シクロヘキシルアミンを一成分とする気-液平衡ならびに液-液平衡

(昭和42年4月10日受理)

表 雄 一・中村 寿太郎^{*1}

シクロヘキシルアミンを一成分とする二成分系気-液平衡ならびに三成分系液-液平衡について検討を行なった。従来の文献にみられないものをえらび、以下に代表的な例を報告する。

1 二成分系気-液平衡

つぎの各組合せの二成分系気-液平衡を、オスマーの蒸留器を用いて実測した。

- (1) シクロヘキシルアミン-水 (図1)
- (2) シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール
- (3) シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール (図2)

用いた試薬はすべて試薬1級品とした。各留分の組成分析について、まずシクロヘキシルアミン分は試料の酸滴定によって定量し、他の成分の量は、試料の重量からシクロヘキシルアミンの分析値を差引くことによって求めた。分析値の精度として有効数字2桁は確実である。特に(1)の系においては、酸滴定が容易なために、分析値精度は $\pm 0.1\%$ である。

まず(1)の三成分系には共沸組成が存在する¹⁾。その気-液平衡図を図1に示したが、共沸系に特有な一般的な形である。(2)の二成分系は、ラウルの法則に、ほとんど従うことが示された。(3)の気-液平衡図を図2に示すが、シクロヘキサノールの量の多いところで気相線と液相線とが接近している。

2 三成分系液-液平衡

つぎの各組合せの三成分系液-液平衡を実測した。

図3 シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール-水系の液-液平衡図 (25°C)

図4 シクロヘキシルアミン-ベンゼン-水系の液-液平衡図 (25°C)

図5 シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール-水系の液-液平衡図 (25°C)

図1 シクロヘキシルアミン-水系気-液平衡図 (760 mmHg)
共沸点: 96.7°C, 共沸組成: 43.8% (アミン重量)
文献値²⁾, 96.4°C, 44.2%

図2 シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール系気-液平衡図 (760 mmHg)

- (4) シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール-水系 (図3)
- (5) シクロヘキシルアミン-ベンゼン-水系 (図4)
- (6) シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール-水系 (図5)
- (7) シクロヘキシルアミン-シクロヘキサノール-水系

用いた試薬はすべて試薬1級品とした。精秤した各成分を分液漏斗に入れ、25°Cの恒温槽中で十分ふりまぜた後、静置して分液し重量を測定した。各相のシクロヘキシルアミン分は酸滴定で、有機相中の水分はカルフィッシャー法で定量し、他の成分は試料の重量とこれらの分析値とから算定した。分析値の精度としては有効数字2桁が確実である。

^{*1} Yuichi OMOTE, Jutaro NAKAMURA 関東電化工業(株) 中央研究所: 渋川市金井。

1) T.S. Carswell, H.L. Morrill, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1247 (1937).

まず (4) の系では 3 相の形成される場合がある。図 3 において曲線 ABC (相互溶解度曲線) の右側では、どの組成でも均一相となる。曲線 ABC の左側の中、三角形 ABC の内側では、A, B, C のきまった組成を持つ 3 相が形成された。線 AC の左側では 2 相が形成される。A, B, C 3 相の組成を表 1 に示す。

表 1 シクロヘキシルアミン-シクロヘキサン-水系における A, B, C, 3 相の平衡組成 (重量百分率, 25°C)

	A (下) 相	B (中) 相	C (上) 相
シクロヘキサン	0.0	27.1	85.2
水	94.5	37.2	1.1
シクロヘキシルアミン	5.5	35.7	13.7

(5)-(7) の系では、相が分かれる場合は 2 相であった。また

P 点はプレートポイントである。(6) の系ではつぎの反応について考慮しなければならない²⁾。

つまりアミンとケトンとが共存する相では、それらの一部はケトンイミドとして存在している。したがって厳密な意味ではこの系は四成分系ということになるが、有機相中のケトンイミドは、アミンとケトンとにふり分けて図 5 を作成した。(7) の系の平衡線図は (6) の線図とほとんど同じようであった。

御指導をいただいた東京都立大学工学部平田光穂教授に深く御礼申し上げます。

2) 表, 岩瀬, 中村, 工化, 70, 1335 (1967).

アンモニア-アミン水溶液のガスクロマトグラフィー

(昭和 42 年 4 月 10 日 受理)

表 雄 一・吉 田 功^{*1}

1 緒 言

水溶液のガスクロマトグラフィーは、水のテーリングのためにピークの再現性が悪く、定量法として用いる場合満足すべきものではない。そのため種々の充てん剤の検討も行なわれている¹⁻²⁾。しかし著者は、一般的な液相充てん剤をそのまま用い、ガスクロマトグラフに水溶液試料を一定時間おきに続けて注入する方法によって、再現性のよいピークを得ることができた。

2 実験ならびに結果

2.1 ガスクロマトグラフ

本体：島津製作所製 GC-1B 型，熱伝導度セル。

カラム：ケイソウ土担体 (30~60 メッシュ)，ポリエチレングリコール PEG-1000 液相 (25 wt %)，径 4 mm，225 cm。

キャリアガス：水素，200 ml/min。

試料注入量：0.02 ml。

2.2 ピークの面積測定法

アンモニアを含む種々のアミンの水溶液を調製し、そのクロマトグラムを検討した。一例として、アンモニア-シクロヘキシルアミン水溶液の場合³⁾ のクロマトグラムを図 1 に示す。まずアンモニアのピークは、非常にシャープなので、高さを検量値とする (h_1)。水のピークの面積は半値幅法により算定する (ah_2)。シクロヘキシルアミンのピークの面積は、同じく半値幅法によったが、その高さは水のテーリングの影響を受けやすいので、 h_3 と h_4 の平均値とした $b(h_3+h_4)/2$ 。

図 1 アンモニア-シクロヘキシルアミン水溶液のガスクロマトグラム
PEG-1000, 100°C, キャリヤガス：水素 200 ml/min

2.3 水のピークの再現性

充てん剤の種類，カラムの長さ等について，詳細に検討した結果，上述の条件が水溶液試料に好適であることを見出したのであるが，さらに水溶液の試料を約 20 分ごとに連続して注入してクロマトグラムをとると，水のピークの再現性は，一層良好になった。この結果を図 2 に示す。第 1 回目の試料注入における水の

図 2 同一試料による水のピークの再現性
PEG-1000, 100°C, 試料量：0.02 ml, ----: 120 分放置後の試料注入

*1 Yuichi OMOTE, Isao YOSHIDA 関東電化工業 (株) 中央研究所：浜川市金井。

1) O. L. Hollis, *Anal. Chem.*, 38, 309 (1966).

2) C. Bluestein, H. N. Posmanter, *Anal. Chem.*, 38, 1865 (1966).

3) 表, 岩瀬, 中村, 工化, 70, 1335 (1967).