

再びコロネンの燃焼熱

昨年の阪大化学熱学レポートで、1 mg の試料で測定可能なマイクロ燃焼熱量計が完成した事を報告しました。この熱量計は単に試料量が少なくなっただけではなく、平均値の標準偏差 (SDM) の 2 倍で評価される測定精度が過去に作られたどのマイクロ燃焼熱量計よりも向上しています。昨年来、標準的試料の測定でこの事が確認されてきました (表 1)。この分野の長年の課題であった燃焼熱測定の微量試料化は、このマイクロ熱量計の完成で、現在普及している元素分析装置の試料量とほぼ同じになり、一応の目標達成となりました。実際これ以上のマイクロ化は、感量 $0.01 \mu\text{g}$ の超高感度・超高精度の天秤が開発されるのを待たねばなりません。

このマイクロ熱量計の完成によって、燃焼熱測定の対象は飛躍的に広がりました。しかし、一方において微量試料化は克服すべき新しい課題をもたらします。第 1 に当然のこととは言え、試料が小さくなる程、その取扱に神経をすり減らすことになります。試料を白金ボートに乗せて秤量し、燃焼容器に固定するのは、すべて拡大鏡の下での作業になります。目の衰えを感じる年齢にはきつい作業です。衣服から出て空気中を漂う小さい糸屑にも注意が必要です。いずれあらゆる化学実験がこのスケールになるでしょうから、近い将来このような作業は人間の職人芸から、ロボットの手に移ることになると思います。

第 2 の課題は不完全燃焼の克服です。かつて 1 g の試料を燃焼させていた時には、仮に $1 \mu\text{g}$

の不完全燃焼があっても無視できましたが、1 mg の試料ではそうはいきません。92 年の阪大化学熱学レポートで報告された崎山らのマイクロ燃焼熱量計では、燃焼皿にヒーターを装着し電気加熱によって燃焼を助け、完全燃焼を達成する工夫がなされました。今度の新しい熱量計では、測定操作を可能な限り簡単にするため、まず補助ヒーターを使わず自力で完全燃焼させることを試みました。

燃焼容器中央に高さ 3 mm 長さ 9 mm の白金筒が横向けに釣り下げられています。試料ペレット (直径 1.2 mm) を白金線 (直径 $30 \mu\text{m}$) で固定した白金ボート (3 mm $\times$ 5 mm) はその筒中央に導入されます。白金線の両端は筒の両側の電極に固定されます。試料の点火はこの白金線に電流を流すことによってなされます (Fig. 1)。この白金筒は炎が燃焼容器の天井に直接当たるのを防ぎ、測定誤差の原因となる燃焼容器表面の温度分布を小さくする働きがあります。さらに、輻射熱の閉じ込めによって試料の完全燃焼を促進することも期待されました。実際にその効果を確かめるために、あえて不完全燃焼を起しやすい多環芳香族炭化水素の 1 つコロネン (Fig. 2) を試料に選び燃焼熱測定を試みました。

コロネンの燃焼熱が最初に報告されたのは 96 年の本阪大化学熱学レポート誌上で、先に揚げた崎山らの補助ヒーターを使ったマイクロ燃焼熱量計によるものです。これほどの基本的物質でも測定報告がこの 1 報しかありません。試

Table 1. Combustion energies determined by the micro-combustion calorimetry.

Substance	Formula	$-\Delta_c u^0 / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \text{a)}$	
		This work	Literature
Salicylic acid	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	21.870 ± 0.006 (5)	21.882 ± 0.004
Succinic acid	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	12.632 ± 0.003 (5)	12.6385 ± 0.0015
Coronene	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$	37.616 ± 0.012 (3)	37.636 ± 0.020 (7)

a) The uncertainty is the twice of the overall standard deviation of the mean. The number of experiments is in parenthesis.

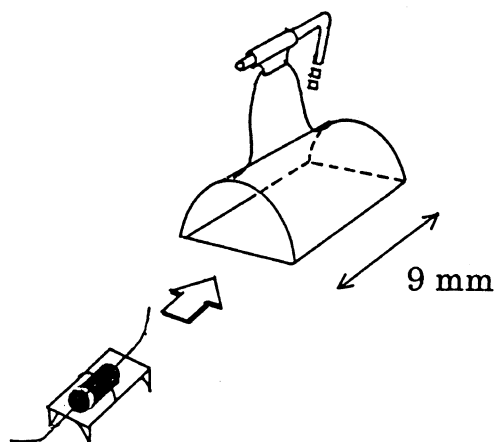


Fig. 1. A sample pellet of 1.2 mm ϕ is fastened on a platinum boat with platinum wire. The boat is inserted into a platinum shed, which is hanged in a micro-bomb. The platinum wire leads ignition current.

行錯誤の末、最終的に3.3mgの試料を燃焼させて、このレポートとほぼ同じ値を得ることができました。3.3mgもの試料が必要でも、なお世界最少です。熱量計の温度測定精度が高いため、3回の測定で十分小さいSDMを得る事ができました。残念ながら、2mg以下では完全燃焼を達成できませんでした。パラフィンを助燃剤として利用する方法も試みましたが、全く役に立ちませんでした。これはコロネンの燃焼が非

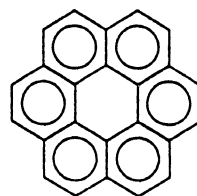


Fig. 2. Molecular structure of coronene.

常に遅く、助燃剤が先に燃え尽きてしまうためと考えられます。実際、清林らの測定で24mgのコロネンの燃焼に10数秒もかかることが分かっています。遅い燃焼では白金筒の輻射シールド効果も小さいと考えられるので、汎用性の点からは補助ヒータの利用がやはり良策であると思われます。

さて、この燃焼熱測定結果と昇華熱の文献値から得られたコロネンの気相における標準生成エンタルピーは $302.0 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、一番新しい理論計算値 $300.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、清林による共鳴エネルギーを考慮したグループパラメータ法の予想値 $299.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ と良く一致します。最近、ナノグラファイトの電氣的、磁氣的性質が注目されています。コロネンの標準生成エンタルピーはその理論計算の妥当性を評価するための基礎材料の1つを提供しています。

(長野八久)

Micro-Combustion Calorimetry of Coronene, Again

Recently, we developed a high-precision micro-combustion calorimeter. A sample pellet of 3.3mg coronene was burned in the calorimeter. The standard energy of combustion of coronene was determined to be $-(37.616 \pm 0.012) \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, which is close to the previous experimental value. The derived standard enthalpy of formation of coronene, $\Delta_f H^\circ(\text{g}) = 302.0 \pm 8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, is very consistent with the recent theoretical prediction.

(by Y. Nagano)