

C₆₀, C₇₀及び若干の有機化合物のマイクロ燃焼熱測定

このたび我々は一回の測定に要する試料の量が10-20 mgでも燃焼熱測定が可能な微量燃焼熱量計を試作したので、それを用いて

-ターフェニル, *p*-*p'*-クウォーターフェニル, C₆₀およびC₇₀の燃焼熱測定を行いました。その結果について報告します。

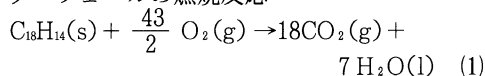
[1] *p*-ターフェニル及び*p*-*p'*-クウォーターフェニルの燃焼熱測定

両試料とも高純度市販品(Aldrich製)を使用しました。DSCによる純度測定の結果は両試料とも99.9%以上であったので精製は行いませんでしたが、いずれも準安定状態にあったので熱処理を行なって安定化させました。またクウォーターフェニルは表面に溶媒が付着しているようであったのでメノウ乳鉢で粉碎した後、減圧して乾燥させたものを用いました。

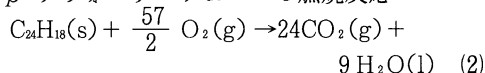
典型的な測定例を表1に示します。それぞれの燃焼にともなう理想燃焼反応式は以下の(1)・(2)の通りです。一回の測定に用いた試料の量はターフェニル, クウォーターフェニルそれぞれ17 mg, 15 mg程度です。試料は直径5 mmの錠剤に成形して用いました。また、完全燃焼を達成

するために装置に設けた補助ヒーターによって加えるエネルギーは約50J, 過熱時間は約10秒としました。その燃焼熱測定結果を表2に示します。更に反応式(3)・(4)に従う固相の標準生成エンタルピー, 並びに昇華熱の文献値, 推定値[N. Wakayama and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2267(1967)]を用いて計算した気相の標準生成エンタルピーの値も併せて示します。

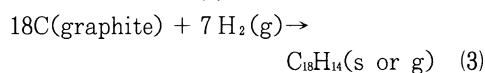
p-ターフェニルの燃焼反応



p-*p'*-クウォーターフェニルの燃焼反応



p-ターフェニルの生成反応



p-*p'*-クウォーターフェニルの生成反応

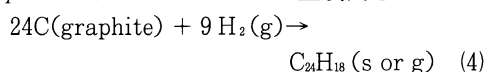


Table 1 Typical results of combustion calorimetry. ΔT_{corr} : Corrected temperature rise E_{ign} : Ignition energy E_{el} : Electric energy consumed in the internal heater $\Delta_{\text{bp}} U$: Energy of isothermal bomb process

	terphenyl	quaterphenyl	C ₆₀	C ₇₀
<i>m</i> (compd.)/mg	17.2537	14.8234	14.0371	12.4133
<i>m</i> (fuse)/mg	0.1696	0.1520	0.1859	0.2085
ΔT_{corr} /mK	554.506	479.166	445.231	470.384
E_{ign} /J	0.0945	0.1111	0.1325	0.0945
E_{el} /J	61.8860	61.3758	98.5134	194.4259
$-\Delta_{\text{bp}} U/\text{J}$	699.9603	597.7051	513.8410	452.1790
$-\Delta_c u^\circ/\text{Jg}^{-1}$	40087.0	39821.5	35938.3	35619.1
$-\Delta_c U^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	9232.40	12201.6	25899.3	29947.5

Table 2 Standard thermodynamic quantities of terphenyl and quaterphenyl.
Parenthesized value is assumed.

	terphenyl	quaterphenyl
$\Delta_c U^\circ(\text{s})/\text{kJmol}^{-1}$	-9228.9 ± 4.0	-12200.1 ± 4.6
$\Delta_c H^\circ(\text{s})/\text{kJmol}^{-1}$	-9237.6 ± 4.0	-12211.3 ± 4.6
$\Delta_f H^\circ(\text{s})/\text{kJmol}^{-1}$	153.6 ± 6.2	194.6 ± 7.8
$\Delta_{\text{sub}} H^\circ/\text{kJmol}^{-1}$	118.4	(153.1)
$\Delta_f H^\circ(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}$	272.0	347.7

Table 3 Standard thermodynamic quantities of C_{60} and C_{70} .

	C_{60}	C_{70}
$\Delta_c u^\circ(\text{s}) = \Delta_c h^\circ(\text{s})/J \cdot g^{-1}$	-35917 ± 18	-35610 ± 20
$\Delta_c U^\circ(\text{s}) = \Delta_c H^\circ(\text{s})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-25884 ± 13	-29939 ± 16
$\Delta_f H^\circ(\text{s})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	2273 ± 15	2394 ± 18
$\Delta_f H^\circ(\text{s})/\text{kJ} \cdot \text{mol}(\text{C})^{-1}$	37.89 ± 0.25	34.20 ± 0.26

[2] C_{60} , C_{70} の燃焼熱測定

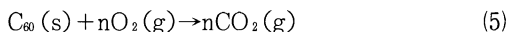
用いた試料の合成・精製は東京都立大の阿知波研・池本研および阿竹研で行われました。[K. Kikuchi, *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, 188, No3-4, 177 (1992)]. C_{60} および C_{70} の典型的な測定例を表1に示します。一回の測定に要する試料量は12~14 mg程度で、錠剤成形したものをを用いました。燃焼中の燃焼皿の抵抗変化から C_{60} , C_{70} の燃焼は通常の有機化合物より時間を要することが判明しましたので、補助ヒーターによる加熱時間を20秒、供給エネルギーを C_{60} の場合100 J, C_{70} の場合200 Jにしました。 C_{60} および C_{70} の理想燃焼反応式(5)に従う燃焼エネルギーの現在得ている値、及び固相の標準生成エンタルピー(反応式(6))を表3に示します。今回用いた試料には不純物としてベンゼンが存在します。このベンゼンの量を $^1\text{H NMR}$ によって重量比で0.26%であると決定し、燃焼エネルギー

に対する補正を行なっております。しかし不純物はベンゼンだけではないようですので熱力学量の絶対値は過渡的な結果として見る必要があります。但し、 C_{60} , C_{70} ともに同じ製造過程によっているようですので両物質の熱力学量の有意な差は純物質の場合と大差ないものと思われます。

比較の為にダイヤモンドの標準生成エンタルピーを挙げておきます。

$$\Delta_f H^\circ [\text{diamond}] = 1.858 \pm 0.071 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C_{60} および C_{70} の燃焼反応 ($n = 60, 70$)



C_{60} および C_{70} の生成反応 ($n = 60, 70$)



参考文献

清林 哲, 崎山 稔, 第28回熱測定討論会(東京), 2209B (1992).