63. 百瀬 勉：空気浴自動融点測定器 (有機分析 第66報^{*1})Tsutomu Momose : Automatic Melting Point Apparatus
with Air Bath Furnace.(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University^{*2})

An automatic melting point apparatus (Fig. 1 and 2) was designed with the air bath furnace and sample holder which were previously reported.^{5,6)}

About 2 mg. of a sample is powdered and spread on one side of a piece of glass plate (10×75 mm.), covered with another plate, and inserted into the furnace. The sample is irradiated by a lamp and the reflected scattering light is introduced into a phototube through a small lens. The temperature of the furnace is automatically elevated by turning the dial of a bimetal regulator, at the rate of about 6°/minute (Fig. 3). The heaters of the furnace are automatically intensified with increasing temperature by removing resistance by turns.

The rise in temperature is stopped when the sample is melted and hence the scattering light decreased extremely, and the temperature is read on a mercury thermometer which is set close under the sample. The standard deviations of melting points measured in a wide range of temperature (Table I) proved that the apparatus was precise enough in the identification of organic compounds.

(Received July 7, 1966)

肉眼観測による融点測定はかなり神経を使い、時間もかかり、測定値の個人差も生ずる可能性があるので、この測定を機械化ないし自動化しようという研究は古くから多数発表されている。これらを原理的に分類して代表的なものをあげると、試料をつめた毛細管中にサーモカップルのピストンを挿入して加熱し、融点における動きを記録するもの、¹⁾ 真鍮ブロック中白金板上に試料を置いて光をあて加熱し、試料が溶けると反射光が強くなることを利用して加熱電流を切り、そのときの温度をサーモカップルとサーボミリボルトポテンシオメーターにより読むもの、²⁾ 試料をブロック中ガラス板上で加熱し、光をあて、透過光を記録し、温度をサーモカップルで測定するもの、³⁾ 試料に石英粉末を混じ、この中にサーミスタを挿入して加熱し、温度変化を記録するもの⁴⁾などである。これらはいずれも一長一短があり、どの形式のものもまだ広く普及するに至っていない。

著者はさきに空気浴による常量用⁵⁾ および微量用⁶⁾ の融点測定器を開発したが、今回これをさらに発展させて自動式の融点測定器を試作した。その原理は2枚のガラス板に挟んだ粉末試料を炉に挿入して光をあて、試料から反射する散乱光を光電管に受け、バイメタルの温度指示ダイヤルを自動的に回転して炉の温度を上昇させ、試料が溶けて散乱光が極度に減少したとき温度の上昇を停止させ、ここに止った温度を水銀温度計で読むものである。この装置は試料が少量で足り、しかも精度がよいことがわかったので報告する。

構造と器械部品 本装置の配線図と部品の説明を Fig. 1 に示す。

炉は前報のもの^{6,6)} とほとんど同じであるが、ヒーターは2組とし、一方は自動温度調節器により作動し、他方は保温用として直接スイッチに接続するようにした。空気浴攪拌用のファンは黒色にした。

バイメタル自動温度調節器は市販品 (トーコースイッチ製作所) を改造した。市販品は温度上昇により弯曲して板バネを押し、これに取りつけた接点を開くようになっており、バネの強さにより制御温度が変わり、また接点に電流が流れるため焼損して制御温度が変わる恐れがある。よってこれを改造し、1つの接点はバイメタルに

*1 第 65 報 : 本誌, 86, 989 (1966).

*2 Katakasu, Fukuoka.

1) L. F. Berhenke : Anal. Chem., 33, 65 (1961).

2) R. H. Müller, S. T. Zenchelsky : Ibid., 24, 844 (1952).

3) A. Furst, J. J. Shapiro : Ibid., 26, 1082 (1954).

4) T. Ishii : Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 12, 444 (1964).

5) 百瀬 : 本誌, 84, 521 (1964).

6) 百瀬 : 本誌, 86, 989 (1966).

直接つけ、温度上昇により板バネにつけた接点と接触したとき、リレーを働かせて電流を切るように真空管1個を用いた回路を組んだ。これは制御温度がバネの強さに関係せず、接点の焼損もないので経年変化はきわめて小さいものと思われる。なおこのバイメタルは厚さ1 mm., 幅約10 mm., 有効長約25 mm. であった。

自動温度上昇法 バイメタルのダイヤルを回転するモーターは2極インダクションモーター(タカナワ製作所, D25-A)に40:1 オームギヤ2組と18:1 オームギヤ1組を入れて回転数を落とし、さらに2:1 平板ギヤ1組を入れ、これに手動および自動に切り換えるためのクラッチを組み込んだ。またモーターの起動力を補強し、リレーの接点に出る火花を軽減するため、モーターと並列に小型のコンデンサーを挿入した。モーターは電流が切れても慣性で若干回転し、バイメタルのダイヤルを制御温度以上に回転する。これを防ぐため電磁石を利用してブレーキを作った。これはモーター軸に取り付けた金属板をシリコンゴム板で押える形式にした。

リレーは直流100 V, 2回路の市販品(立石電機株式会社)で、1回路はバイメタルの接点が閉じたとき温度駆動モーターに通じ、他の回路はバイメタルの接点が開いたときヒーター、モーターブレーキおよびパイロットランプ(緑)に通ずるようにした。したがって炉温の上昇にはつぎのように作動する。

(1) バイメタルの接点が開くと温度駆動モーターが止まり、同時に調節用ヒーターがはいる。

(2) 炉温が上がってバイメタルの接点が閉じると調節用ヒーターの電流が切れ、同時に温度駆動モーターが回って接点を離す。

この動作を繰り返して炉温を上げてゆくのであるが、前述のバイメタルを用いた場合にこの動作は1°につき2~3回であった。

炉のヒーターは温度が上昇するにつれて自動的に強くしなければならない。このために調節用および保温用ヒーターの両回路にそれぞれ7個の抵抗を直列に入れ、バイメタルのダイヤル回転のギヤと連動して回転するスライド接点により順次抵抗を抜いて電流を強くする方式をとった。炉温の上昇速度は予備実験により1分間に6°程度とするのがよいことがわかったので、両回路に挿入する各抵抗の抵抗値とその切換温度はFig. 1に付記したとおり実験的に定めた。これをワット数に直すと常温付近で約22 Wで、約20°上がるごとに8~14 Wずつ増加し、300°付近で約170 Wになる。

光電管と光電流増幅 光電管は写真の露出計用市販品(セコニック)を用い、これに直径14 mm., 焦点距離25 mm. のレンズ1個を組み合わせ、光電流増幅は真空管1個を用いて組み立てた。試料照射用の電球は2.2 V ニップル球で、その電源はトランス5 V からとり、可変抵抗を入れて明るさを調節できるようにした。

光電流増幅によってリレーにかかる電圧は、照射電球の明るさと試料の量に関係するが、試料を約2 mg. 用いる場合に、暗電流電圧を約30 Vに設定すれば、試料を挿入したときの電圧は約60 Vになる。試料が溶けはじめてから溶け切るまでわずかながら時間がかかり、この間炉の温度は徐々に上昇を続けているから、どの点でリレーを働かせ温度の上昇を停止するかは融点の測定値に影響する。このことは試料、バイメタルおよび温度計に対する熱の伝達の遅れと相互関係があるが、予実験的研究の結果、試料が約2/3溶けたときリレーを働かせるの

Fig. 1. Wiring Diagram of the Apparatus

- H₁: heater, 1A, 95 Ω, maintains partially the temperature
- H₂: heater, 1A, 95 Ω, regulates the temperature
- H₃: heater, 100 V, 60 W, stops the buzzer
- R₁: resistances and sliding controller, driven by M₂, changed at the temperatures in the inner column, and control H₁
- R₂: resistances and sliding controller, work as R₁, and control H₂
- R₃: resistance, fixed 15 Ω plus variable 10 Ω
- M₁: induction motor of 2 poles, rotates fans
- M₂: geared motor, drives the rise in temperature
- MB: motor brake, eliminates the inertia
- BM₁: bimetal regulator
- BM₂: bimetal relay, buzzes intermittently the buzzer
- B: buzzer
- PT: phototube, CdS-type
- NL: nipple lamp, 2.2 V
- L: pilot lamps, 100 V, green and orange

がよいことがわかった。このときの電圧は約 45 V である。よって前項と同じ形式のリレーを改造し、45 V 前後で作動するように調整した。

暗電流および光電流は融点測定値に密接に関係するから、両者なるべく精密に調整する必要がある。したがってリレーと並列に 100 V の電圧計を入れ、両電圧のところに赤および青の点を目印につけておき、機械的な操作に便利ようにした。

このリレーは 2 回路のうち 1 回路は光電流が強いとき温度駆動モーターに通じ、他の回路は光電流が減少したときブザーおよびパイロットランプ（橙）に通ずるようにした。

その他の部品 ブザーは小型電磁石を用いて自製し、これを断続的に短時間鳴らすために市販バイメタル（東芝ポット用）に 60 W ハンダコテ用ヒーターを組み込み、ブザーと同時に電流が通ずるようにした。またクラッチを自動にしたときのみ温度駆動モーターに電流を通ずるスプリングスイッチおよび炉温が 300° 以上になると駆動モーターの電流を切る回転スイッチを取り付けた。

温度計は前報⁵⁾と同形の棒状のものをを用い、試料挿入用ガラス板も前報⁵⁾と同形のものをを用いた。

本装置の外観は Fig. 2 のとおりである。

Fig. 2. Outside View of the Apparatus

Fig. 3. Automatic Rise in Temperature of the Furnace
The room temperature was 25°

融点の測定とその結果 本装置の炉温上昇曲線は自動の場合 Fig. 3 のとおりで、室温により多少の差はあるが、1 分間に 5~8° の割合で上昇する。

融点の測定はつぎの順序による。

1. 電源スイッチを入れ、光電流を調節してメーターの針を赤点に合わせる。
2. 試料約 2 mg. を付属のガラス板の一端上で微細な粉末とし、直径 6~7 mm. の円形に広げ、もう 1 枚のガラス板で挟んで炉に挿入する。このときメーターの針が青点にくれればよいが、はずれているときには試料の量を調節して合わせる。
3. 駆動温度ダイヤルの目盛を予想する融点の 20~30° 下に合わせ、クラッチを自動に切り換え、ヒーターとブザーのスイッチを入れる。
4. ブザーが鳴ってから 30 秒~1 分後に水銀糸の動揺が安定するので、温度計の目盛を読む。
5. 融点が予想できないときには第 1 回は急速に温度を上げて大体の融点を知り、第 2 回に測定する。
6. 急速に温度を上げるとき、または炉を予熱するときには、クラッチを手動に切り換え、ヒーターのスイッチを入れ、駆動温度ダイヤルを右に回す。
7. 測定がすんだらヒーターとブザーのスイッチを切り、炉の蓋を開くと急速に冷却する。

融点基準として用いられる物質を融点が一になるまで精製したもの 5 種、および薬局方品 2 種（バニリン、フェノールフタレイン）について各 50 回融点を測定して標準偏差を求めると Table I のようになる。温度は水銀糸の動揺が安定したのちもきわめてわずかな振動があるので、その最高値を読んだ。

この融点は温度計露出部につき未補正の値であるから、文献記載の補正融点には一致しないが、前報の常量法および微量法の値とほとんど一致している。標準偏差はフェノールフタレインを除きいずれも 0.3° 以内で、融点による同定の目的には十分に使えることがわかる。このうちイサチンは橙赤色であり、サリチル酸は昇昇性が大

TABLE I. Standard Deviation of Observed Melting Points
in 50 Separate Determinations

Substance	Mean value of m.p., uncorrected (°C)	Standard deviation (°C)	m.p., in the literature (°C)
Benzophenone	47.7	0.26	48.1 ^{a)}
Vanillin	81.2	0.25	80.5~83 ^{b)}
Benzoic acid	121.3	0.21	122.36 ^{a)}
Salicylic acid	156.1	0.28	158.3 ^{a)}
Isatin	198.9	0.29	200 ^{c)}
Carbanilide	237.2	0.27	240 ^{c)}
Phenolphthaleine	256.4	0.43	258~262 ^{b)}

a) N.D. Cheronis, J.B. Entrikin: Identification of Organic Compounds, (Interscience Publishers, 1963)

b) The Pharmacopoeia of Japan, 7 Edition

c) S. Veibel: Identification of Organic Compounds, (Gad Publisher, 1966)

きいが、このような物質でも大差なく測定できる。なおバイメタルの性質として高温になると感度が悪くなるが、もっと性能のよいバイメタルを使うと精度はさらによくなるであろう。

これを要するに本装置は試料が少量ですむこと、操作が簡単であること、短時間で測定できること、精度がよいこと、および構造が比較的簡単で安価に製作できる可能性があることから考えて、実用的価値があるものと思われる。

本装置の試作について1部協力して頂いた大倉洋甫、矢野弘重の両博士、炉温の上昇速度および融点の測定に協力して頂いた鳥海裕代嬢に感謝します。

九州大学薬学部