

燃焼熱測定によるDMSOの標準生成エンタルピーの決定 — 格段に簡単になった液体試料の燃焼熱測定 —

燃焼熱の測定は標準生成エンタルピーを求める手段として広く行われています。当センターにある等温壁型回転式精密ボンベ熱量計も、長期間にわたり、様々な有機化合物（主に固体試料）の燃焼熱測定に使用されてきましたが、硫黄原子を含む化合物の測定値については、他の文献値と若干のズレがみられていました。そこでまず、①硫黄原子を含む化合物の燃焼熱測定に於ける問題点を解消し、次に、②Dimethylsulfoxide、すなわち DMSO の燃焼熱を測定してみようということになりました。

さて、DMSO は代表的な極性溶媒で、よく知られている物質です。つまり、常温では液体です。固体試料の燃焼熱測定では通常、試料をペレットにして燃焼させるのですが、揮発性の液体試料の場合は、液体を何らかの容器に入れて、密封してから燃焼させなければなりません。当センターでは、今まで軟質ガラスのアンブルを使ってきましたが、この方法はガラス細工に熟練を要する大変難しい方法です。また、他の研究者らの中には、ポリエチレン製の容器を自作している人もいますが、やはり、大変手間がかかります。そこで、ポリエチレン製の容器として、市販されている物を何か使うことができ

るのではないかと考え、探してみますと、ポリエチレン製パスツールピペットを見つけだすことができました。

図1に示してありますように、まず、ポリエチレン製パスツールピペットの細い枝の部分に少し熱風をあて、引き延ばします。不要な枝の部分を取り落とし、シリンジを用いて液体試料を注入します。そして、注入口に少し熱風をあてて、ピンセットで閉じてしまいます。これでサンプリングは終了です。後は、固体試料と同じ方法で測定をすればよい、というわけです。

DMSO の測定に先立ち、①の問題を片づける必要がありましたが、これについては、燃焼熱測定後の燃焼室の洗浄に用いる水の量を増やすことにより解決することができました。硫黄原子を含む化合物の燃焼熱測定に於ける標準物質とされている Thianthrene の測定を行い、文献値と一致することを確認できました。また、ポリエチレン容器の燃焼熱も測定しました。この時 DMSO の燃焼を行う場合と条件を近づけるため、ポリエチレン容器の中に標準物質である安息香酸のペレットを詰めて燃焼させました。

DMSO は、市販の試薬を分留した物を使用しました。蒸留後の DMSO には、0.04% の水

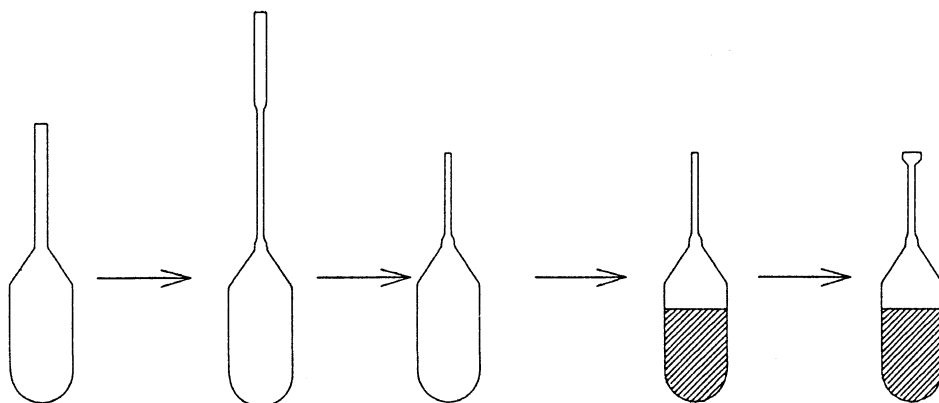


Fig.1 Polyethylene bulb

Table 1 Typical Combustion Calorimetric Result on DMSO.
 ΔT_{corr} : Corrected temperature rise, ΔU_{IBP} : Energy of isothermal bomb process

$m(\text{compd})/\text{g}$	0.488026
$m(\text{polyethylene})/\text{g}$	0.35858
$m(\text{fuse})/\text{mg}$	2.239
$\Delta T_{\text{corr}}/\text{K}$	1.91164
$-\Delta U_{\text{IBP}}/\text{J}$	29465.99
$-\{\Delta_c u^\circ/M(\text{compd})\}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26071.97
$-\Delta_c U^\circ(\text{compd})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2037.133

Table 2 Standard Energies of Combustion and Standard Enthalpies of Formation.

	$-\Delta_c u^\circ/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$-\Delta_f H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Thianthrene (this study)	33463.7 ± 6.1	-----
(IUPAC)	33468 ± 4	-----
Polyethylene(this study)	46413.4 ± 7.4	-----
DMSO(l) (this study)	26073.5 ± 5.8	203.4 ± 1.4
(Douglas) ^a	-----	204.2 ± 0.7

^aJ. Am. Chem. Soc. 1946, 68, 1072

(カール・フィッシャー試薬による滴定) と水素原子の数の比で0.01%の不純物 (¹H-NMR) が存在することが判りました。水については、測定に使用する際に秤量した DMSO の質量から水の質量を差し引くことによって補正を行いました。表 1 にある DMSO の質量は補正済みの質量です。他の不純物については、今回の測定結果には影響を及ぼさない程度の量なので、補正は行いませんでした。

DMSO の燃焼熱の測定結果を表 1 に示します。求まった燃焼熱を用いて、液体状態の標準

生成エンタルピーを算出しました。この値は、Dimethylsulfide の酸化の反応熱から求められた値とよく一致しました (表 2)。このことは、今回の測定方法が、液体試料の燃焼熱測定法として適当であることを示しています。今後も、引き続き、他の液体試料の燃焼熱測定を行う予定です。(増田直美)

参考文献

N. Masuda, Y. Nagano and M. Sakiyama, J. Phys. Chem. (投稿中).