本実験のような一酸化炭素共存下の塩素化では MnCl_2 が主として生成するとみなされるから、 MnCl_2 をもってマンガン挙動を考察してまず差支えないであろう。これら3種の塩化物はいずれも、 UCl_4 より蒸気圧が低い(図1参照)からウランの凝縮する領域で共に多く沈積することが推察されるが、実験結果においてもやはりその通りであった。凝縮の一般傾向としては、マンガ、マグネシウム、カルシウムの順に凝縮率が低くなっている

が、これは単独の場合の各塩化物の蒸気圧の順と逆の傾向であって、共存する塩化物間の相互作用による複、錯塩形成の傾向と対応しているようである。

(昭和38年3月、日本化学会第16年会で発表)

本研究の遂行にあたり終始、指導と援助を賜った東京工業試験所第3部長、鈴木 篁氏、試料の提供等便宜を賜った原子燃料公社の各位に感謝致します。

ガスクロマトグラフィーによる1,4-ナフトキノン類の定量

(昭和40年3月5日受理)

長谷部 信康・樋口 修一郎*

1,4-ナフトキノン、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナフタリン混合物中の各成分を簡便に定量するためにガスクロマトグラフ法を試みた。すなわち、202°Cにおいてシリコン SF 96 カラムを用いたガスクロマトグラフィーによれば、上記4成分はきれいな分離を示す。しかし、熱伝導度セルを検出器として用いた場合にはことに無水フタル酸と無水マレイン酸の感度がその濃度に対し非直線性を示すため普通の方法による定量は不可能であることが判明した。そこで、ニトロベンゼンを内部標準とし、感度補正係数を使用する定量法を採用し、おのおののピーク面積と感度補正係数の関係を求めておいてピーク面積に対応する補正を行なう定量法を確立した。本法によれば各成分の存在量が求まるので、各成分についての組成分析のみならず、溶液中の濃度等も測定できる。

1 緒 言

1,4-ナフトキノンはナフタリンの気相酸化により無水フタル酸を製造する際の副生物として回収されているため、ナフタリン、無水フタル酸、無水マレイン酸の共存下で1,4-ナフトキノンを定量する方法が要求される。

現在までに研究されてきた1,4-ナフトキノンの定量法としては1,4-ナフトキノンの色で比色する方法¹⁾、フェニルヒドラジンにより4-フェニルアゾ-1-ナフトールとして発色させる比色法²⁾、波長347 mμにおける紫外吸収法³⁾、ヨウ素滴定法⁴⁾、ポーログラフ法⁵⁾ などがあるが共存成分の影響が大であったり、あるいは共存する全成分を定量できないといった欠点がある。

一方、ガスクロマトグラフィーによればこれら混合物を分離でき、水素炎イオン化検出器により定量を行なった報告⁶⁾があるが、著者が熱伝導度セルを検出器として使用したところ無水フタル酸、無水マレイン酸の感度がその存在量すなわちピーク面積により著しく変化し、そのままでは定量が不可能であることが判明した。また、1,4-ナフトキノンのについてもわずかながらこの傾向が認められた。

そこで、ニトロベンゼンを内部標準物質とし、さらにピーク面

積をパラメーターとして熱伝導度感度の非直線性を補正する方法を検討した。

2 装置および試薬

2.1 装 置

ガスクロマトグラフ分析にはコタキ・スーパーフラクショナー GU-21 型をつぎの条件で用いた。

カラム：シリコン SF 96 をセライト担体(60~90 メッシュ)に保持(固定液相 15 wt%)。4 mm×3 m, スパイラル
温度：202±1°C

キャリアーガス：ヘリウム, 60 ml/min

検出器：熱伝導度セル(熱線型)

セル電流：80 mA

記録計：大倉製, フルスケール 2 mV

チャートスピード：20 mm/min

試料気化器温度：約 230°C

試料注入：ハミルトン製マイクロシリンジ使用

2.2 試 薬

1,4-ナフトキノンは試薬1級品を熱エタノールに溶解し、活性炭吸着処理を行なったのちろ過、エタノールからの再結晶を2回行なった。mp 126°C (文献値 126°C)

無水フタル酸：試薬1級品を四塩化炭素から再結晶。mp 133°C (文献値 131°C)

無水マレイン酸：試薬1級品を蒸留精製。mp 52.7°C (文献値 52.8°C)

ナフタリン：試薬1級品を蒸留精製。mp 80.6°C (文献値 80.2°C)

ニトロベンゼン：試薬特級品。ガスクロマトグラフィーで不純物を認めず。

* Nobuyasu HASEBE, Shuichiro HIGUCHI 東京瓦斯株式会社総合研究所：東京都港区芝浦。

1) P. H. Calderbank, *Ind. Chemist* 28, 291 (1952).

2) D. Greco, R. Argenziano, *Boll. soc. ital. biol. sper.* 19, 171 (1944); *Chem. Abst.* 40, 7516 (1946).

3) H. Peters, *Anal. Chem.* 31, 1326 (1959).

4) R. N. Shreve, R. W. Welborn, *Ind. Eng. Chem.* 35, 279 (1943).

5) 倉田, 久保田, *分析化学* 4, 361 (1955).

6) H. Trachman, F. Zucker, *Anal. Chem.* 36, 269 (1964).

アセトン：試薬特級品。

3 実験および結果

3.1 感度補正係数の測定

1,4-ナフトキノンは、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナフタリン、ニトロベンゼンをおおの精秤、混合したものに約4倍量のアセトンを加えて溶液とした。これを 5, 10, 20, 30 μ l 注入してガスクロマトグラムをとった。ガスクロマトグラム例を図1に、保持時間を表1に示す。

図1 ガスクロマトグラム

得られたガスクロマトグラムから半値幅法でピーク面積を求め、(ニトロベンゼンのピーク面積)・(成分の混合量)/(成分のピーク面積)・(ニトロベンゼンの混合量)によりニトロベンゼンを標準とした感度補正係数を算出した。この測定は5回行なった。感度補正係数の測定結果を表2に、ピーク面積と感度補正係数の関係を図2に示す。

表1 保持時間

成分	保持時間 (min)	相対保持時間 (ニトロベンゼン=1.00)
アセトン	0.3	0.08
無水マレイン酸	1.1	0.30
ニトロベンゼン	3.7	1.00
ナフタリン	5.6	1.51
無水フタル酸	8.6	2.32
1,4-ナフトキノ	12.9	3.49

表2 感度補正係数測定結果

成分	注入量 (μ l)	ピーク面積平均値 (mm^2)	感度補正係数平均値	感度補正係数標準偏差
無水マレイン酸	5	299	2.97	0.18
	10	677	2.39	0.19
	20	1477	2.10	0.06
	30	2504	1.81	0.08
ナフタリン	5	849	0.91	0.02
	10	1585	0.91	0.02
	20	2978	0.89	0.02
	30	4226	0.91	0.01
無水フタル酸	5	362	2.72	0.22
	10	1028	2.08	0.05
	20	2253	1.81	0.07
	30	3581	1.62	0.06
1,4-ナフトキノ	5	1236	1.21	0.04
	10	2267	1.18	0.04
	20	4573	1.13	0.05
	30	6548	1.12	0.04

3.2 既知試料の分析

ここで得た感度補正係数を用いて、既知試料について組成分析と各成分存在量の測定を行なった。すなわち、組成分析の場合にはニトロベンゼンを加えることなくガスクロマトグラムをとり、各ピーク面積にこれに対応する感度補正係数を乗じた値の比で定量値とした。一方、各成分存在量の測定の場合には試料に一定量のニトロベンゼンを加えてガスクロマトグラムをとり、上記のよ

図2 ピーク面積と感度補正係数の関係

○：ナフタリン ●：ナフトキノ ×：無水フタル酸 △：無水マレイン酸

表3 既知試料の組成分析結果

No.	成分	混合組成 (wt%)	定量値 (wt%)	誤差 (%)	
				絶対	相対
1	無水マレイン酸	7.3	5.8	-1.5	-21
	ナフタリン	13.7	13.8	+0.1	+0.7
	無水フタル酸	16.1	17.4	+1.3	+8
	1,4-ナフトキノ	62.9	63.0	+0.1	+0.2
2	無水マレイン酸	26.0	26.8	+0.8	+3
	ナフタリン	23.2	22.8	-0.4	-1.7
	無水フタル酸	28.4	28.5	+0.1	+0.4
	1,4-ナフトキノ	22.4	21.9	-0.5	-2
3	無水マレイン酸	27.2	28.4	+1.2	+4
	ナフタリン	29.5	29.5	0	0
	無水フタル酸	24.4	23.9	-0.5	-2
	1,4-ナフトキノ	18.9	18.2	-0.7	-4

表4 既知試料の存在量測定結果

No.	成分	混合量 (g)	存在量測定値 (g)	誤差	
				絶対(g)	相対(%)
1	無水マレイン酸	0.1708	0.1382	-0.0326	-19
	ナフタリン	0.3210	0.3288	+0.0078	+2
	無水フタル酸	0.3786	0.4145	+0.0359	+10
	1,4-ナフトキノ	1.4798	1.5008	+0.0210	+1
	合計	2.3502	2.3823	+0.0321	+1.4
	ニトロベンゼン添加量	0.5436			
2	無水マレイン酸	0.2110	0.2212	+0.0102	+5
	ナフタリン	0.2282	0.2298	+0.0016	+0.7
	無水フタル酸	0.1894	0.1862	-0.0032	-1.7
	1,4-ナフトキノ	0.1467	0.1418	-0.0049	-3
	合計	0.7753	0.7790	+0.0037	+0.5
	ニトロベンゼン添加量	0.1933			

うにして求めた補正ピーク面積のニトロベンゼンピーク面積に対する比とニトロベンゼン添加量から各成分存在量を算出した。

組成分析結果を表3に、成分存在量測定結果を表4に示す。

4 考 察

1) 無水マレイン酸がアセトンのテーリング部にかかる他は各成分ピークの分離は良好で全所要時間は15分程度である。

2) 感度補正係数は無水マレイン酸、無水フタル酸について特に大で、しかもピーク面積による変化が大きい。これは有機酸の熱伝導度感度が低く、濃度と感度とが直線関係にないことを物語っており、ピーク面積に対応する補正法をとらねばならない。そのため、本定量法においては各成分のピーク面積に対応した補正係数を図2から求め、ピーク面積に乗じて、補正ピーク面積を得て、これより定量値を算出する。

3) 感度補正係数測定時における標準偏差も無水マレイン酸お

よび無水フタル酸の両者は大きい。従って、これらの成分については測定値のバラツキが大きくなり易いことを示している。

4) 感度補正係数を用いて、既知試料の組成分析を行なった結果、およびニトロベンゼンを内部標準とし、感度補正係数を併用して既知試料の成分存在量を測定した結果は酸についての誤差がやや大きい、1,4-ナフトキノン、ナフタリンについては、精度1%以上で定量できた。

ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン)の立体構造

(昭和40年6月4日受理)

吉田 善一*・中川 公二**

液体亜硫酸中でシクロヘキセンに塩化ニトロシルを付加させると、ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) [I] が生成する。このものの水素化リチウムアルミニウム還元物より [I] の立体配置を決定し、また I の赤外吸収スペクトルよりその立体配座を決定した。

1 緒 言

ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) [I] は 1894 年に Baeyer¹⁾ によって合成されているが、その立体構造に関する研究は現在までのところ皆無の状態である。そこで、著者らは U. S. P. 2,485,180 の方法に従い、液体亜硫酸中でシクロヘキセンに塩化ニトロシルを反応させることにより I を合成し、このものの水素化リチウムアルミニウム還元物より I の立体配置を決定し、また、I の赤外吸収スペクトルを測定し、C-Cl 伸縮振動から立体配座を決定することができたので報告する。

2 実 験

2-1 赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトルの測定は日本分光回折格子型 402 G 赤外分光器を用い、臭化カリウム錠剤法により行なった。波数較正はポリスチレン膜により行なった。

2-2 ビス-(2-クロル-1-ニトロシクロヘキサン) [I] の合成

U. S. P. 2,485,180 の方法に従い、液体亜硫酸 175 ml およびシクロヘキセン (bp 82~83°C, シクロヘキサノールの脱水により合成²⁾) 41 g の混合物を -50°C に冷却し、これに塩化ニトロシル³⁾ 30 g を 45 分間に吹込む。この温度で3時間かきまぜ、生成した結晶を冷時吸引口過し、四塩化炭素から再結晶すると、mp 137~138°C (分解) の結晶が得られる。収率 76%。

分 析 値 C 49.29%, H 6.87%, N 9.35%

C₆H₁₀NOCl としての計算値 C 48.82%, H 6.83%, N 9.43%

2-3 水素化リチウムアルミニウムによる [I] の還元ならびに還元物のベンゾイル化

水素化リチウムアルミニウム 1.7 g を脱水テトラヒドロフラン 60 ml に溶解し、これに室温で [I] 2.9 g を脱水テトラヒドロフラン 100 ml に溶解した溶液を 15 分間に滴下する。滴下後 80 分間還流したのち放冷し、水 20 ml を加え過剰の水素化リチウムアルミニウムを分解する。ついで、ロッシェル塩 10 g および水酸化ナトリウム 1 g を水 60 ml に溶解した溶液を加え、15 分間かきまぜ、連続液液抽出器を用いて、エーテルで 15 時間抽出する。エーテル抽出液を無水炭酸カリウムで乾燥したのち、減圧蒸留する。bp 74~84°C/17 mmHg の留分をエーテルに溶解し、乾燥塩化水素ガスを吹き込むと塩酸塩 (mp 156~160°C) が析出する。

このアミン中には目的とする 2-クロルシクロヘキシルアミンのほか還元脱ハロゲン化物であるシクロヘキシルアミンが一部含まれていることがわかったので、精製の目的で上に得たアミンを常法⁴⁾に従ってベンゾイル化し、エタノール-水溶媒から再結晶すると mp 163~164°C の結晶が得られた。このものは別途合成 (2-4 に示す) したトランス-1-ベンゾイルアミノ-2-クロルシクロヘキサンとの混融結果、融点降下を示さなかった。

2-4 トランス-2-クロルシクロヘキシルアミンおよびそのベンゾイル体の合成

Paris ら⁵⁾の方法に従い、シクロヘキセンイミン (bp 50~51°C/20 mmHg) のエーテル溶液に乾燥塩化水素ガスを吹き込み、トランス-2-クロルシクロヘキシルアミン塩酸塩 (mp 214~215°C) を合成した。

* Zenichi YOSHIDA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

** Koji NAKAGAWA 帝人株式会社生産技術研究所：岩国市日出町。

1) A. Baeyer, *Ann.*, 278, 88 (1894).

2) W. M. Dehn, K. E. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4285 (1933).

3) H. S. Booth, *Inorg. Synth.* 1, 55 (1939).

4) R. L. Shriner, "The Systematic Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York (1956) p. 226.

5) O. E. Paris, P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3007 (1952).