炭素含量が多くてそのままではススを生成し易く、1回当り4～5 mgの試料錠剤を3.5 mg 程度の標準安息香酸錠剤と共存させて燃焼させま

した。各化合物共、6回の完全燃焼実験の結果から得られた標準熱力学量を表1に示しました。これまで最も信頼できるとされるアントラセンの文献値： $\Delta_c H^\circ = -(7067.5 \pm 1.7) \text{ kJ mol}^{-1}$ と本報の結果との差は $3.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、両者はそれぞれの不確定度の和の範囲内で一致します。但し、アントラセン結晶に応力を加えると準安定相がその部分に出現することが最近報告されており、上記の差にもこれがからんで来ている可能性があります。

## 参考文献

山根常幸，崎山 稔，第22回熱測定討論会（筑波），B112(1986)。