

2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジンの燃焼熱測定

2-Chloro-6-(trichloromethyl)pyridine ($C_6H_3NCl_4$; CTP) は中国で開発された土壤中のバクテリアによるチッソ肥料分解の阻害物質です。この物質はClの含有比が大きく難燃性であり、分子中の(H/Cl)原子数比は1以下ですから、燃焼に際してHを他の物質から補給しないと多量に Cl_2 を生成します。更に分子中にヘテロ原子としてNとClが共存しています。NあるいはClを単独に含有する有機化合物については、燃焼熱の実測値から標準燃焼エネルギーを算出するために必要なWashburn補正の算出スキームが存在しますが、共存の場合のスキームはありません。われわれは、Hの補給源兼助燃剤として流動パラフィン、また生成する Cl_2 の還元剤として $As_2O_3(aq)$ を用い、回転式精密定容燃焼熱量計を使用して、この物質の標準燃焼エネルギーを測定し、標準生成エンタルピーを決定しました。これはNとClが共存する化合物についての最初の本格的な燃焼熱測定の報告です。

試料は2-methylpyridineを $(470 \pm 10) K$ で気相塩素化して合成し、エタノール溶液から再結晶を繰り返して精製しました。純度は99.99 mol% (液体クロマト法) でした。

エネルギー当量は酸素中の不純物の N_2 の酸化による副反応生成物の HNO_3 を201nmのUVの吸光度から定量して、標準安息香酸(NBS S RM-39i)の燃焼で決定しました。8回の実験から得られた値は $(15390.70 \pm 0.31) J/K$ で、uncertaintyとして与えた「平均値の標準偏差(sdm)」は平均値の0.002%に過ぎません。

燃焼熱測定では0.62gのCTP錠剤を白金ルツボ内の白金線で作った台上におき、ルツボ内の流動パラフィン [$\Delta_c u^\circ = -(45909.3 \pm 4.1) J/g$] 0.45gに点火して3.04MPaの O_2 の中でCTPを燃焼させました。全可燃物中の(H/Cl)原子数比6.5となりましたが、CTPの全燃焼エネルギーに占める割合は27%に低下しました。

生じた Cl_2 はあらかじめ燃焼室に入れた20cm³の $As_2O_3(aq)$ [$c=0.06627 \text{ mol/cm}^3$]でHClに還元しました。 $As_2O_3(aq)$ の白金による接触・前酸化はStridhの方法で補正しました。補正量は全燃焼熱の0.01%程度です。 $As_2O_3(aq)$ 原液および燃焼後の燃焼室内溶液中の残存 $As_2O_3(aq)$ は $KMnO_4$ 水溶液 ($c=0.1 \text{ mol/dm}^3$) で、 KIO_3 を触媒として電位差滴定で定量しました。反応の結果、 $As_2O_3(aq)$ の70%が Cl_2 によって消費され、ここから還元前のClの分布は35%が Cl_2 、65%がHClであることがわかりました。(H/Cl)原子数比は6.5でしたが、OとClが競争的にHと反応したため、このような結果になったわけです。補正すべき正味の反応： $As_2O_3(aq) + O_2(g) = As_2O_5(aq)$ 、の寄与率は全燃焼熱の約1.1%です。

燃焼終了後、燃焼ガス中のCOの有無を検知管で調べましたが、どの実験でも有意の濃度のCOは検出されませんでした。生成物溶液中の

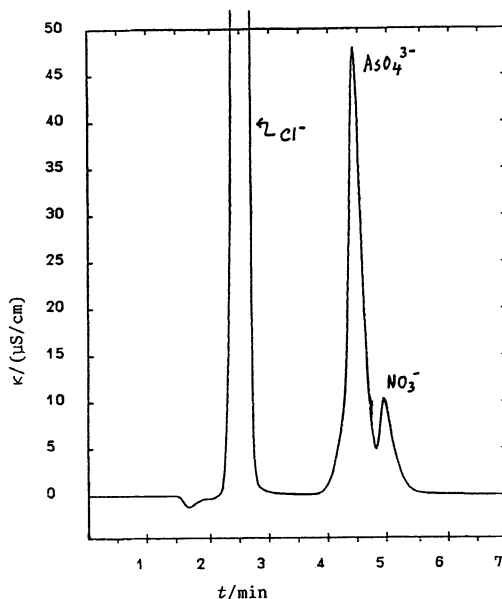
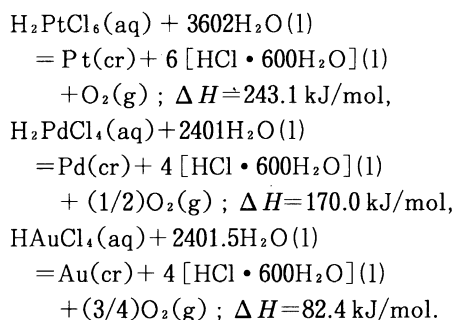


Fig. 1 Ion chromatogram of a final bomb solution.

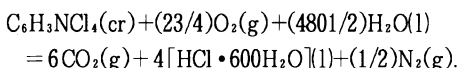
HNO₃は、較正実験で用いたUV吸収強度法が同じ波長域に存在するH₃AsO₄の強い吸収の妨害により適用不可能であったため、電気伝導度検出器を備えたイオン・クロマト分析計(横河、IC 500)で定量しました(カラムはPAX 1-035, SAX 1-205)。この方法でも図1に示すようにHNO₃のピークとH₃AsO₄のピークの分離は完全ではありませんが、Na₂HAsO₄水溶液中のAsO₄³⁻のピークをマスター曲線としてH₃AsO₄の寄与を差し引いて得られたHNO₃のピークの高さからHNO₃の濃度を決定しました。検量線は生成溶液と同一濃度のAsO₄³⁻を含む溶液中の既知量のHNO₃について上の方法でピークの高さを決定して作成しました。HNO₃生成の寄与率は全燃焼熱の約0.1%です。HNO₂は有意の量が生成していないことを確認しました。

溶液中のPt(IV)、Pd(II)、およびAu(III)は原子吸光分光計(日本Jarrell-Ash, AA-845)を用いて、それぞれ266.0nm, 244.8nm, および242.8nmの吸収強度から定量しました。生成物と同一濃度のAs₂O₃-As₂O₅混合水溶液に既知量のそれぞれの金属の標準溶液を加えて較正曲線を作成しました。Au(III)の大部分は生成後分析までの4カ月間に、As₂O₃によってAu(0)まで還元されていたので、あらためて王水で溶解し、分析しました。次の反応に対して補正を行いました。



これらの反応の寄与率の合計は全燃焼熱の0.01%程度です。なお、上記のHNO₃と貴金属の分析法は今回初めて燃焼熱測定に導入したものです。

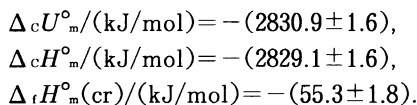
実験データから下記の式で定義される理想燃焼反応の標準モル燃焼エネルギーを算出するためのスキームは、Cl化合物のスキームを基礎にして、これにN化合物のそれを付加的に結合することにより作成しました。



得られた結果は $\Delta_c U_m^\circ / (\text{kJ/mol}) = -2830.89, -2830.58, -2829.96, -2832.93, -2829.72, -2830.97, -2831.29$ で、その平均値とsdmは $-(2830.91 \pm 0.40) \text{ kJ/mol}$ です。

今回作成のWashburn補正スキームの使用によって予想される系統誤差の最大のもはCO₂の生成物溶液への溶解熱に関するものですが、CO₂の溶解度とモル溶解熱へのHNO₃の寄与の見積りが同時に±100%の誤差を含んでいても、最終結果への影響は0.001%以内であって無視できます。

最終結果は次のとおりです。



ここでは、uncertaintyとしてfinal overall sdmの2倍をとっています。

イオンクロマト測定、原子吸光測定における阪大工作センター・三成 絃技官のご協力に感謝します。

参考文献

譚 志誠^a, 釜口明治, 長野八久, 崎山 稔, 第24回熱測定討論会(東京), 2206A(1988).

^a中国科学院大連化学物理研究所.