19 熱 分 析

鈴 木 進*

分析化学の検出定量法は其のエネルギーの波長より放射線, X線, 紫外線, 可視線, 赤外線, 熱線, 電波と分けられ, これ等に対応して種々の方法がある. 本項においては熱線の部分における吸収又は発生に伴う系の変化を観測し分析に応用する熱分析を示す. 上記の如く熱分析は他の分析法と全く分離孤立する方法ではなく, 例えば加熱により2次線的ものの吸収が可視部前後に現われた時, これを炎光分析又は発光分析とし他の項に紹介している如く, 互に関連のあるものである点を了解して頂く必要がある.

本項では温度変化(低温を含め)により相の変化をもたらす場合, その測定法により融点測定法, 熱天秤法, 燃焼法と示し, 物性の変化による場合熱伝導度, 電気伝導度, 磁気効果, 色調変化の測定法と示す. 尚これらは其の系を加熱(正負)した事により得られる結果であるが, 他方反応系自体が発熱(正負)し其の発熱量を測定し分析することも出来これが温度滴定法である.

これ等を熱分析と称するが非常に正確に定量し得る場合のみとも限らず定性的に利用される面もある.

19.1 融 点 測 定 法

融点を測定し純度を決定することはすでに種々行われているが, 其の測定装置としても簡単にアルミニウム板をマイクロバーナーで加熱するもの¹⁾からミルクの氷点を半自動的に測定するもの²⁾, 全く自記録的な装置³⁾に至る迄あり, 最近島津からは電式的に温度調整を行い測定する装置も市販されている. 融点, 沸点及び昇華点の測定⁴⁾, 氷点及び純度を求める装置⁵⁾, 加温速度 $1^{\circ}\text{C}/1\text{min.}$ で $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 範囲で融点及び沸点を求める装置⁶⁾, レジン或はワックスの融点を顕鏡的に観察するもの⁷⁾, 油脂の落下点を測定する Ubbelohde の装置⁸⁾⁹⁾があり, 又金属関係でゲルマニウムの融点測定に¹⁰⁾¹¹⁾, ガラス又は貴金属の氷点測定に¹²⁾用意されたものがある.

温度管理に附随する熱電対として 1880°C 迄測定し得るもの¹³⁾もあり, 又恒温槽としても $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$ 迄管理し得るもの¹⁴⁾等^{15)~18)}がある.

融点を測定することによりそのものの自体の純度を決定し得るが, *o*-及び *p*-の混合物をその潤化点及び融点を測定することにより分析することも行われており芳香族スルホン酸類に関しこの方法を用いたのがみられる. 即ちナフタレンスルホン酸-S-ベンジルチウロニウム塩による α -ナフタレンスルホン酸(m. p. 138.5°C)と β -酸(m. p. 192.3°C)の分析¹⁹⁾, トルエンスルホン酸-S-ベンジルチウロニウム塩による *o*-及び *p*-トルエンスルホン酸の分析(*o*-酸 m. p. 180.8°C , *p*-酸 182.2°C), クロロベンゼンスルホン酸-S-ベンジルチウロニウム塩による *o*-クロロベンゼンスルホン酸(m. p. 160.8°C)と *p*-酸(m. p. 177.4°C , 共融点 137.5°C)²¹⁾, パラサイメンスルホン酸-S-ベンジルチウロニウム塩によるサイメン-2-スルホン酸(m. p. 194.6°C)及びサイメン-3-スルホン酸(m. p. 175.3°C)の分析²²⁾, アニリンスルホン酸-S-ベンジルチウロニウム塩による *o*-塩(m. p. 137°C) *p*-塩(185.3°C)の分析²³⁾, S-ベンジルチウロニウム塩によるフェノールスルホン酸の *o*-(m. p. 118.9°C)及び *p*-(m. p. 171.3°C)の転移²⁴⁾, S-ベンジルチウロニウム塩によるオルトクレゾール-5-スルホン酸(m. p. 174.5°C)及び-3-スルホン酸(m. p. 107°C)の分析²⁵⁾等が示されている. 其他同様に2種の有機化合物の共融点について26種の組合せについて報告しているものもある²⁶⁾.

19.2 熱 天 秤 法

或化合物を加熱した時単に其のエネルギーの為め相が変化するに止まり分解を起さないのが19-1の項で示したものであるが, このエネルギーにより分解を起す場合, 温度変化に伴う重量変化を測定するものとし熱天秤が示される. 此についての綜説^{27)~29)}もみられる. この方法により物質の分解行程, 重量分析の秤量形の決定, 直接分析等が行われるが, 装置としての熱天秤も天秤型³⁰⁾³¹⁾のものとトーション型のものがあり, これ等の型によっても長短がある³²⁾. 又時間と温度変化関係とを自記録する装置として天秤のポインターの所を光電管式にしたもの³³⁾³⁴⁾等がある^{35)~38)}. 熱天秤使用時の温度管理についても報告がみられる³⁹⁾.

* Susumu Suzuki: Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki Univ., Osaka. (近畿大学理工学部化学科)

此の熱天秤法により $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水の検討³¹⁾が行われ, Na_2CO_3 は 100°C で完全に脱水し 840°C 迄安定であり, NaHCO_3 は 79°C 迄安定で 186°C で完全に Na_2CO_3 になることも知られている⁴⁰⁾. $\text{NaAcO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は室温で7ケの H_2O を失い, 170°C で完全脱水するが其後 440°C 迄安定であり, ホウ砂は $\approx 35^\circ\text{C}$ で安定であり, $\approx 525^\circ\text{C}$ で脱水する. 尚市販のものは $10\text{H}_2\text{O}$ をもつとは限らない. Na_2HPO_4 の市販品も $12\text{H}_2\text{O}$ 以下のものであり一定せず無水の Na_2HPO_4 は $180\sim 280^\circ\text{C}$ で安定である. 其他ロッセル塩, 重フタル酸カリウム及び $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ について報告している⁴⁰⁾. 此の中の $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ については $2\text{H}_2\text{O}$ と H_2O との混晶品であると報告しており前記の報告と比較して面白く, これ等は製造自体に起因すると同時に, 結晶水に関する概念を発展するのに役立つ. 又 BaC_2O_4 , MgC_2O_4 , $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{-MgC}_2\text{O}_4$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系の熱分解⁴¹⁾, クエン酸, NH_4AcO , BaCO_3 , $\text{CdSO}_4 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, H_3BO_3 , NH_4Cl , As_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ の熱分解⁴²⁾, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KBrO_3 , KI , KIO_3 , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2O_2 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 等の熱分解を赤外吸収スペクトルを併用して研究している報告もある⁴³⁾. NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} の硝酸塩及び過塩素酸塩の熱分解並に示差熱分析を 800°C 以下で行った例もあり⁴⁴⁾, 稀元素Mの硝酸塩を分解し主に MONO_3 の型にする分解温度として $\text{La } 780^\circ\text{C}$, $\text{Ce}^{3+} 450^\circ\text{C}$, $\text{Pr } 505^\circ\text{C}$, $\text{Nd } 830^\circ\text{C}$, $\text{Sm } 750^\circ\text{C}$, $\text{Sc } 510^\circ\text{C}$, $\text{U } 550^\circ\text{C}$, $\text{Th } 480^\circ\text{C}$, $\text{Zr } 575^\circ\text{C}$ を示しており⁴⁵⁾, 其他 55 の例が示されている⁴⁶⁾. $\text{Al}(\text{OH})_3$ より Al_2O_3 を得るには $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ では尚不完全で 1500°C 以上を必要とする報告もみられ⁴⁷⁾, AgMnO_4 の熱分解についても報告されている⁴⁸⁾⁴⁹⁾. 又熱分解への塩効果も知られており例えば KClO_4 が分解して KCl になるには 600°C 附近を必要とするが $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を添加すると 520°C で行われ, $\text{KClO}_4\text{-Al-Ba}(\text{NO}_3)_2$ 系についても報告され⁵⁰⁾, CaCO_3 の分解には, NaCl , KCl が有効である⁵¹⁾.

キレート化合物の熱分解も研究されており, サルチアルドオキシニ亜鉛化合物は 110°C でモノサルチアルドオキシニ亜鉛として, $500\sim 1000^\circ\text{C}$ では ZnO として秤量し得る⁵²⁾. 8-キノリノルの Sc 塩は 125°C 以下で, Th 塩は $250\sim 310^\circ\text{C}$ で, U^{6+} 塩は $230\sim 380^\circ\text{C}$ でキレート化合物とし求め得, $450\sim 600^\circ\text{C}$ で酸化物として

求め得る⁵³⁾. 又 5-7-ジクロロ-8-キノリノルのキレート化合物は $142\sim 250^\circ\text{C}$ で昇華し, 5-7-ジブromo-8-キノリノルは $175\sim 290^\circ\text{C}$ で昇華分解する⁵⁴⁾. 5-7-ジヨウド-8-キノリノルの場合は Cu , Ni , Fe , La , Se , U , Th について $65\sim 165^\circ\text{C}$ でキレートとし得, $410\sim 668^\circ\text{C}$ で分解する⁵⁵⁾. 尚 Y , Ce^{3+} , Pr , Nd , Sm , Ga , La の 8-キノリノルとのキレートについて La は $700\sim 800^\circ\text{C}$ で La_2O_3 とし得ることを報告している⁵⁶⁾. Cu , Ni , Co , Zn , Cd , Mn , Hg , Ca , Sr 及び Ba の蟻酸塩の熱分解⁵⁷⁾, アルカリの4-フェニルホウ素化合物の $210\sim 265^\circ\text{C}$ における分解, アンモニア塩の 130°C における昇華等⁵⁸⁾が報告されている. 又ヨウ化アルカリの分解⁵⁹⁾, Zr のフタル酸塩, フェノオキシ醋酸塩, シンナメイト, ジフェニル塩, 8-キノリン塩, *p*-プロモマンデル酸塩, ベンジル塩, *n*-トリルオキシ醋酸塩, サリシル酸塩, 安息香酸塩の分解⁶⁰⁾が示されている.

此等の実用例としては CaO 又は CaCO_3 中の SiO_2 , CO_2 の定量に用いられ^{61)~66)}, 又水酸化物の混合物の分析⁶⁷⁾に用いられる. 他面共存物の同時熱分析も試みられ, $\text{PbC}_2\text{O}_4\text{-BaC}_2\text{O}_4$, $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{-Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 系⁶⁸⁾, $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 系⁶⁹⁾, $\text{CuSO}_4\text{-MnSO}_4$, $\text{CuSO}_4\text{-CdSO}_4$ 系⁷⁰⁾, $\text{ZnSO}_4\text{-CdSO}_4$, $\text{ZnSO}_4\text{-PbSO}_4$ 系⁷¹⁾, $\text{BeSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{ZnSO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系⁷²⁾, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3\text{-CuSO}_4$, $\text{PbC}_2\text{O}_4\text{-BaC}_2\text{O}_4$ 系⁷³⁾, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-ZnSO}_4$, Bi-Zn-Cd-Pb -硫酸塩系⁷⁴⁾, $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ 系⁷⁵⁾の共存熱分析が示されている. 又それらの装置も工夫されている⁷⁶⁾.

重量分析の基礎考察として As を $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とし此より $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ にする場合⁷⁷⁾, Th を徐成沈殿させる場合⁷⁸⁾, Th-Zr 系の重量分析⁷⁹⁾, Cu を 3-ヒドロキシ-2-ナフトルアルデヒドとキレートを作り求める時⁸⁰⁾, V^{5+} を Bi^{3+} 塩とし沈殿定量する場合⁸¹⁾の温度条件を求めたものもある.

19.3 燃 焼 法 其 他

有機物を燃焼し分析する方法^{82)~86)}もアイソトープをトレーサとし用い⁸⁷⁾たり等して⁸⁸⁾理解が深められているがこれには深く触れるのをさける.

又鉄鋼の真空熔融も検討されている⁸⁹⁾⁹⁰⁾. 他面燃焼と迄強く行かず, 其のものが軟化してくる点の測定⁹¹⁾とか物質を揮発させて分析する方法^{92)~95)}も考えられて来ている.

19.4 熱伝導度法

熱伝導度の差を用いガス分析を行うが、オルソの水素及びパラの水素の存在量を Farkas 型を改良した装置で定量しており⁹⁰⁾、同様に 2.5% 以上ある重水素の定量を 10^{-4} の程度の正確度で分析し得⁹⁷⁾、 B_2H_4 、 B_5H_7 の H についても同様に H_2 、 D_2 を考え熱伝導度より分析した⁹⁸⁾。オゾンについても誤差 $\pm 2.0\%$ 以内で求め得⁹⁹⁾、炭化水素の混合物の定量¹⁰⁰⁾、及び装置についても研究されている¹⁰¹⁾。又低温における Ge と Si 及び他の金属の低温並に高温における熱伝導度が示されている¹⁰²⁾。

19.5 温度滴定法

上記の方法は全て系外よりエネルギーが加えられ、此による変化を測定したのだが、反応自体の為に発熱（正負）する場合、この発熱量を測定して分析するのに温度滴定がある。例えば濃硫酸と水は発熱するが此を用い水分の定量が可能である¹⁰³⁾。温度滴定装置も最近は自記録式になってきている^{104, 105)}。Ca, Mg の定量が EDTA を用い行われ¹⁰⁵⁾、クロロスルホン酸中の少量の SO_3 の定量¹⁰⁶⁾等もある。

此等以外に、加熱により変態を起し色調の変化を伴うものを利用する方法¹⁰⁷⁾、熱膨脹を利用する方法¹⁰⁸⁾等も熱分析に入れることが出来る。

文 献

- 1) W. S. Owen and W. M. Reid: *Mikrochim. Acta*, **9**, 1373, ('56); 2) W. L. Green: *J. Milk Tech.*, **19**, 192 ('56); 3) B. M. Zeffert and R. R. Witherspoon: *Anal. Chem.*, **28**, 1701 ('56); 4) G. Westberg: *Anal. Abst.*, **2**, 519 ('55); 5) A. J. Steiff, A. R. Hulme, P. A. Cowie, N. C. Krouskop and F. D. Rossin: *Anal. Chem.*, **27**, 411 ('55); 6) German Standard DIN 51801; 7) E. Stock: *Dtsch. Farben-Z.*, **9**, 306 ('55); 8) British Standard Institution: B. S. 894, 1956, 16 pp; 9) L. Riedel: *Fette u. Seifen*, **57**, 771 ('55); 10) F. Hassion: *J. Chem. Phys.*, **50**, 1076 ('55)
- 11) 柳原正 金属誌, **20**, A 98 ('56); 12) A. R. Glasgow, jun., and M. Tenenbaum: *Anal. Chem.*, **28**, 1907 ('56); 13) R. C. Jewell, E. C. Knowles and T. Land: *Metal Ind.*, Lond., **87**, 217 ('55); 14) W. P. Hutchinsom, E. W. Pulsford and A. G. White: *J. Sci. Instrum.*, **31**, 420 ('54); 15) C. M. Proctor: *Anal. Chem.*, **28**, 2030 ('56); 16) W. M. Smit and H. F. van Wijk: *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **75**, 1205 ('56); 17) W. F. Schroeder and J. W. Draper: *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **33**, 628 ('56); 18) F. J. Lauer: *Fette u. Seifen*, **57**, 789 ('55); 村本慶博, 平尾子之吉: 科学と工業, **28**, 323 ('54); 20) 村本慶博, 森田実, 平尾子之吉: 同上, **28**, 347 ('54)
- 21) 村本慶博, 平尾子之吉: 科学と工業, **29**, 15 ('55); 22) 村本慶博, 尾野敬三, 平尾子之吉: 同上, **29**, 47 ('55); 23) 村本慶博, 平尾子之吉: 同上, **29**, 101 ('55); 24) 村本慶博: 同上, **29**, 315 ('55); 25) 同上: 同上, **30**, 22 ('55); 26) M. Kh. Gluzmam and V. P. Rubtsova: *Zhur. Anal. Khim.*, **11**, 640 ('56); 27) 高木貞恵: 最新の分析化学, **6**, 34 ('55); 28) 鈴木進: 機器分析実習補遺 ('57); 29) M. F. Behar: *Instruments and Automation*, **27**, 21 ('54); 30) 田辺日出雄: 分析化学,

3, 382 ('54)

- 31) A. R. Vasudeva Murthy, D. S. Bharadwaj and R. M. Mallaya: *Chem. & Ind.*, **16**, 300 ('56); 32) C. Barcia Goyanes: *Inf. Quim. Anal.*, **9**, 159 ('55); 33) T. Damokos: *Magyer Khém. Foly.*, **62**, 383 ('56); 34) S. Gordon and C. Campbell: *Anal. Chem.*, **28**, 124 ('56); 35) I. Berkovitch: *Chem. & Ind.*, **31**, 814 ('56); 36) P. L. Waters: *Nature*, **178**, 324 ('56); 37) E. L. Simons, A. E. Newkirk and I. Aliferis: *Anal. Chem.*, **29**, 48 ('57); 38) A. R. Vasudeva Murthy, D. S. Bharadwaj and R. M. Mallaya: *Chem & Ind.*, **16**, 300 ('56); 39) L. Erdey, F. Paulik and J. Paulik: *Acta Chim. Acad. Sci., Hung.*, **10**, 61 ('56); 40) C. Duval: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 32 ('55)

- 41) 宇野原信行: 日化, **76**, 357 ('55); 42) C. Duval. C. Wadiev and J. Servigne: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 427 ('55); 43) *ibid.*, **15**, 223 ('56); 44) S. Gordon and C. Campbell: *Anal. Chem.*, **27**, 1102 ('55); 45) W. W. Wendlandt: *Anal. Chem. Acta*, **15**, 435 ('56); 46) Z. F. Shakhova and E. N. Semenovskaya: *Zavod. Lab.*, **22**, 1430 ('56); 47) H. Weile: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 326 ('56); 48) J. Körbl: *Mikrochim. Acta*, **11**, 1705 ('56); 49) V. Satava and J. Körbl: *Chem. Listy*, **51**, 27 ('57); 50) S. Gordon & C. Campbell: *Anal. Chem.*, **29**, 306 ('57)

- 51) J. Takenaka and S. Yajima: *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A-17**, 257 ('53); 52) J. Rynasiewicz and J. F. Flagg: *Anal. Chem.*, **26**, 1509 ('54); 53) W. W. Wendlandt: *Anal. Chem.*, **28**, 493 ('56); 54) W. W. Wendlandt: *Anal. Abst.*, **4**, 424 ('57); 55) W. W. Wendlandt: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 533 ('56); 56) W. W. Wendlandt: *ibid.*, **15**, 109 ('56); 57) V. Zapletal, J. Jedlicka and V. Ruzicka: *Chem. Listy*, **50**, 1406 ('56); 58) W. W. Wendlandt: *Anal. Chem.*, **28**, 1001 ('56); 59) K. Eysell, F. Franzen and H. Schall: *Mikrochim. Acta*, **6**, 712 ('54); 60) W. W. Wendlandt: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 129 ('57)

- 61) P. Remy-Genneté and B. Audouze: *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 955 ('56); 62) G. Baron, J. Levandowsky and N. Sacovy: *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **11**, 818 ('56); 63) E. Kanchir: *Chem. Zvesti*, **10**, 116 ('56); 64) D. B. Honeyborne: *Chem. and Ind.*, **24**, 662 ('55); 65) K. K. Chatterji: *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 366 ('55); 66) F. M. Biffen: *Anal. Chem.*, **28**, 1133 ('56); 67) E. J. Griffith: *ibid.*, **29**, 198 ('57); 68) 宇野原信行: 日化, **75**, 287 ('54); 69) 同上: *ibid.*, **75**, 289 ('54); 70) 同上: *ibid.*, **75**, 423 ('54)

- 71) 同上: *ibid.*, **75**, 544 ('54); 72) 同上: **76**, 359 ('55); 73) 同上: **76**, 615 ('55); 74) 同上: **76**, 618 ('55); 75) P. D. Garn and S. S. Flaschen: *Anal. Chem.*, **29**, 271 ('57); 76) J. G. Brady, R. L. Eager and J. M. Humphrys: *Canad. J. Technol.*, **34**, 1 ('56); 77) M. Malinek and B. Rehák: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **21**, 777 ('56); 78) P. Schneider: *ibid.*, **21**, 1054 ('56); 79) S. K. Datta: *Z. anal. Chem.*, **153**, 89 ('56); 80) S. I. Gusev and V. I. Kumov: *Zhur. Anal. Khim.*, **11**, 303 ('56)

- 81) 小玉和信: 本誌, **5**, 628 ('56); 82) M. Vecera and L. Synek: *Chem. Lity*, **49**, 1891 ('55); 83) V. P. Rozhdvestenskii: *Anal. Abst.*, **4**, 1276 ('57); 84) A. Okác and M. Vrchlabsky: *Chem. Lity*, **50**, 2042 ('56); 85) 木下: 薬学誌, **76**, 1167 ('56); 86) A. Jeczalik: *Chem. Anal. Warsaw*, **1**, 35 ('56); 87) D. R. Christman, J. E. Stuber and A. A. Bothner-By: *Anal. Chem.*, **28**, 1345 ('56); 88) G. Ingram: *Mikrochim. Acta*, **877** ('56); 89) D. H. Wilkins and J. F. Fleischer: *Anal. Chim. Acta*, **15**, 334 ('56); 90) R. A. Karasev and A. Yu Polyakov: *Anal. Abst.*, **4**, 3199 ('57)

- 91) British Standard Inst. B. S. 2782; 92) G. Junghänel: *Chem. Tech., Berlin*, **8**, 588 ('56); 93) G. Lange: *Brennst.-Chemie*, **37**, 106 ('56); 94) E. H. Turk and L. S. Markheim: *Anal. Chem.*, **26**, 1688 ('54); 95) N. M.

Turkel'taub, N. V. Porshneva and O. A. Kancheeva: *Zavod. Lab.*, **22**, 735 ('56); 96) A. T. Stewart and G. T. Squires: *J. Sci. Instrum.*, **32**, 26 ('55); 97) M. Silvestri and N. Adorni: *Rev. Sci. Instrum.*, **27**, 388 ('56); 98) W. S. Koski, P. C. Maybury and J. J. Kaufman: *Anal. Chem.*, **26**, 1992 ('54); 99) W. J. Burlant. and W. A. Cannon: *ibid.*, **28**, 1801 ('56); 100) A. I. M. Keulemans, A. Kwantes and G. W. A. Rijnders: *Anal. Chim. Acta*, **16**, 29 ('57)

101) *Brit. Pat.* 768, 344; 102) 金属誌., **19**, A 69, A 74 ('55), **20**, A 16, A 228 ('56); 103) 舟阪渡: 最近の分析化学, **6**, 70 ('55); 104) H. J. Kelly and D. N. Hume: *Anal. Chem.*, **28**, 1294 ('56); 105) J. Jordan and T. G. Alleman: *Anal. hCem.*, **29**, 9 ('57); 106) K. Kamen: *Chem. Prumysl*, **5**, 198 ('55); 107) R. T. Bottle and G. A. Gilbert: *Chem. and Ind.*, **25**, 575 ('56); 108) F. Barson, S. Levgold and F. H. Spedding: *Phys. Rev.*, **105**, 418 ('57)

20 精油・成分分析

三井哲夫*・清水純夫**

精油は多数の化合物の混合物として得られ、これが香料として用いられる場合、量的には微量であつても、質的には重要な成分が屢々分離されている。従つて精油成分の分析においては、各成分の分離確認についての系統的方法を確立することが最重要の意義を有す。従来主として、分割蒸溜法と各種誘導体による法が用いられて来たが、最近著しくクロマトグラフィー法がとり入れられ、ペーパークロマトグラフィーの外、Kirchner のクロマトストリップ法¹⁾が精油成分分析において多くの成果をあげて来た。今後においては、精油の本質からみて、ガスクロマトグラフィー法が著しく発展するものと期待される。

植物体から得られる精油の収量は少く、しかも混合体をなすのであるから、一般有機化合物の微量分離確認法はそのまま精油成分の分析に応用出来、近年におけるスペクトル分析技術の進歩は著しくテルペン化学の研究に貢献し、紫外並びに赤外線吸収スペクトル法の外、従来の方法では確認の困難であつた炭化水素の分析には、ラマン及び質量計分析法が活潑にとり入れらるに至っている。

20.1 炭化水素

蒸溜法による炭化水素の混合物を分離することは困難であり、又化学的方法による確認も完全とは云えない。クロマトグラフィー法により、テルペン炭化水素は含酸素化合物から硅胶ゲルを用いて²⁾、又セスキテルペンはモノテルペンからアルミナを用いて、夫々分離された。

ラマンスペクトル法により、樟脳中のピネンの分析が行はれ³⁾、赤外線吸収スペクトル法により、 α -ピネン、カンフエンが定量され⁴⁾、樟脳中のアズレンがクロマトストリップ法により分離研究された⁵⁾。

20.2 アルコール

従来の化学的分離確認法の外、この分野にも物理的方法がとり入れられ、アルコールの混合物の分析にマススペクトル法が用いられ⁶⁾、赤外線吸収スペクトル法によりメントール異性体の研究が行はれ^{7,8)}、異性体の分離についてはクロマトストリップ法が有効であることが発表され⁹⁾、これらの知見は合成薄荷の品質検定に貢献するところが大きい。赤外線吸収法により、シトロネロールの定量が行はれ¹⁰⁾リナロールの定量法として封管脱水反応法¹¹⁾が報告された。メントール微量定量法として、無水醋酸・ピリジン・キシロールの醋化液による封管反応¹²⁾が広く用いられたが、その後醋化法そのものに関する研究¹³⁾の外、malonyl monochloride による法¹⁴⁾、aromatic sulfonyl chloride による法¹⁵⁾が発表された。メントールの微量定量法として分光光度計を用いる *p*-dimethyl-aminobenzaldehyde 法¹⁶⁾が報告された。ペーパークロマトグラフィーを用いるものに、酸性フタル酸エステルによる分離¹⁷⁾、キサリゲン酸塩による方法^{18,19)}が発表され、又エステル交換反応を用いるテルペンアルコールの分離が好結果を得てをり^{20,21)}、カラムクロマトグラフィーにより、イチヂク香気成分の研究中 fucocumarin 様テルペンアルコールが分離された²²⁾。

20.3 フェノール

フェノール成分の分離についても、多数のクロマトグ

* Tetsuo Mitsui: Department of Agric. Chem, Fac. of Agric., Kyoto University. (京都大学農学部農芸化学教室)

** Sumio Shimizu: Lab. of Agric. Chem., Fac. of Agric., Shinshu University. (信州大学農学部農産化学研究室)