メタノールの比重について

On Specific Gravity of Methanol

山 本 為 親*・国 元 新*

Tamechika YAMAMOTO Susumu KUNIMOTO

I. 序 説

メタノール比重の文献が、測定者によってかなり違った数値を示していることに気付かれた方も多いと思われる。また最近までの日本工業規格に記載されたメタノールの比重の数値が過大であって高精度に精製されたメタノールの比重がしばしば比重—濃度表の外にでることが近年折々指摘されていた。筆者らはこの点を究明する目的で、純粋のメタノール試料を製造し、その純品であることを確かめた上で比重測定を試みたので、その結果について記述すると共に、従来数多くのメタノール比重の測定がどのようにして行われてきたかを紹介してなにかのご参考に供したい。

メタノールの比重の文献が測定者により一定していないことの理由としては、完全に純粋なメタノールが容易には得にくいこと、高純度のメタノールが空気中ではなほだ吸湿し易いことの二点とその主なものであると考えられる。一昔前の木材乾留で得られた木精は多種の不純物を含んでおり、その精製はなみなみならなかったものと思われる。メタノールの比重に関する数多くの文献の中でも、試料のメタノールの製造法・精製法および比重の測定法について詳細に報告しているものは比較的少いが、表1に記載した文献には、かなり詳細な記述もあり、そのいくつかは International Critical Table をはじめ著明なテーブル類に引用されている。この表以外の文献は、その大部分が比重以外の他の恒数の測定や、メタノールを使用する反応などを行うさいに一応の純度を知る意味などから比重測定を行ったもので、その測定精度などに疑問のあるものが多い。

* 日本瓦斯化学工業 KK 研究部 (新潟市榎町 5 番地)

表 1 主要な文献によるメタノールの比重

測 定 者	0°C	10°C	15°C	20°C	25°C
1) Dittmar, Fawsitt	0.81018	(9.7°C) 0.80120	(14.7°C) 0.79667	(19.7°C) 0.79202	
2) Loomis		0.80065		0.79133	
3) Young, Fortey	0.81000				
4) Crismer			0.79598	0.79140	
5) Klason, Norlin	0.80999	0.80069	{*0.79578 0.79601 *0.79578	0.79134	
6) Gyr			0.79578		
7) Doroszewski, R.					
8) Young	0.81000	0.8008		0.7915	
9) Ewart, Raikes					0.78641
10) 内田, 加藤			0.79614	0.79149	

* は真空補正を行っていないもの

メタノール比重の多くの文献ではその試料についての分析ないし検定について詳述しているものは数少い。最近の分析化学の発達によって物質中に含まれる微量の不純物の検定が可能になってきているので、精製した試料が純品であることを確かめた上で、改めて比重測定を行うことには大いに意義のあるものと思われる。そこで筆者らの試みた精製法、検定法、比重測定法を記載し、これによって得られた結果について以下に記述する。

II. 試 料

1. 製造法 純粋なメタノールを製造する方法として古くから行われたものは、メチル基を有する結晶性化合物を精製した上で、これを分解してメタノールを遊離させる方法である。Dittmar, Fawsitt¹⁾ はシウ酸メチルを使用し、同様に Loomis²⁾, Young³⁾ もシウ酸メチルをアンモニアでケン化してメタノールを製造している。また一方 Klason, Norlin⁵⁾ はメチル硫酸カリに硫酸を加えてメタノールを遊離させる方法によっている。その他の文献では比較的純粋なメタノールから混在

する不純物を他の方法で取除くことがいろいろ試みられ、留で精製を試みたものが最も多い。たとえば Young, Fortey³⁾, Ewart, Raikes⁹⁾, 内田俊一, 加藤弘人¹⁰⁾, Clifford, Campbell¹¹⁾ などである。

最近の市販の工業用合成メタノールはかなりの純度が高く、その中の不純物の量はきわめてわずかである。これらの不純物に関しては、荒木峻氏らの質量分析による研究¹²⁾および益子洋一郎氏らの赤外線吸収およびラマンスペクトルによる研究¹³⁾がある。これらの研究によれば合成メタノール中の不純物としては、水を除けばエタノールが最も多く(荒木氏の研究では 0.1%程度)その他ははるかに少量と推定されるが、イソブタノール、アミルアルコールなどのアルコール類と、炭化水素類(ヘキサン、ヘプタンなど、および C₉以下の芳香族炭化水素)がこんせき程度は存在する可能性がある。筆者らが原料として使用したメタノールは新潟の天然ガスを原料とした合成メタノールであるが、質量分析の結果はエタノール以外の不純物はほとんど検出されないものであった。

このメタノールの精製には、これから結晶性のエステルを合成してエステルの形で精製することとし、エステルとしてフマル酸メチルを合成した。フマル酸メチルは mp 102°C, bp 190°C の昇華性物質でよく結晶する。原料メタノール中の最も多い不純物であり、かつ他の方法では容易には除去しにくいと思われるエタノールは、フマル酸エステルになれば mp 0.6°C, 常温で液状であるので、再結晶により容易に除去しうものと考えられる。古くから用いられたシユウ酸エステルも同じ意味で使用できるが、エステル合成および再結晶のさい、フマル酸エステルの方が収率よく操作上有利である。フマル酸メチルの再結晶溶剤としては水を用いた。3回再結晶を繰返した後カセイカリ水溶液と加熱還流下にケン化し、生成せるメタノールは蒸留して水と共に留出させた。次いでこの水溶液をガラス製充テン塔で精留し、さらに80段相当のConcentric型精密蒸留装置で精留を行った。これらの操作に使用した器具はすべてガラス製で、接続部はすり合せとして不純物の混入を防いだ。

2. 脱水法および水分測定 メタノールの比重測定にあたっての脱水法についても従来種々研究され、測定者によりそれぞれ異った方法を採用している。その方法は、精密蒸留法 (Young, Fortey³⁾, Young⁸⁾, Ewart, Raikes⁹⁾ 内田, 加藤などが行っている), 酸化カルシウムや酸化バリウムと加熱する方法 (たとえば Dittmar, Fawsitt¹¹⁾, Parks¹⁴⁾, McKelvey, Simson¹⁵⁾ など), 金属ナトリウムや金属カルシウムを加えて蒸留する方法 (前者は Loomis²⁾, Crismer⁴⁾, 後者は Klason, Narlin⁵⁾ な

ど), 金属マグネシウム法 (Bjerrum, Zechmeister¹⁶⁾), アルミニウムアマルガム法 (Hartley, Raikes⁷⁾) などである。これらの脱水法によって得られた脱水状況の検定法としては、古くは同一試料について他の物理恒数を測定するとか、脱水を繰返して比重を測定し、その測定比重に変化のないことを確かめる方法などが行われたが、Kahl Fischer 試薬を使用する電気滴定法はこの種の検定には好適と思われる。

筆者らは、前述の脱水法のうち金属マグネシウムとアルミニウムアマルガム法とが脱水効果および操作上良好であったので、主としてこの2法を検討し、マグネシウム粉末を乳ばちでよくすったものが取り扱い易く、効果も良好であることを見出した。すなわち水分 0.3%程度 of メタノールに対し数%のマグネシウム末を加えて数時間加熱還流後蒸留すれば水分は 0.002%程度にまで脱水できることが知られたが、この程度に脱水すれば比重の測定精度にほとんど影響を与えない。この程度の微量水分が問題の場合には、空気中の湿度によりガラス器具や容器に付着している水分が影響するので、器具や容器の乾燥およびその後の取り扱いがはなはだ重要である。

3. 純度の検定 精製試料に対する純度の検定法は紫外吸収スペクトルと質量分析とによった。紫外吸収で検出しうる不純物の種類と量とには限度があるのであまり適切な検定とはいえないが不純物の混在は認められない。質量分析の結果はエタノールは全く検出されず、その他の不純物の存在も全然認められなかった。

III. 比重測定法

1. ピクノメーター ピクノメーターについても、測定者により様々な型式のものが用いられ、中には精度に若干疑いのもたれるものもある。Dittmar, Fawsitt¹¹⁾ の比重ビン は内容 20 cc の頸部の細い円筒で、その頸部に 1 mm が 0.01 cc に相当する目盛を刻んだものである。Klason, Norlin⁵⁾, Gyr⁶⁾ は内容積 40 cc 程度で、温度計と長い目盛付の頸をもった比重ビンを使用し、Ewart, Raikes⁹⁾ は Hartley, Barrett¹⁸⁾ および Apprebe²⁰⁾ の2種のピクノメーターを使用している。これらのピクノメーターは形状は異なっているが、いずれも円筒の頸部と底部とに毛細管を連結し、底部からの毛細管は上方に曲げて全体の形が“v”字型をしたタイプのものである。さらに Young⁸⁾, 内田, 加藤¹⁰⁾ は Sprengel型ピクノメーターを使用している。Young のものはフタを有しないが、やはり取り扱い中の試料の吸湿および蒸発からフタは絶対に必要である。ピクノメーターは内部の洗浄、乾燥、試料の充テンなどの取り扱い操作の簡

便と精度の点を考慮すれば Sprengel 型がよいと思われる。筆者らは内容 15 cc 毛細管およびすり合せフタ付の Sprengel 型を製作して使用した。

2. 恒温装置 メタノールは比重の温度による変化がかなり大きいので測定温度の誤差は極力小さくしなければ正確な測定値は到底望みえない。温度 $1/10^{\circ}\text{C}$ の違いはメタノールの比重の数値で小数点以下 4 桁目が約 1 程度変化する。筆者らは温度変化を小さく保つために恒温水ソウの中に別の恒温水ソウを浸して 2 重式とし、電子管式リレーによる温度調節器を使用することにより $\pm 1/100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に保った。温度変化は $1/100^{\circ}\text{C}$ の目盛をもつベックマン寒暖計で読み、絶対的な温度は検定表付標準温度計を再検定したものと比較して決定した。

3. 秤量 ピクノメーターの秤量に使用した天秤は普通の化学天秤であるが、使用に当ってナイフエッジなど主要部を新品と取換手入を行い、分銅は検定表付標準分銅により補正して使用した。

4. ピクノメーターの操作法 メタノールは空気中の水分により容易に吸湿するので、ピクノメーターへの充テンに当っては、吸湿用シリカゲルを内蔵した乾燥箱中で操作して試料の吸湿を防いだ。また秤量時のピクノメーターのガラス表面の吸湿は天秤箱内に多量の乾燥剤を使用してその影響を防ぐように努めた。測定にさいし恒温ソウ中で湿った空気を呼吸することによる試料の純度の低下を考慮して、測定ごとに常に密栓して蓄えられた新しい試料を使用した。

5. 純水 比重測定に必要な純水は、モノベット型イオン交換樹脂純水製造装置によって得られた水を使用した。純度は比抵抗 $10^6 \Omega$ で、ケイ酸含量は 0.1 ppm の分析結果であった。

IV. 比重測定結果

比重の測定は 20.00°C , 15.00°C , 10.00°C の 3 点について実施した。各温度につき 2~4 個のピクノメーターを使用しておのおの数回ずつ測定し、各ピクノメーターごとに真空補正して計算した比重についてさらに平均して比重を求めた。秤量操作時ピクノメーターガラス表面の吸湿による影響は、天秤箱内部に多量の乾燥剤を準備したほか、ピクノメーターの懸垂後一定時間後に秤量するようにして防いだので、空ピクノメーターの秤量値のばらつきは 0.0001 g 以下であった。水および試料を充テンしたさいの秤量値のばらつきは若干大きく、 $0.0002 \sim 0.0004 \text{ g}$ の平均誤差を示したが、これは大部分毛細管の目盛に合わせる際の視差による試料のはかりとりに伴う誤差と、一部は測定時の温度の変化に伴う誤差と考え

られる。この秤量値から計算される比重の数値は、小数点以下 5 桁目において ± 3 以内の平均誤差に当る。

測定結果は次のごとくである。

$$D_4^{20} \text{ vac} = 0.79134$$

$$D_4^{15} \text{ vac} = 0.79583$$

$$D_4^{10} \text{ vac} = 0.80047$$

この数値は数多い文献の中、最も低い比重の数値を報告しているものとほぼ一致するものであった。

V. む す び

前世紀末以来発表されてきたメタノールの比重の文献を紹介し、最近筆者らが実施したメタノールの比重測定の結果について記述したが、メタノールの比重に限らず一般の精密な比重測定になにかの役に立てば幸甚である。

終りに本研究の実施に当り、終始ご指導を戴いた東京大学安東新午教授、実験設備その他でご心配戴いた米田幸夫助教授、ならびに質量分析を引受けて戴いた荒木峻南教授に対し深く感謝の意を表する。

本研究はメタノールホルマリン協会より依託され、資金の援助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) W. Dittmar, C. A. Fawsitt, *Trans. Royal Soc. Edinburgh* **33** 509 (1888)
- 2) E. H. Loomis, *Z. physik. Chem.* **32** 588 (1900)
- 3) S. Young, E. C. Fortey, *J. Chem. Soc.* **81** 717 (1902)
- 4) L. Crismer, *Chem. Centr.* **1904** I, 1479
- 5) P. Klason, E. Norlin, *Chem. Centr.* **1906** II, 1480
- 6) J. Gyr, *Ber.* **41** 4326 (1908)
- 7) A. Doroszewski, M. Roshdestwenski, *Chem. Centr.* **1910** I, 154
- 8) S. Young, *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* **12** 388 (1910)
- 9) F. K. Ewart, H. R. Raikes, *J. Chem. Soc.* **1926** 1907
- 10) 内田, 加藤, 工化 **37** 1166 (1934)
- 11) G. Clifford, J. A. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5449 (1951)
- 12) 荒木, 高山, 工化 **59** 976 (1956)
- 13) 益子, 佐伯, 吉本, 富田, 工化 **59** 239 (1956)
- 14) G. S. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* **47** 340 (1925)
- 15) E. C. McKelvey, D. H. Simpson, *J. Am. Chem. Soc.* **44** 110 (1922)
- 16) N. Bjerrum, L. Zechmeister, *Ber.* **56** B, 894 (1923)
- 17) H. Hartley, H. R. Raikes, *J. Chem. Soc.* **127** 524 (1925)
- 18) Hartley, Barrett, *J. Chem. Soc.* **99** 1072 (1911)
- 19) Applebey, *J. Chem. Soc.* **97** 2000 (1910)