

白金酸の標準生成エンタルピー

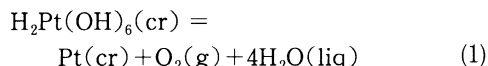
白金は化学では特別の元素です。金属白金は高温であっても常圧の酸素下では全く酸化されないで、酸化反応の反応容器材料としては不可欠の存在です。金属白金は強い酸耐食性を示す一方で、水素を吸蔵し、標準水素電極や水素添加反応の触媒としても重要です。白金原子の電子親和力はハロゲンを除けば、知られている元素の中で金に次いで2番目に大きい値を持ちます。また、白金酸化物も自動車の排気ガスから窒素酸化物を減らすための触媒として広く使われています。白金電極による水の電気分解では、白金酸化物がアノードの表面を覆っていることも知られています。さらに、白金化合物の中には抗癌作用の認められているものもあり、白金の化学は実に興味あるものです。

分子熱力学研究センターでは最近、世界最高精度のマイクロ燃焼熱測定技術を確立し、芳香族炭化水素化合物などの標準生成エンタルピーを高精度で決定する研究を行なってきました。燃焼熱測定は、室温付近における物質の標準生成エンタルピーを決めるための最も優れた方法です。今回、この方法を無機化合物にも拡張する第1歩として、白金酸（ヘキサヒドロキノ白金酸、 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ）の標準生成エンタルピーの決定に応用しました。

上に述べたような白金化学の重要性にも関わらず、白金酸化物、白金水酸化物の熱力学量は未だほとんど知られていないと言って良いでしょう。実際、NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties" (1982)には幾つかの酸化物、水酸化物の標準生成エンタルピーが与えられていますが、信頼性については疑問の多いものばかりです。たとえば、結晶の標準生成エンタルピーとして Pt_3O_4 と $\text{Pt}(\text{OH})_2$ の値が収録されていますが、前者はその物質の存在そのものが疑わしいし、後者はおそらく19世紀に決められたと思われるのですが、もはやNISTでも出典をたどれないという状況です。今回決められた白金酸の標準生成エンタルピーは、白金酸化物、水酸化物の中で最初の信頼に値する

熱力学データとなります。

測定原理は次のとおりです。マイクロ燃焼熱量計では、 $0.1\mu\text{g}$ まで精密に秤量された標準安息香酸約5 mgを燃焼容器内で燃焼させます。安息香酸の標準燃焼エネルギーは 26.414 kJ g^{-1} と決まっています。熱量計はこの標準安息香酸の燃焼エネルギーで較正されています。このとき、数mgの白金酸を燃焼皿に同居させておくと、白金酸は安息香酸の燃焼熱を一部奪って、反応(1)をおこします。



燃焼容器内は予め飽和水蒸気圧にされているので、生成した水はすべて液体になります。白金酸が精密に秤量されて、反応(1)が完全に進行すれば、見かけの燃焼エネルギーの減少から298.15 Kにおける反応(1)の反応熱を精度良く決定できることになります。これまでの燃焼熱測定の経験から、40気圧の加圧酸素下では燃焼試料の直上約1~2 mmの位置が最も温度が上がるのが分かっています。そこで、Fig. 1に示すような燃焼皿を製作し、今回の測定に使用しました。燃料の安息香酸に点火すると、その真上にある白金酸は加熱され反応(1)が完全に進みます。反応領域の温度は白金の融点にまで達していることが、後で確認できます。この実験の最も良いところは、燃焼容器内では短時間局所的に高温になりますが、結局始状態も終状態も25℃付近であるので、ほとんど補正無しに298.15 Kにおける等温反応として、反応(1)の反応熱を決定できることです。

この様にして、298.15 K, 100 kPaにおける理想反応(1)の反応エンタルピーは $(144.6 \pm 3.6)\text{ kJ mol}^{-1}$ と決められました。また、試料 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(\text{cr})$ は $(-1287.9 \pm 3.6)\text{ kJ mol}^{-1}$ と求まりました。原理的には、試料を耐食性のある密封容器に入れて白金酸の分解温度(1気圧の酸素下で875 K)まで昇温できる熱量計があれば(例えば高

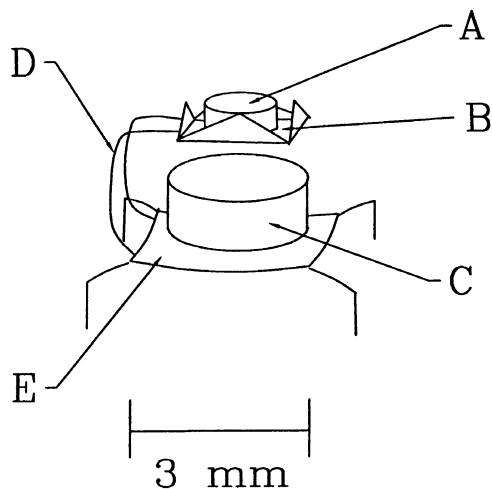


Fig. 1. Sample arrangement on platinum boat in the combustion calorimetry. A, a pellet of platinic acid (1.6 mm in diameter); B, a platinum plate (0.01 mm in thickness); C, a pellet of benzoic acid (2.0 mm in diameter); D, a platinum support wire; E, a platinum boat ($3 \times 3 \text{ mm}^2$).

温カルベ熱量計), 同じ結果を得ることができるはずですが, 今回の測定は分解生成物の金属白金を一旦融解させるところまで温度を上げているので, より完全であると言えます. DSCでも酸素気流下で同様の測定が可能です, Fig. 2に示すように吸熱が広い温度範囲に亘っているのでベースラインが不確かになるためと, 密封容器を使用しない限り放出された気体(酸素と水)の温度が曖昧であるため, 反応(1)の反応熱を正確に決められません. ちなみに, DSCの結果から放出された気体の温度が室温

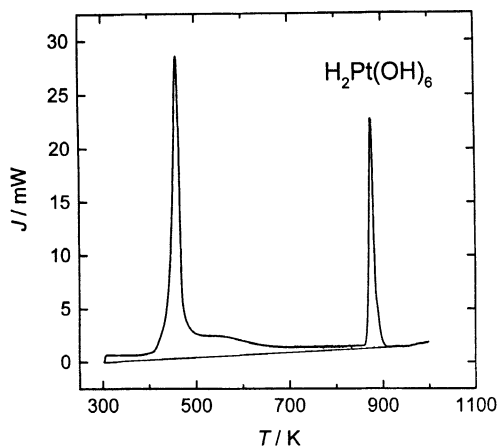


Fig. 2. DSC thermogram of $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ at the heating rate of 10 K min^{-1} under oxygen gas flow. Sample of 7.06 mg was loaded in an unsealed platinum pan. The straight line was drawn for peak area calculation. The first and second endothermic peaks correspond to the release of water. The last peak at 875 K is due to the release of oxygen.

であると仮定して得られた反応(1)の反応エンタルピーは 161 kJ mol^{-1} となりました. この値は今回の燃焼熱測定から決めた値に良く一致していると言って良いでしょう. (長野八久)

発表

長野八久, 熱測定討論会(仙台), 1C1140 (2001).

Y. Nagano, *J. Chem. Thermodyn.* (印刷中).

Standard Enthalpy of Formation of Platinic Acid

Platinic acid, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ hydrogen hexahydroxyplatinate (IV), was burned with benzoic acid to be thermally decomposed to metallic platinum, liquid water and oxygen gas in micro-combustion calorimeter. Standard enthalpy of formation of platinic acid in the crystalline state was determined to be $(-1287.9 \pm 3.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ at $T = 298.15 \text{ K}$ from the loss of combustion energy.

(by Y. Nagano)