いうことになる。

今各物質についてそれぞれの蒸気圧式*より P_h, P_c の値を出し、また P_h/P_c の値を出すと Table I~VI に示すとおりである。

これから γ の値は各物質それぞれほぼ一定となることが見られる。今その平均値をとれば Table VII のとおりである。

Table VII $\gamma (=P_h/P_c)$ の平均値

HgCl ₂	HgBr ₂	HgI ₂	SnI ₄	As ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1.50	1.40	1.72	1.46	1.79	1.99

Table VII に示されたように、それぞれの物質がガラス壁面上に結晶として生成する場合には、それぞれその部分の蒸気圧は飽和蒸気圧の 1.4~2.0 倍の大きさに達することが必要であることがわかった。また γ の値が各物質について特有の値を示すことが明らかになった。この値は次報告における実験結果にもよく一致する。

文 献

- 1) M. Behrens, A. Fischer : *Naturwiss.*, **41**, 13 (1954).

* HgCl₂, HgBr₂, HgI₂, As₂O₃, P₂O₅ : 文献 8), SnI₄ : 文献 9)

- 2) J. F. Thomas, E. N. Sanborn, M. Mukai : *Anal. Chem.*, **30**, 1954 (1958).
- 3) W. H. Melhuish : *Nature*, **184**, 1933 (1959).
- 4) 柴田栄一, 齊藤真一 : 日化, **80**, 604 (1959).
- 5) 柴田栄一 : 真空化学, **8**, 8 (1960).
- 6) M. Knudsen : *Ann. de Phys.*, **50**, 472 (1916).
- 7) R. W. Wood : *Phil. Mag.*, **32**, 364 (1916).
- 8) D. R. Stull : *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947).
- 9) 関 集三 : 日化, **62**, 789 (1941).

☆

Studies on vacuum condensing point (V. C. P.) in sublimatography (1). (Sublimatographic separation of mixed system. I.) Kiyoshi YOSHIMURA (Sophia University)

V. C. P. in sublimatography was studied to establish the sublimatographic separation of mixed systems. When sublimed vapor condensed and crystallized on the wall of a glass tube with temperature gradient, a certain critical point of condensation had been obtained. The ratio $\gamma = P_h/P_c$, where P_h was the pressure of vapor phase and P_c was the saturated vapor pressure at the critical point temperature had a significance and showed a characteristic value for each substance.

The mean values of γ for mercuric chloride, mercuric bromide, mercuric iodide, stannic iodide, arsenic trioxide and phosphorus pentoxide were 1.50, 1.40, 1.72, 1.42, 1.79 and 1.99, respectively. (Received Nov. 21, 1961)

サブリマトグラフィーの V. C. P. について (2)*

吉 村 清**

サブリマトグラフィーにおける物質の凝縮位置を明らかにするため、前報につづいて昇華および凝縮について基礎的な実験を行ない、それにもとづいて考察を行なった。温度コウ配を有するガラス管壁へ昇華蒸気が凝縮する場合、管内を流れる蒸気の流量 F と凝縮限界点 (V. C. P.) における蒸気の圧力 (γP_s) との間に実験的に $(\gamma P_s)^n = k'F$ の関係が得られ、この関係から試料の加熱温度 t_h と V. C. P. が物質それぞれに一定の関係にあることがわかった。すなわち、一定条件のもとで温度コウ配を有する管内に昇華した蒸気分子を凝縮せれば、物質によってそれぞれ一定の位置に凝縮帯が現われる。このことから混合物の分離性の判定指針として、それらの関係を用いることがわかった。

1 緒 言

第1報¹⁾において述べたように、たえず真空中に引きながら、一定温度 t_h で物質を加熱し、昇華した蒸気分子

* サブリマトグラフィーによる混合系の分離(第2報)

** 上智大学：東京都千代田区紀尾井町

を温度コウ配を有する管壁に凝縮せしめる場合、凝縮限界温度 V. C. P. はそれぞれの物質によって一定の値をとることが多い。

実験上認められるこのような現象を考察するには、第一に昇華して蒸気分子になるまで、第二に蒸気分子が昇華点より凝縮点に移動する間、第三に蒸気分子が凝縮し

てガラス壁上に結晶する部分の三つの過程に分けて取扱うことができる。

物質を一定条件で一定温度に加熱したとき昇華速度は Langmuir の式

$$W = \alpha P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

W : 単位時間の昇華量

P : その温度における飽和蒸気圧

M : 分子量 α : 凝縮係数

で示される。すなわち、昇華は一定の速度で進行するものと考えられる。

昇華した蒸気分子は、それを温度コウ配を有する管内に導くと高温側より低温側に移動し、ある条件の部位に至って凝縮をはじめる。加熱部位における昇華速度と凝縮部位における凝縮速度とがつり合えば、この二部位間で蒸気分子の流れは定常状態となり、それがあつた時間の間は継続するものと考えられる。すなわち、この状態のもとでは単位時間に一定量の蒸気分子の移動が行なわれつづけると考えることができる。凝縮部位での結晶生成という現象はその部位における温度と蒸気分子の密度との間にある一定の関係があり、その条件が満たされるとはじめて蒸気分子が凝縮し、結晶の析出がはじまり、進行するものと考えられる。このような管内での蒸気の流れは管が温度のコウ配を有するため、管全部について考察すると複雑となるから、簡単のためここでは上述の昇華と凝縮の二部位の区間のみを取扱うこととする。

昇華と凝縮が定常状態を保って進行する場合には、両部位間では管壁への蒸気分子の出入がないと考えられるから、各部位間における蒸気分子の密度は蒸気の流量、すなわち、昇華速度によって決まるであろう。この状況のもとに結晶の生成をみるのであるから、管内の流量と凝縮限界温度 V. C. P. における蒸気分子の密度との間にはなんらかの関係が成立するものと予想される。以上の関係が成立つものとするれば、また、これから t_h と V. C. P. との間になんらかの関係があるものと考えられ、これによって混合物の分離性の指針が得られるのではないかと予想される。

以上より予想される事がら確かめる目的をもって、次のような噴出法、直接法による実験を行なった。

1.1 噴出法による実験

流量を一定にし、それに対応する V. C. P. を測定するために小孔を有する噴出管を用い、孔より定常的に蒸気流を噴出せしめる方法を探った。そしてこの時に示す

V. C. P. を測定し、流量と V. C. P. の関係を明らかにした。

1.2 直接法による実験

直接法は実際の混合試料の分離を行なう場合と同様の条件のもとで行なった実験であつて、これから得られた流量と V. C. P. の関係が噴出法より得られたものと同様に成立つかどうかを調べて見た。すなわち、この方法においては単位時間に昇華して管内に凝縮した量を直接にひょう量して、それを単位時間の昇華量すなわち管内の流量とし、これと同時に V. C. P. を測定し、これから流量と V. C. P. の関係を検討した。

なお、試料は噴出法には第 1 報りに用いた試料から 4 種を選び、直接法にはアントラセン、アントラキノンを用いた。

2 試料および装置

2.1 試 料

塩化第二水銀、臭化第二水銀、ヨウ化第二水銀、三酸化ヒ素は第 1 報りにおけると同様の処理によって精製したものを用いた。

アントラセン、アントラキノンとも市販特級試薬を真空昇華により精製したものを用いた。

2.2 装 置

2.2.1 噴出法による実験装置 第 1 報りと同じ恒温温度コウ配炉、加熱炉を用い、測定管には次のような噴出管を挿入して実験を行なった。

(a) 噴出管 (Fig. 1) : テレックス製、径 6mm、長さ 55mm の容器、その一端には 0.1mm の白金板を封じ込み、他の一端にはスリ合せのふたがある。白金板には中心に 0.26mm、あるいは 0.50mm の孔がある。

Fig. 1 噴 出 管

(b) 測定用管 : 内径 7~8mm の並ガラス管。

2.2.2 直接法による実験装置 恒温温度コウ配炉、加熱炉は噴出法の場合と同一のものである。測定管は内径 7~8mm、長さ 350mm の並ガラス管で、その一端に試料を直接充てんして封じたものである。それを温度コウ配炉に挿入して実験を行なった。

3 実験および実験結果

3.1 噴出法による実験および結果

一定量の試料を噴出管に充てんし、更にこれを Fig. 1 のように測定管に挿入し温度コウ配炉に入れ、 10^{-4} mmHg の真空中で排気しつつ一定温度 t_h に調節した加熱炉をかぶせ実験を開始する。噴出管が一定温度 t_h に加熱されると、噴出管内はその試料の飽和蒸気圧に保たれ、噴出口より一定速度で蒸気が噴出する。実験開始後一定時間経過後噴出管を取出しひょう量すると、その減量から噴出した重量を知ることができる。実験開始からの経過時間と噴出量の関係を示せば Fig. 2 のとおりである。

これから各条件の実験において、加熱開始から数分の温度上昇期間を経て後は噴出速度はかなり長時間にわたり、それぞれ一定に保たれていることが明らかである。

したがって、この直線部分から、単位時間の蒸気の噴出量を算出することができる。実験にあたっては上述の測定と同時にその時の V. C. P. をも測定する。

このようにして求められた各物質についての実験の条件および得られた結果は Table I ~ V に示すとおりである。

なお、Table 中第2欄の A, B はそれぞれ 0.50mm,

Fig. 2 各時間における蒸気噴出量

試料: HgCl_2 噴出口: 0.26 mm ϕ

0.26mm の噴出口の噴出管を使用したことを示す。第4欄の F は単位時間の噴出量を mol/sec で表わす。第7欄の P_s はそれぞれその V. C. P. の温度に対応するその物質の飽和蒸気圧を蒸気圧の式*より算出したものである。

Table I HgCl_2 の噴出量 (流量) と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	噴出口	噴 出 量			凝 縮 点				
		$\text{g/sec} \times 10^4$	(F) mol/sec $\times 10^6$	$\log F + 7$	VCP (°C)	P_s (mmHg)	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
150	A	1.228	0.452	0.655	79.5	0.0199	-1.701	0.0298	-1.526
160	A	2.266	0.834	0.921	84.0	0.0285	-1.545	0.0427	-1.370
150	B	0.383	0.141	0.149	72.0	0.0107	-1.971	0.0161	-1.793
160	B	0.816	0.300	0.477	76.5	0.0166	-1.780	0.0249	-1.606
170	B	1.367	0.503	0.702	80.0	0.0207	-1.684	0.0311	-1.507
180	B	2.175	0.801	0.904	83.5	0.0274	-1.562	0.0411	-1.386
190	B	3.156	1.162	1.065	86.0	0.0332	-1.479	0.0499	-1.302

Table II HgBr_2 の噴出量 (流量) と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	噴出口	噴 出 量			凝 縮 点				
		$\text{g/sec} \times 10^4$	(F) mol/sec $\times 10^6$	$\log F + 7$	VCP (°C)	P_s (mmHg)	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
140	A	0.720	0.199	0.299	76.0	0.0134	-1.873	0.0188	-1.726
150	A	1.465	0.406	0.609	81.0	0.0197	-1.705	0.0276	-1.559
160	A	2.733	0.758	0.880	85.5	0.0277	-1.557	0.0388	-1.412
170	A	3.550	0.985	0.993	87.5	0.0321	-1.493	0.0449	-1.348
150	B	0.507	0.140	0.146	74.0	0.0114	-1.943	0.0160	-1.796
160	B	0.897	0.249	0.396	78.5	0.0163	-1.788	0.0228	-1.642
170	B	1.676	0.465	0.668	81.5	0.0205	-1.688	0.0287	-1.542
180	B	2.416	0.670	0.826	84.7	0.0261	-1.583	0.0365	-1.438

* HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 : 文献 2); As_2O_3 : 文献 3); アントラセン: 文献 4)

Table III HgI₂ の噴出量 (流量) と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	噴出口	噴 出 量			凝 縮 点				
		$\text{g/sec} \times 10^4$	$(F)\text{mol/sec} \times 10^6$	$\log F+7$	VCP (°C)	$P_s(\text{mmHg})$	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
150	A	0.488	0.107	0.029	86.0	0.0075	-2.124	0.0130	-1.886
160	A	0.953	0.209	0.320	90.0	0.0102	-1.991	0.0176	-1.754
170	A	1.683	0.370	0.568	95.0	0.0149	-1.827	0.0258	-1.588
180	A	2.533	0.557	0.746	98.0	0.0186	-1.731	0.0321	-1.493
170	B	0.611	0.134	0.127	87.0	0.0081	-2.090	0.0141	-1.851
180	B	1.047	0.230	0.362	91.0	0.0110	-1.959	0.0191	-1.719
190	B	1.895	0.417	0.620	96.5	0.0167	-1.777	0.0289	-1.539
200	B	3.156	0.694	0.841	99.7	0.0210	-1.678	0.0363	-1.440
210	B	4.736	1.042	1.018	103.0	0.0266	-1.575	0.0461	-1.336

Table IV As₄O₆† の噴出量 (流量) と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	噴出口	噴 出 量			凝 縮 点				
		$\text{g/sec} \times 10^4$	$(F)\text{mol/sec} \times 10^6$	$\log F+7$	VCP (°C)	$P_s(\text{mmHg})$	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
200	B	0.140	0.035	-0.449	124.0	0.0042	-2.371	0.0076	-1.116
220	B	0.601	0.152	0.182	134.0	0.0089	-2.046	0.0162	-1.791
230	B	1.101	0.278	0.444	139.5	0.0133	-1.876	0.0239	-1.622
240	B	1.631	0.412	0.615	142.5	0.0164	-1.785	0.0295	-1.530
250	B	2.950	0.745	0.872	147.0	0.0233	-1.633	0.401	-1.397

† 三酸化ヒ素は蒸気分子として (As₂O₃)₂ で存在するので As₄O₆ にして計算する。

3・2 直接法による実験および結果

試料 50 mg を測定管の一端に充てんし温度コウ配炉に挿入する。10⁻⁴mmHg 以下の真空中に排気しつつ加熱炉をかぶせ、V. C. P. を測定し、一定時間後測定管を取り出し結晶の凝縮した部分を切り取り、凝縮量をひょう量する。前実験と同様に実験開始よりの経過時間と凝縮量から、単位時間の昇華量を算出する。実験結果は Table VI, VII のとおりである。

4 実験結果の考察

4・1 噴出法による実験結果

Table I~IV に示された実験結果から各試料について、その噴出量と V. C. P. の関係を示すと Fig. 3 のとおりになる。

実験には噴出口 0.5mm ϕ と 0.26mm ϕ の 2 種類のものを用いたのであるが、これらの結果はすべて同一曲線上にプロットされる。このことから V. C. P. は噴出する蒸気量によって決まり、噴出口の大きさおよび加熱温度には無関係であることがわかる。また先に考察したように、昇華部位と凝縮部位の間では、噴出量は管内の流量と考えられるわけであるから、流量によって V. C. P. が決まるものといえることができる。

今 V. C. P. の温度における物質の飽和蒸気圧 P_s を蒸気圧式²³⁾ から算出し、蒸気の噴出量 (すなわち流量) を $\text{mol/sec} = F$ で表わし、ともに対数で表わすと Fig.

Table V anthracene の噴出量と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	噴 出 量			凝 縮 点				
	$\text{g/sec} \times 10^4$	$(F)\text{mol/sec} \times 10^6$	$\log F+9$	VCP (°C)	$P_s(\text{mmHg})$	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
170	0.608	0.340	2.531	95.0	0.0136	0.0204	-1.690	
180	1.076	0.603	2.780	100.0	0.0212	0.0319	-1.496	
190	1.911	1.071	3.029	104.0	0.0322	0.0484	-1.315	

Table VI anthracene の昇華量と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	昇 華 量			凝 縮 点				
	$\text{g/sec} \times 10^4$	$(F)\text{mol/sec} \times 10^6$	$\log F+9$	VCP (°C)	$P_s(\text{mmHg})$	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
80	0.0046	0.0026	0.416	58.0	0.00043	0.00065	-3.184	
90	0.0128	0.0072	0.857	67.0	0.00100	0.00150	-2.824	
100	0.0366	0.0206	1.314	73.5	0.00191	0.00287	-2.542	
110	0.0883	0.0496	1.695	80.5	0.00375	0.00562	-2.260	
120	0.2500	0.1400	2.147	88.0	0.00746	0.01120	-1.951	

Table VII anthraquinone の昇華量と凝縮点の結果

加熱温度 t_h (°C)	昇 華 量			凝 縮 点				
	$\text{g/sec} \times 10^4$	$(F)\text{mol/sec} \times 10^6$	$\log F+9$	VCP (°C)	$P_s(\text{mmHg})$	$\log P_s$	γP_s	$\log \gamma P_s$
110	0.0055	0.0026	0.421	86.0	0.00046	0.00069	-3.160	
120	0.0125	0.0060	0.778	93.5	0.00092	0.00139	-2.857	
130	0.0333	0.0160	1.204	102.5	0.00205	0.00307	-2.513	
140	0.0650	0.0312	1.494	109.5	0.00375	0.00562	-2.251	
150	0.1483	0.0712	1.852	117.0	0.00682	0.01023	-1.990

Fig. 3 蒸気流量と V. C. P. の関係

Fig. 4 蒸気流量 F と P_s の関係

—○— HgCl_2 —●— HgBr_2
 —□— HgI_2 —×— As_4O_6

4 のように直線的な関係が示される。

すなわち

$$P_s^n = F \cdot k \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k : \text{const}$$

の関係が実験的に得られる。

ここで各試料の示す直線はほぼ平行であるので n の値

も各試料とも等しい値をとる。

(1) 式は V. C. P. における飽和蒸気圧 P_s と噴出量 (流量) との関係であるが, 第 1 報りに示された結晶限界温度 (V. C. P.) とこれに対応する蒸気の圧力を考慮し, 各物質の P_s にその係数 γ を掛け, V. C. P. における蒸気圧力を γP_s とし, これと噴出量 (流量) F の対数の関係をとれば Fig. 5 となり, 各物質のそれぞれの点はほとんど一直線上に一致する。

すなわち

$$(\gamma P_s)^n = F \cdot k' \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$k' : \text{const}$$

の関係が成立する。

Fig. 5 蒸気流量 F と γP_s の関係

—○— HgCl_2 —●— HgBr_2
 —□— HgI_2 —×— As_4O_6

Fig. 5 の直線の傾斜から n を求めると, $n = 2$ となり, これらの試料については

$$(\gamma P_s)^2 = F \cdot k' \quad \dots\dots\dots (3)$$

の実験式が得られる。

今 (3) 式がどの物質についても成立つものとする, この式を用いて物質の流量からこれに対応する V. C. P. の温度を計算によって求めることができる。このようにして得られた温度を実験値と比較してみると, Table VIII のとおりである。

計算値と実験値はかなりよく一致している。すなわち

$$(\gamma P_s)^n = F \cdot k'$$

Table VIII V. C. P. の 実 験 値 と 計 算 値

HgCl ₂	Obs. (°C)	72.0	76.5	79.5	80.0	83.5	84.0	86.0	
	Calc.	72.2	76.9	79.5	80.1	83.1	83.3	85.5	
	Diff.	+0.2	+0.4	0.0	+0.1	-0.4	-0.7	-0.5	
HgBr ₂	Obs. (°C)	74.0	76.0	78.5	81.0	81.5	84.7	85.5	87.5
	Calc.	74.3	76.6	78.1	81.2	82.1	84.6	85.4	87.1
	Diff.	+0.3	+0.6	-0.4	+0.2	+0.6	-0.1	-0.1	-0.4
HgI ₂	Obs. (°C)	86.0	87.0	90.0	91.0	95.0	96.5	98.0	99.7
	Calc.	87.2	88.7	91.7	92.4	95.5	96.3	98.5	99.8
	Diff.	+1.2	+1.7	+1.7	+1.4	+0.5	-0.2	+0.5	+0.1
As ₂ O ₃	Obs. (°C)	124.0	134.0	139.5	142.5	147.0			
	Calc.	124.4	134.3	138.7	141.5	146.1			
	Diff.	+0.4	+0.3	-0.8	-1.0	-0.9			

の式が実験式として十分成立することが示された。また前報¹⁾に述べた $\gamma = P_h/P_c$ の値も本実験に使用した試料に対しては、十分適応することが示された。

Fig. 6 蒸気流量 F と γP_s の関係

—○— Anthracene —△— Anthracene (噴出法)
—●— Anthraquinone

Fig. 7 加熱温度 t_h と γP_s の関係

4.2 直接法による実験結果

Table VI からアントラセンの流量 F (この場合は単位時間の昇華量 mol/sec) と γP_s をとり対数で表わせば Fig. 6 のようになり直線関係が得られる。また Table V の噴出法の実験結果から得た流量 F と γP_s の関係も同一直線上にプロットされ、両者はよく一致している。すなわち、アントラセンの場合には噴出法においても直接法においても (2) 式 $(\gamma P_s)^n = Fk'$ がともに適応されることが示された。直線の傾斜から $n \approx 1.4$ が求まる。

また同様に、アントラキノンの場合も Table VII の示すところにより流量 F と γP_s の間に直線関係が得られ (2) 式が適応される。

以上より直接法においても流量 (昇華量/時間) と γP_s の関係は前記噴出法の結果と同様になることを知りえたわけである。また直接法においては単位時間の昇華量は試料の加熱温度 t_h によって一定となるので、これと (2) 式の関係から、 t_h と γP_s も一定の関係にあることになる。これらの関係については Table VI, VII から t_h と $\log \gamma P_s$ をとり、これを図示すると Fig. 7 のような直線関係が得られることによって示される。

また γP_s は V. C. P. から求められるから、結果的には t_h がきまれば V. C. P. も一定に得られるわけである。

すなわち、クロマトグラフィーにおいて R_f 値が相互分離性の指針とされると同様に、サブリマトグラフィーにおいては、装置および条件を一定として t_h と V. C. P. を測定することにより混合物の分離性を判定する指針とすることができよう。

終りに、本研究に御指導賜った上智大学柴田栄一教授、東北大学安積宏教授ならびに本実験にあたってたえず御便宜を与えられた上智大学斉藤真一講師に深く感謝の意を表します。なお、本研究に研究費その他御援助いただいた片倉チッカリン株式会社鷺見保佑社長に心から感謝致します。

文 献

- 1) 吉村 清: 本誌, **11**, 397 (1962).
- 2) 柴田善一, 丹羽喜智蔵: 日化, **57**, 1309 (1936).
- 3) D. R. Stull: *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947).
- 4) B. Stevens: *J. Chem. Soc.*, 1953, 2973.

☆

Studies on vacuum condensing point (V. C. P.) in sublimatography (2). (Sublimatographic separation of mixed system. II.) Kiyoshi YOSHIMURA (Sophia University)

In order to examine the effect of vapor flow on the V. C. P. in sublimatography, fundamental experiments were carried out on two methods (effusion method and direct method).

The relation between the vapor flow F (mol/sec) in the glass tube with temperature gradient and the V. C. P. was studied and an empirical formula $(\gamma P_s)^n = k' \cdot F$ was obtained, where γ was P_h/P_s with P_h : pressure of vapor phase and P_s : saturated vapor pressure at the temperature of V. C. P., and F was a value concerning with the heating temperature of the substance t_h .

From the relations, it is evident that V. C. P. depends upon t_h , and under a fixed condition, the position where the substance condenses in the tube with temperature gradient is determined by t_h .

The possibility of separation of any mixture will be presumable from the t_h -V. C. P. curve for each component in the mixture.

(Received Nov. 21, 1961)

無機物中非金属元素の統一定量法およびその装置に関する考察*

小田 伸彬, 久保 正二**

統一定量法すなわち、無機物、有機物を問わず試料形態や対象元素にできるだけ無関係な、しかも同一操作でなるべく多元素を同時に定量するような元素分析法の研究の一環として、本報では対象として無機物中の主な非金属元素 (C, H, N, S および X) をとりあげ、それらに関する従来の各種元素分析法および湿式法と乾式法の統一定量法への適用性を考察した。その結果、従来の各種元素分析法から本研究の目的に合致するような方法を見出せなかったが、非金属元素が高温で揮発性を呈し、共存する金属成分と分離されることに着目した結果、加熱分解法の導入により、上記諸元素の統一定量法が可能となることを推定した。

つぎに上記諸元素の統一定量法に加熱分解法を導入することに付随する諸問題および装置につき実験的に考察の結果、C, H, S および X は試料に三酸化タングステンを添加し、酸素気流中 1000°C で加熱分解し、C は二酸化炭素、H は水、S は三酸化イオウ、X はハロゲン (X₂) にかえ、N は試料を二酸化炭素気流中 800°C で加熱分解し N を窒素 (N₂) となすことをそれぞれ骨子とする統一定量法を設計した。なお、上述の方法に適當と思われる装置についても詳細に検討した。

1 緒 言

無機物、有機物を問わず、それらの組成解明にはまず、成分元素の定量分析が必要であり、また、化学や金属などのような製造工業においては原料から製品に至るまで工程や製品品質の管理のために、たえず多種多様の試料について成分元素の定量がおこなわれている。

このような元素分析の方法は従来、無機物については一部の機器分析を除けばその方式によって程度の差はあるが大部分が試料形態 (ことわりのない限り試料形態と

は化学的結合、結晶形、相などのような化学的および物理的形態を総括的に意味するものとする) や対象元素によって異なる。したがって定量法も多種多様にわたり、経験のない試料に対してはそのつど、方法に対する検討を先行しなければならないなどの難点がある。

他方、工程管理などの分析においては、事故などの場合のように方法の検討に要する試料が十分にえられない場合や、早急に解決を要する突発的な問題のように方法の検討をおこなう時間がえられない場合も少なくない。かような場合に、もしも精度や感度を多少ぎせいにしても上述の難点を同時に解決するような元素定量法があれば、その工業的実用価値ははかりしれないものであろう

* 無機物中非金属元素の統一定量法 (第1報)

** 日本曹達株式会社高岡工場: 高岡市向野本町