

サイエンス入門 化学 融点測定 melting point determination

- [目的] 1. 温度の測定法を知る
 2. 融点測定の方法を習得する。
 3. 融点の観察から物質の純度検定ができること、
 混融試験により、物質の同定ができることを知る。

1. 温度の測定器具

① 水銀温度計 (精度がよい)

割ったとき、水銀の蒸気を吸入しないように注意が必要。肺を通じて人体に取り込まれ、主に腎臓や神経に悪影響を及ぼす (水銀中毒)。

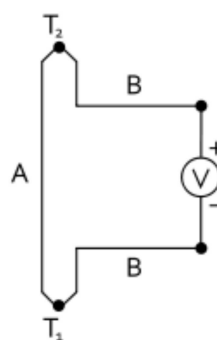
② 赤液温度計 (着色したペンタンやトルエンなどの油が入っている)

アルコール温度計という人がいるが、アルコールは入っていない。有機液体温度計ともよばれる。

③ 熱電対温度計 (高温の測定ができる)

異なる二種の金属を接合すると、2つの接合点の温度差に応じた電圧 (熱起電力という) が発生し一定の方向に電流が流れることを利用した温度センサ。異種金属の2接点間の温度差によって熱起電力が生じる現象をゼーベック効果という。アルメル(-)ークロメル(+), 銅(-)ーコンスタンタン(+), 白金(-)ー白金ロジウム合金(+)などがある。ガス器具の立ち消え防止装置に応用されている。

ベックマン温度計は水銀温度計で特に目盛り間隔を大きくして温度の読み取り分解能を高くしたものの。0.001℃の分解能。その反面測定範囲が5℃と小さくなるという欠点を持ち、基準温度で校正することができないので、相対的な温度比較にのみ用いられる。たとえば融点や沸点の微小な変化の測定に用いられた。それらの計測も現在は電気的な方法で計測されるので、学生実験などで用いられるだけになっている



熱電対の回路



④ サーミスタ温度計 (精度がよい)

サーミスタ (thermistor) とは、温度変化に対して電気抵抗の変化の大きい抵抗体のことである。この現象を利用し、温度を測定するセンサとしても利用される。センサとしては-50℃から500℃前後まで測定ができる。ニッケル、マンガン、コバルト、鉄などの酸化物を混合して焼結したものである。

⑤ 赤外線放射温度計 (非接触で高速に測定できる)

物体から放射される赤外線や可視光線の強度を測定して、物体の温度を測定する温度計である。物質によって熱放射の放射率が異なるため、放射率の補正を考慮しないと、測定温度が正しく測れない場合がある。放射率は黒体を1としたとき、ゴムやセラミックなどでは0.95でおおよそ測定できるが、金属等表面光沢がある物は0.9未満であり一般的に放射率が低く誤差が大きくなる。



白熱している物体(可視光線を出している物体)の温度を測定する機器をパイロメーターという。

これらの赤外線や可視光線といった熱放射は黒体放射によって生じ、温度と放出エネルギーとの関係を表すシュテファン=ボルツマンの法則およびプランクの法則によって、物体の温度を算出することができるのを活用している。

(色温度, Planck's law of black body radiation, 黒体放射などを調べておこう。)

- ⑥ **ガリレオ温度計** ガリレオが発明した温度計ではないが、1592年ガリレオ・ガリレイが球付のガラス柱を水面に倒立させて、球部を暖めることによって水面が変化することを示したことにちなんで名付けられた。最初に体温計を創始したのは、ガリレオの同僚のサントーリオ・サントーリオで1612年のことである。これが最初の温度計で現在では空気温度計と呼ばれる。



2. 液浴による融点の測定

実験は要領よく

- ★ 一般に1℃くらいの温度範囲(測定誤差の範囲)で融ければ、その物質は純粋であると見なす。
- * 温度計の測定値は液浴の温度であり、試料の温度そのものではない。しかし、ゆっくり昇温すれば測定物質とほぼ同温となる。
- * 普通の温度計の目盛は、温度計全体がその温度になったときの温度を示している。融点測定では、大部分が液の外に出ているため、厳密には4.の補正をする必要がある。(今回は補正をしない)

[準備] 融点測定管, 温度計, コルク栓, シリコンオイル, ブンゼンバーナー, 着火器具, 毛管(3)
輪ゴム, スパチュラ, シャーレ(小), ルーペ

- (1) 片側を閉じた、内径1~1.5 mm, 長さ約50 mmの毛管(キャピラリー)を準備する。
- (2) 試料粉末(尿素とケイ皮酸)を2~3 mmの高さになるように、隙間なくきっちり毛管に詰める。
- (3) 試料2本を温度計の両側に輪ゴムで取り付け、融点測定管にセットする。
- (4) バーナーに点火し、空気を入れた青い炎でできるだけ小さい炎にする。測定管の底をあぶったり、離したりして、ゆっくり昇温する。
- (5) 予想融点の20℃下までは、あぶる時間をやや長くし、1分間に5℃の速さで昇温する。

その後は、時々あぶる程度にして毎分1~2℃の一定速度で昇温していく。

[昇温をできるだけゆっくりすれば正確な結果が得られる。]

尿素の構造式を調べて記せ

ケイ皮酸の構造式を記せ

(6) 融け始める前に、半融の現象（粉全体が縮んで汗をかいて湿ったようになる現象）が見られたときはその温度を記録しておく。半融にならないことが多い。

融け始めと融け終りの温度を 0.1℃の位まで目分量で読み記録する。目盛りが読みにくければルーペを使用する。

(7) バーナーの火を消し、毛管を取り出す。オイルをキムワイプでぬぐい取り、毛管をはずす。

※さめるまで、オイルの部分に触れないこと。高温であり、やけどに注意。

連続して測定するときは、あおいで空気冷却する。早くするには、60℃程のお湯に浸して冷却する。

3. 混融試験 mixed melting point test

★ 不純物を含んでいると、融点が下がり、しかも融点範囲が広がる。

2つの物質を混ぜて融点を測定すれば、同一物であるか、異なる物質であるかを判断することができる。

(1) 尿素とケイ皮酸をほぼ同量スパチュラの小さじで取りよく混ぜ、毛管に詰める。

(2) 融解の様子をよく観察しながら、融点を測定する。

4. [参考] 融点の補正

普通の融点測定装置では、温度計の大部分が浴の外に露出しているため、温度計の読みは実際の融点より少し低くなる。この誤差を補正するためには、図のようにして、融点測定用温度計Aの水銀柱の露出部の中心付近の温度を別の温度計Bで測り、つぎの式で計算した補正値を測定値に加えればよい。

露出部に対する補正の算出

$$\Delta T = \frac{(T - T')(T - t)}{6300}$$

T: 融点測定用温度計 A の読み

T': 加熱浴の液面の位置にある温度計 A の目盛

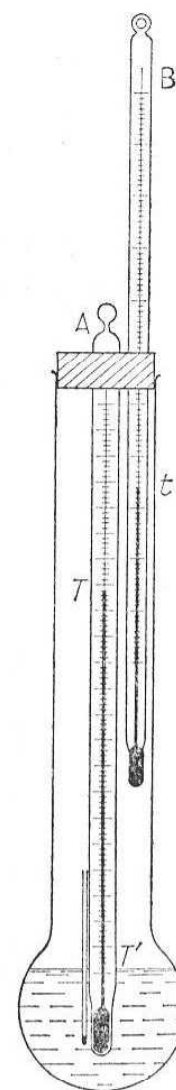
(0℃目盛が液面より上にあれば T' は負号をとる) ※¹

t: 補正用温度計 B の読み (温度計 A の水銀柱露出部の平均温度)

普通の融点測定装置では、露出部の補正は 100℃付近で 1℃前後、200℃付近で 3～5℃、300℃付近では 5～10℃程度になる。

以上のようにして求めた融点の正確さを知るために、融点測定の標準となる化合物を利用する方法がある。尿素 132.7℃、サリチル酸 159.0℃などは、容易に純粋な結晶が得られやすく、その融点が比較的正確に測定されており融点測定標準物質として利用される。試料の融点に近い融点をもつ標準物質について、同じ装置で融点を測定して比較すればよい。たとえば試料の融点が 160.0℃と読まれたとすれば、同じ装置で (なるべく同時に) 純粋なサリチル酸の融点を測り、159.0℃となれば、試料の融点 160.0℃は正しいことがわかる。また標準物質としてのサリチル酸の融点が 156.0℃と読まれたら、試料の正しい融点は 163.0℃となる。

※ 1 普通の融点測定装置では温度計のごく一部が浴液の中に入っているだけであるから、温度計の 0℃の目盛はたいいてい液面より上にあり、T' は負の値をとる。また多くの複合、液面には目盛がない。このような場合には温度計の液面の部分に目印をつけておいて、0℃以下の目盛を外挿によって求める。



図

