juku-ku, Tokyo)

Sublimatography is a type of fractional sublimation that enables effective purification and separation of chemical compounds by applying a thermal gradient in the process of condensation.

A glass tube (8 mm internal diameter) was placed in a heating coil having a constant temperature gradient with respect to the distance along the tube. A sample was placed in the sealed end of the tube and the other end was connected to a vacuum system. After evacuation the sample was heated. The vapor of the sample passed down the heated tube under the influence of the temperature gradient. The point at which condensation of the crystals first occurs was designated as the vacuum condensation point. Under carefully controlled conditions, *e.g.* the evacuation pressure and sample sublimation temperature, this point was found to be characteristic of each substance. This method of separation was called sublimatography.

The sublimatographic method was used to prepare arsenic trioxide in a pure and crystalline form which might be useful as a primary standard for volumetric analysis.

Both horizontal and vertical types of the apparatus were used for the sublimatographic preparation. With the horizontal type apparatus the thermal gradient of the sublimatographic tube was $1.5\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (Fig. 1). The sample was heated at 110°C , and the sublimation was continued for eight to ten hours under a vacuum

of $2.5\times 10^{-2}\text{ mmHg}$. Several pure single crystals of approximately 250 mg apiece condensed in a zone near the middle of the tube between two zones of impurities {Fig. 4(a)}.

The thermal gradient of the sublimatographic tube placed on the vertical type of apparatus (Fig. 2) was $10\sim 12^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ (Fig. 3). The sample was heated at a constant temperature of 210°C and was sublimed for thirty minutes under a vacuum of $2.5\times 10^{-2}\text{ mmHg}$. In this case too, aggregates of crystalline arsenic trioxide were obtained between the two impurity zones {Fig. 4(b)}.

The sublimed impurities were present only in trace quantities, and the analysis was not carried out.

The precise coulometric titration method was used for the determination of purity of the purified arsenic trioxide. The purified samples were analyzed after being dried for 3 h in a desiccator containing conc. H_2SO_4 at a room temperature. Analysis of single crystals obtained by the horizontal sublimation indicated a purity of $(100.003\pm 0.009)\%$ ($\delta=0.012\%$), and may be regarded as one of the purest reagents (Table I).

The aggregates of crystals obtained more rapidly by the vertical sublimation also had sufficient purity for use as a standard reagent for volumetric analysis (Table II).

(Received May 25, 1973)

フッ化ナトリウム法による有機フッ素化合物の炭水素分析

富田 与志郎, 安藤 貞一, 舟阪 渡*

(1973 年 5 月 28 日受理)

フッ素除去剤としてフッ化ナトリウムを用いる有機フッ素化合物の炭水素分析法を検討した。触媒としては酸化銅を用い、空気により燃焼させる方法をとった。フッ化ナトリウム粒は、フッ化ナトリウム粉末を加圧成型機を用いて固め、破碎してつくったが、この粒は固くて容易に粉末化せず、しかも寿命はかなり長かった。

水素がフッ素に対して当量以上の試料では、炭素、水素とも良好な結果が得られた。水素がフッ素より少ない試料では、水素については良好な結果が得られたが、炭素については計算値に比べ低い傾向が認められた。ただし、試料がある程度水素を含んでいる場合には、計算値との差は著しいものではない。しかし、水素をまったく含まない場合には、試料によってはその差が著しく大きいことがあり、分析結果は一般に信頼できないことがわかった。

1 緒 言

有機フッ素化合物の炭水素分析においては、フッ素が

他のハロゲン元素のように銀によって吸収除去されないため、常用分析の条件では正しい結果を得ることができない。すなわち、炭素値についていえば、試料中のフッ素は燃焼管（透明石英製）と反応して四フッ化ケイ素となり、二酸化炭素吸収管に吸収されてプラスの誤差を

* 京都大学工学部工業化学教室：京都府京都市左京区吉田本町

与え、また水素がフッ素よりも少ない試料では一部フッ化炭素などが生成するためマイナスの誤差を与える¹⁾。水素値についても同様種々の障害が起こる。

今日までに有機フッ素化合物の炭水素分析法として報告されているもののうち、実用性に富むと思われるものは、Throckmorton ら²⁾ によってはじめられた酸化マグネシウム充てん法と Belcher ら³⁾ が行なったフッ化ナトリウム充てん法とである。両者とも水および二酸化炭素を吸収させるに先だちフッ素を除去するもので、前者では高温の酸化マグネシウムに試料中のフッ素がフッ化マグネシウムとして捕そくされ、後者では 180~280°C のフッ化ナトリウム充てん部に四フッ化ケイ素がケイフッ化ナトリウムとして捕そくされるものと考えられている¹⁾。これら二方法のうち、酸化マグネシウム法については、すでに著者らが一応の検討を試みた⁴⁾ が、フッ化ナトリウム法についてはまだ詳しい検討は行なわれていないようにみうけられる⁵⁾⁶⁾。

フッ化ナトリウム法において問題になると思われる試料は水素がフッ素に対して当量未満の化合物であるが、この種の試料についての炭素、水素の分析結果は、Belcher ら³⁾ のフッ化ナトリウム法に関する報文に 1 例みられ、炭素、水素とも、計算値とよく一致している。Clark⁶⁾ もこのような化合物のフッ素の分析結果を報告し、あわせて良好な炭素、水素の分析値をも記しているが、残念ながら、その詳しい分析条件は記載されていない。フッ化ナトリウム法と関連のある Freier ら⁷⁾ の報告では、水素がフッ素よりも少ない試料の炭素とフッ素の分析にあたっては、燃焼管内に水蒸気を導入するとともに燃焼温度を高めることによって良好な結果を得たことが述べられており、Belcher らもペルフルオロカーボン類の分析にはこの方法が有効であると主張している³⁾。

このようにフッ化ナトリウム法には、試料によっては正しい結果を得るために水蒸気添加などの複雑な操作が必要になること、そのため炭素と水素の同時定量が不可能になることなどの欠点があるが、その反面、水素に関しては常にかたよりのない結果を与え、しかも酸化マグ

ネシウム法に比べると充てん試薬の安定化に要する時間が短く、かつ炭素、水素とも分析値のばらつきが小さい傾向があるなどの利点も認められる。そこで、この方法がどの程度の適用性をもつかを検討するため、常用の分析装置を用いて種々の試料の分析を試みた。

2 装置および試薬

分析装置の概要は Fig. 1 に示すとおりで、主体は柳本製作所製の炭水素微量分析装置である。フッ化ナトリウム法では一般に白金触媒と酸素とを用いて完全燃焼をさせるが、本実験では酸化銅触媒と空気とを用いた。その理由は、(1) 酸化銅を用いても白金の場合と同程度に燃焼させうと思われること、(2) 二酸化炭素および水の吸収管のひょう量に際し空気と酸素とを入れ替える必要がないこと、(3) フッ素が酸化銅と反応して一部フッ化銅として捕そくされる可能性もあることなどである。

フッ化ナトリウム充てん管としては、二酸化炭素用吸収管(ガラス製)の細管部分の内径を 2 mm としたものをを用い、これにフッ化ナトリウムの粒を充てんし、細管部には銀線を差し入れて熱の伝導をよくし、フッ素化合物を含む水の凝縮によりガラス壁が侵されて細管部の通気がそこなわれないようにした⁶⁾。すり合わせの部分はグラスキットを用いず、そのまま気密を保つ程度にたたき込みかたくつないだ。この充てん管は 280°C に保持した。

なお、フッ化ナトリウム粒をつくるには、一般にフッ化ナトリウム粉末を水で練ったものを乾燥して碎けばよいといわれている⁸⁾ が、このようにしてつくった粒は、充てんの際のちょっとした衝撃によっても容易に粉末状にもどってしまい、通気性がわるくなるので、この実験では、粉末状のフッ化ナトリウムを加圧成型機を用いて固め、これを破砕して粒状とし、得られた粒のうち 20~40 メッシュのものをを用いた。このようにして得られた粒は固く、容易に粉末化しない。

窒素酸化物除去のためには、長さ 10 cm、内径 8 mm の吸収管に二酸化マンガン粒およびアンヒドロロン粒を充てんしたものを用い、二酸化炭素吸収管および水吸収管を取りはずしたときは、ただちにフッ化ナトリウム充てん管とつないでおくようにした。

3 実験

分析条件は、空気の流速 8~10 ml/分、試料の燃焼時

Fig. 1 Combustion and absorption system

① $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; ② NaOH ; ③ MnO_2 ; ④ NaF ; ⑤ Ag ; ⑥ CuO ; ⑦ Pt-boat; ⑧ Purified air

間 25 分, 追い出し時間 5 分, 水吸尿管の放置時間 10 分, 二酸化炭素吸尿管の放置時間 13 分とした. 空気中の湿分および二酸化炭素に対する補正としては, ブランク値を実際に求めて差し引く方法をとった. 試料ひょう取量は 3~7 mg とし, 他の操作はおおむね 常用分析の場合に準じた. 各部の温度は Fig. 1 に示したとおりである. なお, フッ化ナトリウム 充てん管の 調整のために, 最初に 1 回捨て焼きを行なった.

分析に供した試料のうち, ペルフルオロオクタン酸は湿度にきわめて敏感で, 乾燥状態ではひょう取できないことがわかったので, 本装置を用いて付着水分を求め, その平均値をもとにして乾燥試料をベースとする炭素値と水素値とを算出した. また, *m, m'*-ビス(トリフルオロメチル)ニトロベンゼンおよびペルフルオロデカリンはともに常温で液体であるが, 前者はひょう取時の質量変化がわずかなので白金ボート上に, 後者は石英製の液体はかりとり細管内にひょう取して, ひょう取後ただちに分析に供した. フッ化黒鉛については, 試料を酸素フラスコ燃焼法により分解し, ランタン-アリザリンコンプレクソン法により *p*-フルオロ安息香酸を基準としてフッ素を比色定量したところ計算値とよく一致したので, 純粋であるとみなした (ΔF : 平均 +0.05%, δ 0.50%, くりかえし 5 回). トリス(*p*-フルオロフェニル)ホスフィンに対しては三酸化タンゲステンを添加して燃焼させた.

4 結果および考察

分析結果を Table I~III に示す. ΔC , ΔH は炭素,

Table I Results of determinations ($H \geq F$)

Sample	No. of detns.	ΔC (%)		ΔH (%)	
		Av.	δ	Av.	δ
<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -COOH	5	+0.15	0.13	-0.06	0.05
CH ₂ FCONH ₂	5	-0.02	0.08	+0.05	0.03
<i>m</i> -CF ₃ -C ₆ H ₄ -COOH	5	-0.04	0.27	-0.06	0.05
<i>p</i> -F-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CO-C ₆ H ₄ -F- <i>p</i>	10	-0.14	0.30	-0.04	0.06
<i>p</i> -CH ₃ CO-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CO-C ₆ H ₄ -F- <i>p</i>	5	+0.10	0.29	-0.02	0.03
CF ₂ (CONH ₂) ₂	3	+0.28	0.14	+0.34	0.19
<i>o</i> -NO ₂ - <i>p</i> -CF ₃ -C ₆ H ₃ -SO ₂ C ₂ H ₅	3	-0.04	0.12	+0.14	0.04
CF ₂ Cl-C(OH)(C ₆ H ₅) ₂	3	+0.35	0.15	+0.15	0.01
(<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH-CF ₃) ₂	3	-0.05	0.09	+0.10	0.05
<i>m, m'</i> -(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₃ -NHCOCF ₃	3	+0.17	0.11	+0.03	0.05
(<i>p</i> -F-C ₆ H ₄) ₂ C=CBr-C ₆ H ₄ -F- <i>p</i>	5	+0.10	0.24	-0.02	0.04
CF ₃ CONHC ₆ H ₅	3	+0.02	0.23	+0.08	0.08
(<i>p</i> -F-C ₆ H ₄) ₃ P	5	+0.20	0.37	+0.22	0.21

Table II Results of determinations ($H < F$)-1

Sample	No. of detns.	ΔC (%)		ΔH (%)	
		Av.	δ	Av.	δ
1,3,5-F ₃ -C ₆ Cl ₃	5	-0.19	0.14	+0.05	0.05
<i>m, m'</i> -(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ NO ₂	5	-0.34	0.10	+0.02	0.13
(C ₂ F ₄) _n	5	-0.43	0.36	-0.04	0.06
C ₆ HCl ₄ -CF ₃	5	-0.08	0.16	-0.07	0.06
<i>m, m'</i> -(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ NHCOCF ₃	4	+0.33	0.29	+0.15	0.12
2-Cl-3,5-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₂ -CF ₃	3	-0.05	0.06	+0.01	0.01
C ₇ F ₁₅ COOH	10	-0.05	0.19	+0.04	0.14
1,3,5-F ₃ -C ₆ Cl ₃ †	3	+0.13	0.56	±0.00	0.12
(C ₂ F ₄) _n ††	5	-0.21	0.49	-0.08	0.08

† With benzoic acid; †† With sucrose

Table III Results of determinations ($H < F$)-2

Sample	C (%)		H (%)
	Found	Calcd.	Found
C ₁₀ F ₁₈	18.17	25.99	-0.04
	13.20		+0.04
	21.31		-0.04
(CF) _n	35.48	38.73	+0.09
	32.98		-0.12
	35.17		-0.06
C ₁₀ F ₁₈ †	-34.22	25.99	-0.06
	-35.45		+0.14
	-6.37		+0.09
(CF) _n ††	34.20	38.73	-0.15

† With benzoic acid; †† With sucrose

水素の実測値と計算値との差を示す. 標準偏差 (δ) は範囲より求めたものである. Table I の試料はフッ素に対して当量以上の水素を含む芳香族および脂肪族のフッ素化合物で, 一部にリン, イオウ, 塩素, 窒素, 臭素などを含んでいるが, 炭素値, 水素値ともよく計算値と一致している. Table II および III の試料は水素がフッ素に対して当量未満のもの (まったく水素がないものを含む) で, 水素については予想どおり良好な値が得られているが, 炭素については全般にやや低い傾向がみられ, 特にペルフルオロデカリンとフッ化黒鉛との炭素値は計算値とまったく一致しない. Table II および III の下部には安息香酸またはしょ糖を試料に対しほぼ 1:1 (重量) の割合で添加して燃焼したときのデータがあわせて示してあるが, ばらつきも大きくほとんど改善がみられず, ペルフルオロデカリンの場合には添加した安息香酸さえも分解がふじゅうぶんである. ただ, まったく水素を含まない 1,3,5-トリクロロトリフルオロベンゼンとポリテトラフルオロエチレンとが, 炭素について低めとはいえ, かなり計算値に近い値を示していることは注目に値する.

さて, フッ化ナトリウム法において, 試料中にフッ素に対し当量以上の水素が含まれている場合には, 試料の

熱分解・燃焼の過程でフッ素はまず水素と結合してフッ化水素となり、これが石英製燃焼管壁と反応して四フッ化ケイ素と水を生じ、この四フッ化ケイ素がフッ化ナトリウム充てん管に、水が水吸収管に捕そくされるものと考えられている。しかし、Table II の結果からみると、試料中の水素の量がフッ素に対して当量未満である場合でも、計算値にきわめて近い炭素値が得られている場合が少なくない。これは、一つには、試料中に多少とも水素があるかぎり、熱分解の初期段階で生成したフッ化水素と石英との反応によって生ずる水がふたたび試料（あるいは試料の熱分解・燃焼によって生じた含フッ素化合物）と反応してフッ化水素を生じ、これがあらためて石英と反応してゆくという過程がくりかえされるためではないかと考えられる。この過程では水が触媒のような働きをするので、このような反応をうけやすい構造の試料では、水素の量は必ずしもフッ素に対して当量以上であることを必要としないことになる。

もちろん、フッ化水素と石英との反応では SiOF_2 のような中間的組成をもつフッ化物が生ずる可能性もあり、またフッ化水素が酸化銅と反応する可能性も否定できないが、この場合でも水が触媒的に働きうる点に変わりはなく、また炭素が定量的に二酸化炭素となる点にも変わりはない。

一方、水素をまったく含まない試料では、上述のような反応は起こりえないが、それにもかかわらずこの種の試料においても良好な炭素値が得られる場合がある（たとえばトリクロロトリフルオロベンゼン）。このことからみると、たとえ水素がまったく存在しなくても試料中のフッ素が四フッ化ケイ素などの化合物に変わりうる経路（たとえば $4\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}_3 + 3\text{SiO}_2 + 21\text{O}_2 \rightarrow 24\text{CO}_2 + 3\text{SiF}_4 + 6\text{Cl}_2$ ）があることは確かである。ただし、水素の関与しないこのような反応は一般には進みにくいであろうし、少量の水が触媒的に働く上述の反応も、すべての化合物に期待できるとはかぎらないから、水素がフッ素に対して当量未満の場合には炭素の二酸化炭素への転化が完全には起こらず、たとえば四フッ化炭素のような生成物ができて、炭素分析値が低くなるのであろう。

ペルフルオロデカリンおよびフッ化黒鉛を試料とした場合には、フッ素に対し当量以上の水素を含む含フッ素化合物を添加して燃焼させても、炭素分析値が著しく低い、これは、これらの試料では、試料（またはその熱分解物）と添加物の燃焼によって生じた水との反応が起こりにくいこと、たとえばそれが起こりうるとしても、試料と添加物の分解温度（または気化温度）が異なるために両者の接触が起こらなかったこと、などによると思われる。

いずれにしても、試料分子内に水素を含んでいる場合と水素源を外部から添加する場合とは、熱分解・燃焼時における試料内フッ素の挙動は根本的に異なるとみるべきで、水素源の添加が必ずしも好結果をもたらすとはかぎらないことは明らかである。上述の2試料については、酸化マグネシウム法によっても炭素分析を行ったが、結果はTable IVに示すとおりで、ペルフルオロデカリンについては正しい結果が得られたが、フッ化黒鉛については正しい結果は得られなかった。

Table IV Results by MgO-method

Sample	C (%)		H (%) Found
	Found	Calcd.	
$\text{C}_{10}\text{F}_{18}$	25.98	25.99	+0.07
	25.77		+0.02
	25.36		+0.10
$(\text{CF})_n$	29.76	38.73	-0.05
	33.37		—

なお、著者らは、この研究の一部において、酸化銅と空気のかわりに白金触媒と酸素を用い、燃焼の前後におけるフッ化ナトリウム充てん管の質量を一定温度において測定し、その増量と試料中のフッ素含量との関係を調べることを試みたが、増量を四フッ化ケイ素とみなしたときのフッ素の回収率は、試料の構造によって大きく変化することが認められた（同一の条件下でケイフッ化ナトリウムを熱分解し、発生する四フッ化ケイ素の回収率を調べたところ、98~100%の範囲内にあった）。このことは、有機化合物中のフッ素が、この燃焼条件下では定量的に四フッ化ケイ素になるものではないことを示していると思われる。また、実験終了後、銀充てん部から水溶性のフッ素が30 μg ほど検出されたが、このことは、銀がフッ素除去剤としてはほとんど働いていないことを示している。

5 結 語

以上のことから、酸化銅触媒と空気とを用いるフッ化ナトリウム法については、次のことが結論できるものと思われる。

(1) フッ素に対して当量以上の水素を含む試料では炭素、水素とも正しい結果が得られる。

(2) 水素の分析に関しては、正確度、精度とも本法のほうが酸化マグネシウム法⁴⁾よりもむしろすぐれている。

(3) 水素がフッ素より少ない試料では炭素分析値にマイナスの誤差が伴いがちであるが、水素が含まれてい

るならば, そのかたよりはさほど大きくない。

(4) パルフルオロカーボンなどの水素をまったく含まない試料では一部の例外を除いて一般に分析結果は信頼できない。

なお, フッ化ナトリウム管は, 本研究全体を通じてまったく更新の必要を認めなかった。このことから, フッ化ナトリウム粒の寿命は著しく長いものとみてよいであろう。また, 酸化銅についても更新する必要はなかった。

(1972年11月1日, フッ素化学討論会において発表)

文 献

- 1) 安藤貞一: 本誌, **15**, 775 (1966).
- 2) W. H. Throckmorton, G. H. Hutton: *Anal. Chem.*, **24**, 2003 (1952).
- 3) R. Belcher, R. Goulden: *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **36/37**, 679 (1951).
- 4) 舟阪 渡, 安藤貞一, 村瀬 徹: 本誌, **10**, 294 (1961).
- 5) P. R. Wood: *Analyst*, **85**, 764 (1960).
- 6) H. S. Clark: *Anal. Chem.*, **23**, 659 (1951).
- 7) H. E. Freier, B. W. Nippoldt, P. B. Olson, D. G. Weiblen: *Anal. Chem.*, **27**, 146 (1955).

☆

Microdetermination of carbon and hydrogen in organic fluorine compounds by sodium fluoride method. Yoshiro TOMIDA, Teiichi ANDO and Wataru FUNASAKA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida Hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Carbon and hydrogen in various organic fluorine compounds were determined by a sodium fluoride method, with copper oxide and air instead of platinum and oxygen, originally proposed by Belcher and Goulden [*Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, **36/37**, 679 (1951)], for combustion.

Sodium fluoride fillings were best prepared by pressing

the powder under pressure to form a tablet and breaking it into pellets of 20~40 mesh size. They were found to be hard, not easily pulverizable, and not to lose their activity for a long time.

The combustion tube, filled with silver pellets (9 cm in length) and copper oxide gauze (9 cm×2) in the usual way, was connected successively to a sodium fluoride tube (7 cm), an Anhydrone tube (5 cm), a manganese dioxide tube (10 cm), and an Ascarite tube (7 cm). The sample (3~7 mg) was burned in a stream of purified air (8~10ml/min), the temperature being kept at 840°C±5°C for copper oxide, at 450°C±5°C for silver, and at 280°C±5°C for sodium fluoride. After 30 minutes (25 minutes for combustion and 5 minutes for expelling the combustion products) the Anhydrone and the Ascarite tubes were disconnected and their weight increases were measured after 10 and 13 minutes, respectively.

Under these conditions, samples whose hydrogen content was larger than or equal to the fluorine content (in atoms) gave satisfactory results for carbon as well as for hydrogen. As the atomic ratio of hydrogen to fluorine in the sample decreased, the values found for carbon tended to be increasingly lower than the calculated ones, but the differences were not very large so long as the sample contained some hydrogen. When no hydrogen was present in the sample, the results of analyses were generally quite unreliable, probably because of the formation of fluorocarbons such as carbon tetrafluoride during the combustion. The addition of a hydrogen donor such as benzoic acid or sucrose to the sample did not improve the situation. In contrast, the hydrogen content could be determined with a good accuracy and precision in all the samples examined, suggesting the superiority of this method to the magnesium oxide method in some respects.

Attempts to determine carbon, hydrogen, and fluorine simultaneously by measuring the weight increase of the sodium fluoride tube resulted in failure because of the dependence of fluorine recoveries on the sample structure.

(Received May 28, 1973)