

チオフエン・ベンゼン固溶体の熱容量測定

標題のチオフエン・ベンゼン系は、完全固溶体を形成する珍しい有機化合物系です。両物質とも融点直下で斜方晶構造をとり、モル体積も似ていて、固溶体形成の条件を満足します。さらに本系では、S(イオウ)を含んだ擬似五角形のチオフエン分子が配向の乱れをもっていることが、固溶体形成に重要な役割を演じるものと思われます。

本レポートNo.6で報告しましたが、チオフエン結晶は複雑な相関係を示します。七つの異なる結晶相に加え、安定相系列・準安定相系列ともに最低温相はガラス転移現象を示して、新しいガラス性結晶の実例を与えます。一方のベンゼンは、結晶間相転移を全く示しません。そこで本固溶体系において、チオフエン結晶の示す数々の相転移、およびガラス転移が、ベンゼンの添加によってどのように変化するか？すなわちどんな相図になっているか？また、相転移の変化に伴ってエントロピーはどのように取残されるか？を定量的に研究することは興味ある問題と考えられます。

図1に、ベンゼンモル分率 $x=0.0210$ 試料の熱容量曲線を示します。170.70 K以下に存在した安定相(Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ)は、もはや観測されません。これは、ベンゼンの添加によってⅡ相および準安定Ⅱ₁相が安定化されたためと思われる

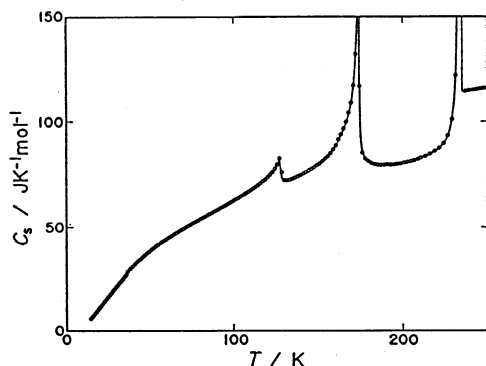


Fig. 1 Heat capacity of $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9790}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0210}$.

ます。さらに、ガラス転移領域で奇妙な挙動が観測されます。図2は、ガラス転移点近傍の自発的温度ドリフトの温度依存性を示したものです。純チオフエン結晶(本レポートNo.6参照)の場合と異なり、自発的発熱および吸熱過程が明確に二つに分離しています。それぞれの緩和

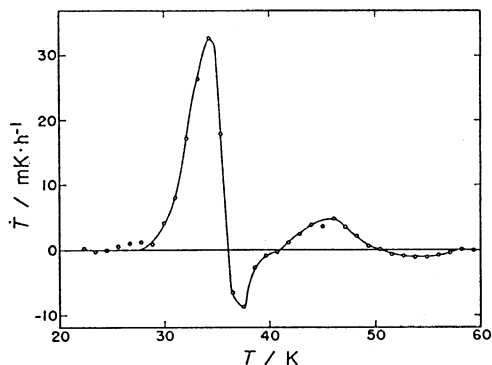


Fig. 2 Spontaneous temperature drift rate of $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.9790}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.0210}$.

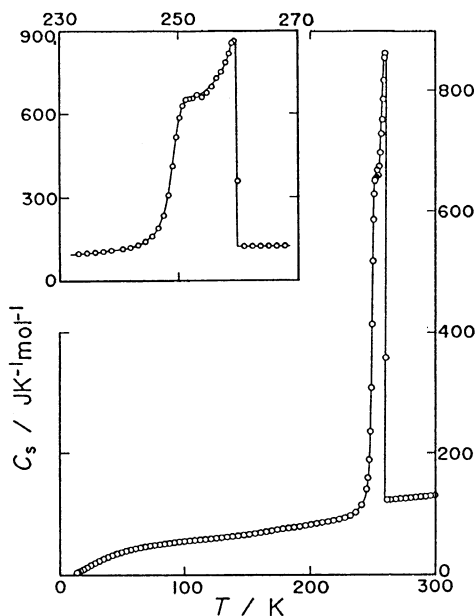


Fig. 3 Heat capacity of $(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_{0.399}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0.601}$.

エンタルピー量とベンゼン濃度、および結晶構造を考えますと、最隣接分子としてベンゼンが存在するか否かによってチオフエンの再配向運

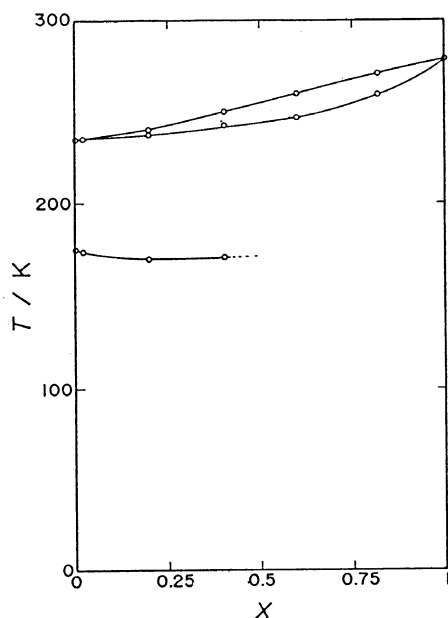


Fig. 4 $T-x$ phase diagram of thiophene-benzene solid solution.

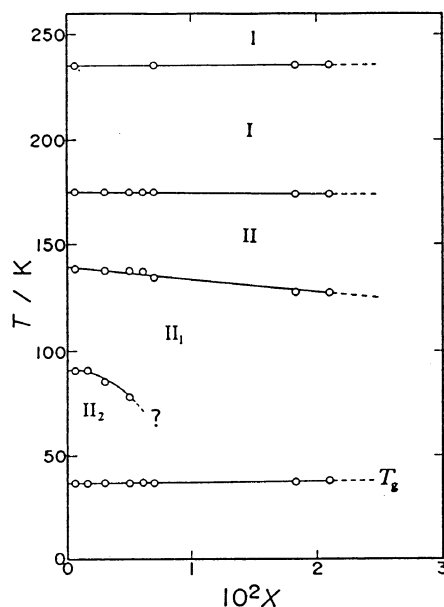


Fig. 5 $T-x$ phase diagram of thiophene-benzene solid solution (thiophene-rich region).

動に違いができ、それぞれの凍結温度に差が現われるとしてうまく説明できます。この考え方については、さらに別の方法からの検討も必要でしょう。

図3は、 $x=0.601$ 試料の熱容量曲線です。この濃度になると、純チオフエンに存在した多くの結晶間転移は全く観測されず、融解のみが存在します。挿入図は融点近傍の熱容量を拡大したのですが、固相線と液相線の分離した様子が明らかになっています。

このような実験結果をまとめ、 $T-X$ 相図を作成した結果が図4です。また、ベンゼン低濃度域を拡大したのが図5です。測定した全温度域、全濃度域にわたって共晶点が観測されず、完全固溶体に特徴的な相図となっています。

最後に、本測定結果より算出された298.15 Kにおける各試料のモルエントロピーを図6 (○印)に示します。図中の直線は、分光学的に求められた純成分の絶対エントロピー (●印)を結んだものです。各試料のエントロピーは、これに混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$ の寄与があり、その値と本測定結果との差が残余エントロピーとして取残されることになります。 $\Delta_{\text{mix}}S$ の決定のため現在、蒸気圧測定 ($\rightarrow \Delta_{\text{mix}}G$) および混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$ の測定を準備中です。

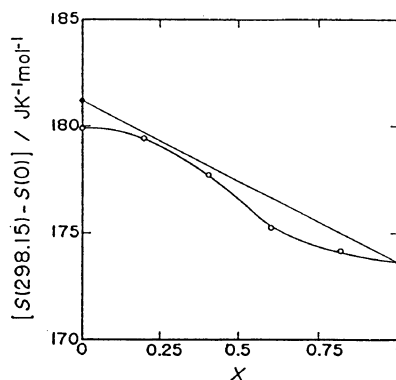


Fig. 6 Entropies of thiophene-benzene solid solutions at 298.15 K. ○: $S(298.15) - S(0)$ determined from calorimetric data, ●: absolute entropy from spectroscopic data.

参考文献

岡本法円, 山室 修, 小國正晴, 菅 宏,
第24回熱測定討論会(東京), 3202A (1988).