

管状温度勾配炉の試作と分離分析への応用

江 見 浩 一 ・ 重 富 康 正

緒 言

最近純物質に関係した問題がクローズアップされ、種々の製造精製法が検討されているが、特に昇華による方法は半導体の製造^{1)~5)}にも利用されており、注目されている方法の1つである。

著者等はこの点に着目し、昇華による物質の精製法を検討してみた。

昇華による分離精製は古くから行なわれ、多数の報告^{6)~10)}があるが、そのうち柴田、吉村等はサブリマトグラフと称する管状温度勾配炉を試作し¹¹⁾¹²⁾、それを用いて *r*-BHC、ポリフェノール、バニリン酸等種々の有機物や、塩化第2水銀、臭化第2水銀、ヨウ化第2水銀等の無機物の分離¹³⁾¹⁴⁾を行なっている。

著者等も温度勾配炉について検討を行ない種々の型のものを試作したが磁製管の上側にニクロム線を巻き、内部に冷却用線パイプを通して、加熱冷却平衡を保たせることによって、温度勾配を一定に保てるよう工夫した管状電気炉が性能的に最も良く、また簡単にはガラス二重管内部にニクロム線を上部に密に下部になるにしたがって粗になるように巻いたものも有効であることがわかった。これら試作した電気炉を用いて、市販トリクロルフェノール類を昇華させた場合、2-4-6-トリクロルフェノール類は、45.9~43.9°C、40.9~39.7°C、22.5~20°C に3つの昇華帯があらわれ、種々の不純物が混入が予想される。また、これらの各フラクションの重量比は高温部 45.9~43.9°C で 71.6%、中温部 40.9~39.7°C で 26.6%、低温部 22.5~20°C で 1.6% となるが、2-4-6-トリクロルフェノールを通常の高圧昇華法で昇華精製させたものをこの管状温度勾配炉中でさらに昇華させた場合では、高温部で 89.3%、中温部で 9.1%、低温部で 1.5% となり、高温部のフラクションの割合が増加していることがわかった。またテトラクロルフェノールでは 118.1~84.8°C と 55~46°C との2ヶ所に、またペンタクロルフェノールでは 125~87.8°C の1ヶ所に昇華帯があらわれ、テトラクロルフェノール中には不純物が混入が予想されるが、ペンタクロルフェノールでは不純物が検出されなかった。また、染料中間体のナフトキノンを排気圧 5mmHg で昇華させた場合では 60~85°C に昇華帯があらわれるが、これ以上排気圧をあげるか、また気化部の温度を 120°C 以上にした場合では α ナフトキノンは分解して昇華しなかった。またナフトキノン中に混入すると考えられるパラキノン、アンストラキノン、およびナフトタリン等からナフトキノンは定量的に分離した。次に市販のクリセンやアンストラセン等の芳香族炭化水素を管状温度勾配炉中で昇華させた場合では、それぞれが3つのフラクションに分かれ、種々の不純物が混入していた。例えばクリセンでは 150~165°C、120~130°C、95~105°C のフラクションに分かれ、その融点は、それぞれ 150~165°C の高温部では 251°C、120~130°C の中温部では、251~225°C、120~130°C の低温部では 208~239°C となり、高温部のものがクリセンの融点の文献値と大体一致した。またアンストラセンは 145~150°C、90~120°C、60~

80°C のフラクションに分かれ、その融点はそれぞれ 145~150°C の高温部フラクションでは 210~214°C, 90~120°C の中温部フラクションでは 204~210°C, 60~80°C の低温部フラクションでは 155~172°C となり、210~214°C のフラクションがアンスラセンの融点の文献値と大体一致した。これらの物質の吸収スペクトル測定から通常の減圧精製に比し管状温度勾配炉中で昇華すれば非常に純粋な物質が得られることがわかった。次に金属の昇華分離定量分析を試みる目的で有機金属錯体の昇華を行なってみた。沈殿試薬としての 8-オキシキノリンは金属イオンと反応を定量的に沈殿し重量分析に応用できることはすでに知られている。またオキシキノリン錯体、アセチルアセトン錯体、フルオロアセチルアセトン錯体はいずれも昇華し、アセチルアセトン、フルオロアセチルアセトン錯体はガスクロマトグラフに応用できることはすでに報告されている。著者等は種々のアセチルアセトン錯体を昇華管に封入し昇華させた場合アセチルアセトン銅錯体では 144~116°C, クロム錯体では 154.2~120°C, アルミニウム錯体では 95~134°C のそれぞれ特有の箇所昇華体が形成されるので水溶液中の金属イオンの分離が可能ではないかと思われる。その他無機物として、塩化第 1 水銀、臭化第 1 水銀、等を昇華させた場合につき報告する。

2. 実験装置

2.1 管状温度勾配炉

管状温度勾配炉は、図 1 に示すように内径 5cm, 長さ 1m の磁製管の表面に上部から 1.2KW,

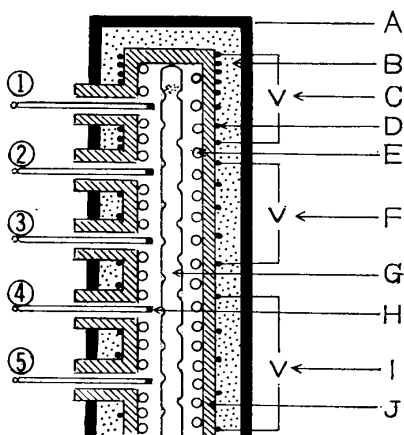


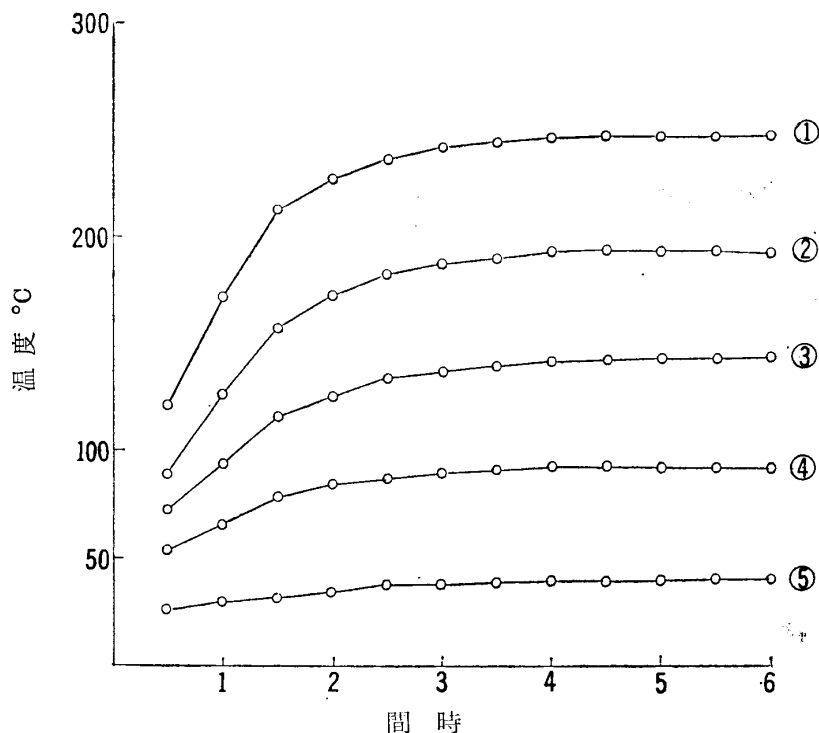
図 1 管状温度勾配炉

- A ; アスベスト布
- B ; 耐熱セメントブロック
- C, F, I ; スライダック
- D ; ニクロム線
- E ; 銅冷却管
- G ; 昇華管
- H ; 温度計
- J ; 磁性管

1KW, 600W の 3本のニクロム線を巻き、それぞれにスライダックを接続し、さらに磁製管内部には、内径 5mm の冷却用銅製ら線パイプを通した。またニクロム線の上側は耐熱セメントでおおい、その上をアスベスト布で包んだ。炉には 15cm 間隔で炉心に通じる穴をあけ、温度が直接読みとれるよう工夫した。加熱はスライダックを通し適当な温度となるように電圧を加え、内部にら線状に巻いた銅パイプに一定流速で下方から上方に空気または液体を流し加熱冷却平衡を保たせることによるか、あるいはら線パイプ内にスクワラン、DOP, TCP 等の高沸点の液体を充填し、そのまま放置し、

適当な温度勾配が長時間保てるようにした。炉内のニクロム線に接続したスライダックの電圧を上部から、30V, 20V, 10V に通電し、銅ら線パイプに一定流速で空気を通過させたときの各温度計挿入部の温度と時間の関係を図 2 に示した。例えば一番下部の温度計挿入部では、通電後 1 時間では 29°C, 2 時間後には 35°C, 3 時間後には、38°C であるが、

4 時間以後には 40°C となり、それ以後の温度変化はほとんどなかった。同様に下部から 2 番目、3 番目、4 番目、5 番目の温度計挿入部でも 4 時間までは温度変化が観察されたが、4 時間以後



1.2KW スライダックを 30V, 1KW スライダックを 20V, 60W スライダックを 10V としたとき

図2 管状炉中の温度

はそれぞれ 93°C, 141°C, 193°C, 247°C を示し, 一定の温度勾配が保てることを示している。

また 1KW のニクロム線 1 本を磁製管に上部を密に下部になるにしたがって粗になるように巻き, スライダックで 45V に通電したときも 4 時間までは温度変化が認められるが 4 時間以後は, それぞれ挿入温度計は上部より 160°C, 139°C, 96°C, を示し, 温度変化はなくなる。このことから 1 本のニクロム線でも一定の温度勾配が保てることがわかった。電圧をいろいろ変えた

場合の温度変化をあらかじめ測定し, 加電圧と温度勾配の間係を求めておき, 分離しようとする物質に対して適当な温度勾配を与える加電圧を選んだ。

2.2 昇華管

図3に示すように, 内径 6mm~8mm の並質ガラス管の一端を封じたものを普通はそのまま使用したが, 場合によっては, ガラス管内部に適当な大きさのガラス球, または小石をつめたり, またバーナーでガラス管を部分的に強熱してくびれをつくり, 昇華した気体が壁面に衝突し凝結を容易におこすように工夫したものをを用いた。また, よく洗浄したガラス管の上部にグラスウールをつめ, 通常の減圧精製によって精製した固体試料をアルミ箔に包み, ガラス管上部に封入した。さらに昇華管は真空デシケーターを通し, 真空ポンプに連結し, 排気して内部の圧力が適当になったとき真空ポンプを止めガラス管内の圧力がなるべく一定に保てるように真空デシケーターを連結したまま一定時間放置した。

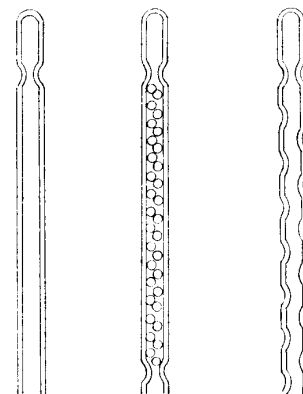


図3 昇華管

3. 試料および試薬

試薬は市販そのまま, あるいは目的により市販の一般を通常の精製法で精製したものを使用した。回収率の測定および, 混合試料の作成は通常の方法で昇華させたものをさらに昇華管につ

め温度勾配炉中で昇華精製し、相当する温度範囲のものを切りとり、取り出した試料を用いて実験を行なった。

4.1 クロルフェノールの分離

4.1.2 トリクロルフェノールの精製

市販の2-4-6-トリクロルフェノール、通常の減圧昇華法で精製したトリクロルフェノール20mgを、島津直示天秤で正確に秤りとり、アルミ箔につつま、昇華管中に封入し、真空ポンプで0.1mmHgに排気し1~1.5°C/cmの温度勾配をもった管状炉中に挿入し、2時間放置した時の

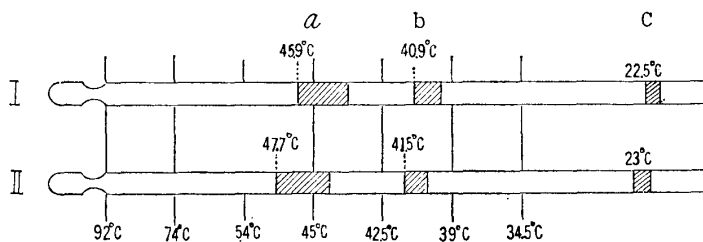


図4 2, 4, 6, トリクロルフェノールの昇華
Iは市販のものをそのまま使用したもの
IIは通常の減圧昇華法で精製したもの

結果を図4に示した。

図から明らかなように市販のトリクロルフェノールをそのまま封入昇華させた時の昇華帯は2時間後には45.9~43.9°C, 40.9~39.7°C, 22.5~20°Cの3ヶ所に形成され、それぞれの重量構成比は高温部では71.6%, 中温部では26.6%, 低

温部では1.6%となった。また通常の減圧精製法により精製した試料も同様な温度域に3つの昇華帯を生じたが、それぞれの重量構成比は高温部89.3%, 中温部9.1%, 低温部1.5%となり、未精製試料に比較し高温部46~44°Cの昇華帯の量が増加し、反対に41.5~40°Cの昇華帯の量は減少した。これらの結果から市販のトリクロルフェノールは可成りな不純物を含み、通常の減圧精製法では精製が困難なようである。これらの各昇華帯の形成物質については紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、および融点測定により定性を行なっている。

4.1.2 2-3-4-6-テトラクロルフェノールとペンタクロルフェノールの精製

トリクロルフェノールと同様の条件で昇華させた時の結果を図5に示した。

図から明らかなように2-3-4-6-テトラクロルフェノールは118~84.8°C, 55~46°Cの2ヶ所に昇華帯を生じた。これはテトラクロルフェノールに不純物が含まれているからではないかと思われる。ミノメノールフェノールは125~87.8°Cの1ヶ所に昇華帯が形成された。これらの結果からトリクロルフェノール、テトラクロルフェノール、ペンタクロルフェノールの相互分離が可能ではないかと思われる。

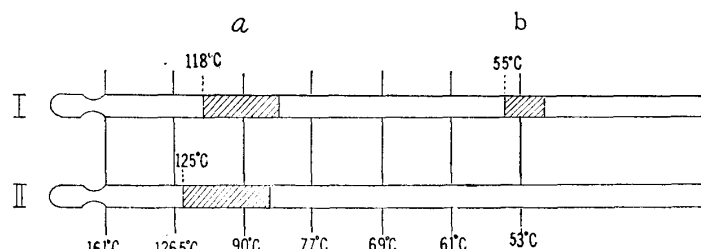


図5 2, 3, 4, 6, テトラクロルフェノールとペンタクロルフェノールの昇華
I 市販の2, 3, 4, 6, テトラクロルフェノール
II 市販のペンタクロルフェノール

4.2 ナフタリンと 1-4-ナフトキノンの分離

4.2.1 昇華帯の形成と時間の関係

ナフタリン、1-4-ナフトキノンをそれぞれ 10mg を鳥津直示天秤で正確に秤りとり、アルミ箔に包み、それぞれ別の昇華管中に封入し、真空ポンプで 2mmHg に排気し、1~3°C/cm の温度勾配をもった管状炉中に挿入した。

上部温度が 50°C のときは、ナフタリンのみ昇華し、1-4-ナフトキノンは昇華しなかった。また上部の温度を 100°C としたときは、ナフタリン、1-4-ナフトキノンともに昇華し、ナフタリンは 50°C で昇華させた時と同じ温度域に昇華帯を形成した。また 1-4-ナフトキノンは 2 時間までは昇華帯は移動したが、それ以後はほとんど移動せず 60~85°C に昇華帯が生じた。上部温度が 150°C のときはナフタリンは昇華するが、1-4-ナフトキノンは分解して昇華しなかった。これらの結果気化部の温度には無関係に、各試料は特有な一定の温度の範囲に昇華帯が形成することから、昇華帯の温度域を測定することにより物質の定性が可能ではないかと思われる。

4.2.2 排気圧と昇華帯

物質を早く昇華させるためには、減圧で昇華させるのが良いことはすでに知られている。ステファンの法則によると物質の昇華揮発速度は、気圧ならびにその物質の蒸気圧に関係し、早く昇華させるためには、蒸気圧よりわずかに高い気圧で放置しておくことが望ましいことが示されている。

そこで 2 物質について排気圧と昇華帯の形成について検討することを目的に、各試料 10mg を正確に秤かりとりアルミ箔に包み、昇華管に封入し、真空ポンプで適当な排気圧となるまで排気し、炉中に挿入して 2 時間後における昇華帯の位置を調べた。

この結果ナフタリンでは、排気圧 50mmHg では 30~45°C に、1mmHg で 30~40°C に昇華するが、排気圧 10⁻¹mmHg では昇華帯の形成はみられなかった。これはナフタリンの蒸気圧よりも低い排気圧のためと思われる。また 1-4-ナフトキノンは、排気圧 5mmHg では 60~85°C に昇華帯を生じるが、これより高い排気圧では分解が起こるため昇華帯は形成されなかった。いずれにしても排気圧が低い程昇華は容易に起こり、低い温度に凝結し、昇華帯の温度幅が狭まる傾向にあった。

4.2.3 一定真空度での昇華温度

アスベストパッキン付の直径 10cm の鉄製耐熱真空容器に各試料 50mg を秤量ビンに秤かりとったものを入れ、一定排気圧 5mmHg として、これを油浴に浸し、油浴の温度を 20 分間に 10°C の割合で上昇させたときの温度と昇華による試料の減圧関係を図 6 に示した。

図から明らかなようにナフタリンでは、30°C から昇華し、60°C で大休 100%昇華する。また 1-4-ナフトキノンは 70°C 付近から昇華し、140°C で昇華が完了した。この曲線のきり立った部分の温度は温度勾配炉中で昇華したときの温度域に相当し、ほぼ同じ値が得られた。

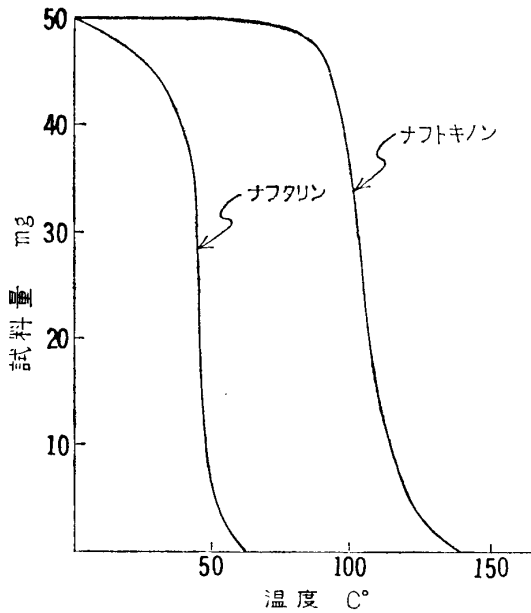
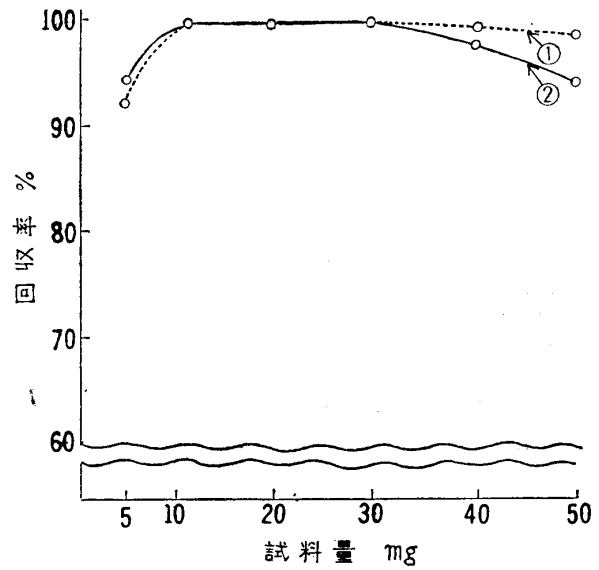


図6 一定真空度での昇華

図7 α -ナフトキノンの回収率
①- α ナフトキノンの回収率、②-ナフタリン

4.2.4 試料の昇華と回収

それぞれ適当量の試料を秤量し、これを昇華管上部に封入し、排気圧2mmHgで2時間昇華させた後、昇華部分を切りとり、これを島津直示天秤で秤量したときの回収率を図7と表1に示した。

図から明らかなように、ナフタリン5mgからは4.5mg回収され、その回収率は90%で、10mg、20mg、30mgからの回収率はほぼ100%である。また50mgからは47mg回収され94%の回収率が得られた。この結果ナフタリン、1,4-ナフトキノンのいずれも10~30mg添加試料に対しては、ほぼ100%の回収率が得られたが、試料添加量が10mg以下では天秤の感度の関係で回収量がばらついた。また、30mg以上では未昇華のものが残るため回収率は下がった。

ナフタリン、1,4-ナフトキノンの混合試料からのナフタリン、あるいは1,4-ナフトキノンの回収率を表2、表3に示した。表2の結果から明らかなようにナフタリン10mgに対して1,4-ナフト

表1 試料の回収率

	試料秤取量 (mg)	回収量 (mg)	回収率 (%)
ナフタリン	5	4.5	90
	10	9.9	99
	20	19.9	99.5
	30	30	100
	50	47.6	94
α -ナフトキノンの回収率	5	4.6	92
	10	10	100
	20	20	100
	30	30	100
	50	48.4	96.8

表2 ナフタリンの回収

	秤取量 (mg)	回収量 (mg)	回収率 (%)
α -ナフトキノンの回収率	5.0	10.0	100
	10.0	10.0	100
	30.0	9.8	98

表3 α -ナフトキノンの回収

	秤取量 (mg)	回収量 (mg)	回収率 (%)
ナフタリン	5.0	9.9	99
	10.0	10.0	100
	30.0	10.0	100

キノンがそれぞれ 5mg, 10mg, 30mg 混合してもほとんど 100% の回収率が得られ, 1,4-ナフトキノン中のナフタリンの分離定量が可能であることがわかった. また表 2 から明らかなように 1,4-ナフトキノンにナフタリンが混合していても回収率はほぼ 100% となった. しかし混合比がいちじるしく違う場合の微量成分の分離は困難であった.

4.3 アンスラセン, クリセンの分離

市販のアンスラセン, クリセンを通常の減圧昇華法で精製したもの 20mg を各々, 島津直示天秤で正確に秤量し, アルミ箔に包み, それぞれの昇華管中に封入し, 一定排気圧 1mmHg で 1~3°C/cm の温度勾配をもった管状炉中に挿入し, 2時間放置し, 昇華させた結果を図 8 に示した.

クリセリンでは 150~165°C, 120~130°C, 95~105°C の 3つのフラクションに分離し, これら各フラクションの回収量は高温部では 17.3mg, 中温部では 1.1mg, 低温部では 0.7mg となり, それ

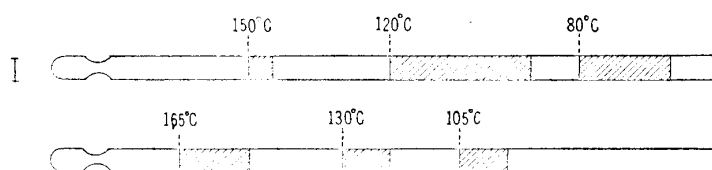


図 8 アンスラセンとクリセンの昇華

- I アンスラセン
- II クリセン

ぞれ 86%, 5.5%, 3.5% の回収率が得られた. なお各フラクションの融点は, 高温部フラクションでは 251~225°C, 中温部フラクションでは 208~239°C となり, 高温部のフラクションがクリセンの融点文献値とほぼ一致した. このことから 251~255°C のものが純粋なクリセンではないかと思われる. また同様にアンスラセン 20mg を温度勾配炉中で昇華させた場合 145~150°C, 90~120°C, 60~80°C の 3つのフラクションに分かれ, 各フラクションの回収量は 14.4mg, 2.8mg, 2.0mg となり, それぞれ 72%, 14%, 10% の回収率が得られた. 各フラクションの融点は高温部で 210°C~214°C, 中温部で 204°C~210°C, 低温部で 155°C~172°C となり, 高温部のフラクションがアンスラセンの融点に大体一致していることがわかった. このことからこのフ

ラクション部分がアンスラセンではないかと思われる.

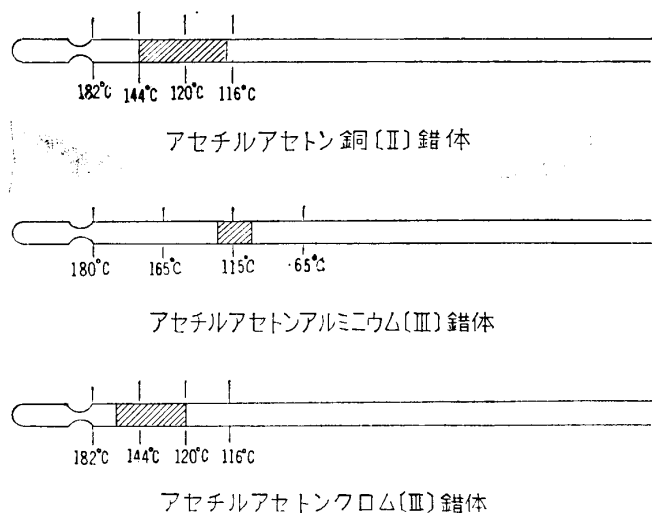


図 9 アセチルアセトン錯体の昇華

4.4 アセチルアセトン金属錯体の昇華

市販のアセチルアセトン銅錯体, クロム錯体, アルミニウム錯体をそれぞれ, 島津直示天秤で正確に 20mg 秤かりとり, アルミ箔につつまみ, それぞれを昇華管中に封入し, 真空ポンプで排気圧 1mmHg に排気し, 管状炉中に挿入し, 2時間放置した結果を図 9 に示した.

図から明らかなように銅錯体では $144\sim 116^{\circ}\text{C}$ 、クロム錯体では $154.2\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、アルミニウム錯体では $134\sim 95^{\circ}\text{C}$ のそれぞれ特有の箇所に昇華帯が形成された。また、昇華帯の形成に対する昇華圧の影響は排気圧が低い程低い温度域に昇華し、昇華帯の幅は狭まる傾向にあった。このことから考えて、水溶液中の種々の金属イオンの相互分離が可能ではないかと思われる。

4.5 塩化第1水銀と臭化第1水銀の昇華

市販の塩化第1水銀、臭化第1水銀をそれぞれ島津直示秤で正確に 10mg 秤りとり、アルミ箔に包み、それぞれを昇華管中に封入し、真空ポンプで排気圧 10mmHg に排気し、管状炉中に挿入し、5時間放置した時の結果を図10に示した。

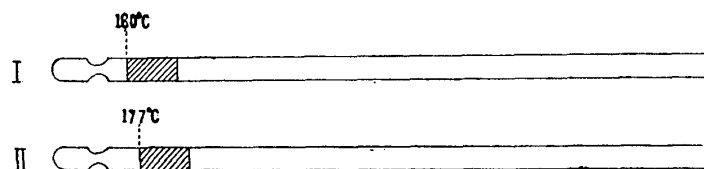


図10 塩化第1水銀と臭化第1水銀の分離

- I 塩化第1水銀
- II 臭化第1水銀

図から明らかなように、塩化第1水銀では $165\sim 180^{\circ}\text{C}$ に臭化第1水銀では $162\sim 177^{\circ}\text{C}$ にそれぞれ特有の箇所に昇華帯が形成された。排気圧の影響は排気圧が低い程昇華帯の巾は狭まり、凝結点は低くなる傾向にあった。また昇華

速度は極めておそく、 10mg の試料を全部昇華するには約5時間を要した。

5. 総 括

ニクロム線を巻いた磁製管内部に冷却用線管を通し、ニクロム線で加熱しながら、線管に、下部より上方に一定流速で空気を流すことによって、定温管状温度勾配炉が得られた。この炉中でナフタリン、ナフトキノン、2-4-6-トリクロルフェノール、2-3-4-6-テトラクロルフェノール、ペンタクロルフェノール、アンスラセン、クリセン、アセチルアセトン錯体、等を昇華させた場合、定量的に特有の温度域に昇華し、混入不純物からの分離が可能ではないかと思われる。特に通常の減圧精製に比し、1回の昇華で極めて純粋なものが得られる点で非常に特徴があった。

本装置はガスクロマトグラフィ等に比較し、安価で作成され、定量分析にも応用出来る点、また純物質の大きな単結晶が容易に得られる点で種々の用途が期待される。

最後に、実験に協力された足立英俊、仁熊智都子、木松一郎、山本修三、吉積邦男ならびに耐熱セメントアスベスト布等の電気炉材を供提していただいた朝日石綿株式会社水島工場鈴木正之氏に対し謹んで謝意と敬意を表します。

(昭和42年9月日本分析化学会第16年会、昭和42年10月 日本化学会中国四国大会において一部講演)

文 献

- 1) R. A. Laudise and A. A. Ballman: *J. Phys. Chem.* **64**, 688, (1960)
- 2) Y. Mita: *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 784, (1962); **16**, 1484, (1961)
- 3) R. Frerichs: *Phys. Rev.*, **72**, 594 (1947)
- 4) 日本物理学会編: **単結晶合成法**, 朝倉書店, (1966) P.137, P.138, P.139
- 5) A. Addamiano and M. Aven; *J Appl. Phys.*, **31**, 36 (1960)
- 6) A. A. Morton: *Anal. Chem.*, **11**, 460 (1939)
- 7) O. A. Nelson: *ibid.*, **13**, 153 (1942)
- 8) N. L. Smith: *Anal. Chem.*, **20**, 1252 (1948)
- 9) S. Kaufmann: *ibid.*, **32**, (1960)
- 10) E. M. Abrahamson: *Anal. Chem.*, **32**, 192 (1960)
- 11) 柴田栄一, 齊藤真一: **日本化学雑誌**, **80**, 604, 606, 607 (1959)
- 12) 吉村 清: **分析化学**, **11**, 397, 488, 678, (1962)
- 13) 吉村 清: **分析化学**, **11**, 685, (1962)
- 14) 吉村 清: **分析化学**, **11**, 399, (1958)

**Application of gradient-temperature tube-furnace for quantitative Separation
Analysis. (Sublimato graphic separation of organic compound 1)**

Koichi EMI, Yasumasa SHIGETOMI,

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama College of Science)

Sublimation in gradient-temperature tube-furnace offers a new possibility for separating analogous compounds which the standard sublimation method failed to separate.

The behaviors of 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, naphthalene, 1,4-naphthoquinone, anthracene, chrysene, copper acetylacetonate, chromium acetylacetonate complex, aluminum acetylacetonate complex, mercurous chloride and mercurous bromide, when sublimed in it, have been investigated.

1) Chemical pure 2,4,6-trichlorophenol was sublimed into three parts, 2,3,4,6-tetrachlorophenol was sublimed into two parts but pentachlorophenol was sublimed into only one part.

2) Naphthalene was sublimed over at about 45°C in high vacuum and 1,4-naphthoquinone was sublimed at about 70°C Naphthalene was completely separated from 1,4-naphthoquinone.

3) Chemical pure anthracene was sublimed into three parts and also chrysene was sublimed into three parts.

4) Copper acetylacetonate was sublimed at about 130°C chromium acetylacetonate was sublimed at about 140°C and aluminum acetylacetonate was sublimed at about 115°C.

5) Mercurous chloride was sublimed at about 170°C. Mercurous bromide was sublimed at about 170°C.

●
