輕質油の化學的試驗法の考察(上)

(原文 The Chemical Examination of Gasoline and Light Mineral Oils,

D. A. HOWES, *J. Inst. Petroleum Techn.*, 1930, 54—71)

デイー・エイ・ホーウエス

緒 論

ガソリン及び輕質鑛油類の化學的分析法は過去數年間に於て著しく注意を拂はれたる問題にして之に關する玉石混淆の研究報告亦多數發表せられあり

此の問題に關する文献を検すれば明なる如く炭化水素類分析法の極めて不満足なる状態にある根本的の理由は純炭化水素に關する化學的研究が有機化學中最も取殘されたる状態にある事にして、現在芳香族炭化水素を除きては其の性質の詳細に研究せられたる炭化水素は極めて稀にして唯僅に擧げ得べき研究すら其の供試試料の純度に疑問あり從てその結果に矛盾多きを免れず

本文の目的は輕質油分析法の新法を提示し或は從來の研究に就て月旦を爲さんとするものに非ずして從來發表せられたる最も主要なる文献を一括して簡単に記載し夫等を吟味せんとするにあり、以下全文を三部門に分ち夫々不飽和族、芳香族並びにナフテン、パラフィン兩族炭化水素の定量分析法に就き述べんとす

不飽和炭化水素の定量法

不飽和炭化水素の定量は次の諸法に依り行はる

- (一) 硫酸に依る溶解
- (二) ハロゲン類の吸収
- (三) 水銀鹽類に對する反應
- (四) オゾンに對する反應
- (五) 過安息香酸に依る酸化
- (六) チオシアノーゲンに對する反應
- (七) 其他

硫酸に依る定量法

不飽和炭化水素は芳香族並びに他の炭化水素類を侵さざる程度の濃度低き硫酸に依り作用せらるゝは一般に認められたる事實にして此の方法は精密度に於て缺くるも極めて迅速且つ輕便なる分析法として古より使用せられあり、此の場合の化學反應は極めて複雑にして反應の條件に依り生成物は異なるも主としてアルコール類モノ及びディアルキルエステル類及びその重合體より成り硫酸の不飽和炭化水素に對する作用は其の分子量及び分子構造並びに使用する酸の濃度に依り著しく異なる

オレフィン類及び其の水素の幾つかが他の原子團により置換せられたるエチレン類が硫酸に作用する傾向は夫等が臭素と反應する傾向よりは明に小なれ共メチル基の如き陽性原子團を以て置換すれば著しく活性度を増大す、インブテン $(CH_3)_2C=CH_2$ は攝氏一七度に於て六三%の硫酸に依り速かに且つ完全に溶解せられ一方テトラメチルエチレン $(CH_3)_4C=C(CH_3)_2$ は常溫に於て七七%の硫酸と完全に反應す、二種のペンテン $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH=CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH=CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ に就きて看るに六六%硫酸に對し後者は前者に比し一層容易に溶解す、(Michael & Brunel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 41, 1919, 118) 即ミカエル及びブルーネルに依れば脂肪族炭化水素に於てはアルコール及びアルキル硫酸エステルを生成する傾向は分子量の増大と共に減少しペンテン類及びヘクセン類に於て最大値を示すものゝ如し、ブルックス及びハンフレイ (Brooks & Humphrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1918, 822) も此の事實を認め分子量の大なるオレフィン類の重合はアルコール生成に次いで起る事を示せり、從て最後の生成物の相違は主として單純なるアルコール類の安定度如何に依る、斯くの如く同一條件の下に於ても三エチルペンテン—二は七二%のアルコールと一二%の重合體とを生ずるに反し二メチルウンデセン—二は九七%の重合體と痕跡のアルコールとを生成するに過ぎず、又第二オクチルアルコールは攝氏二〇度に於て八五%硫酸と反應せしむればオクテン重合體たる $C_{16}H_{32}$ 及び $C_{14}H_{28}$ を生じ其の生成量は放置時間と共に増加す、之等の變化の機構は明ならざれ共生成アルコール類は最初に生ぜしアルキル硫酸の加水分解に依ると推定せらる

然れ共ペンテン、ヘクセン及びヘプテン類のモノ硫酸エステルは攝氏一〇〇度に於てさへ加水分解の速度極めて小なる故上記の反應は一般的には適用し難し、アルコール類の最大の收量は水を含有する硫酸を使用する際に得られ硫酸濃度九五%の時よりも八五%

の方多量のアルコールを生成す、ブルックス及びハンフレーは此の事實を説明する爲に冷溶液中に於けるアルコール類の生成は硫酸の一水和物即ち $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或は一層高位の水和物との反應に依るものとなせり

重合に關する化學的研究はモーレル(Morrell, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1927, 794)ブルックス及びハンフレー(前出)、ジャーベルト及びノーリス(Joubert & Norris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, 873)等に依りて行はれたるがブルックス及びハンフレーは重合體は母體のオレフィン類よりも硫酸に對して一層安定なるも然も二重結合は依然として保有する事實を發見せり、之等の重合體は油の精製に際し廢酸と共に除去せらるゝ事なく大部分油層即ち精製油中に殘留す、此の不飽和炭化水素が硫酸に依りて重合せらるゝ機構を説明するに次の如く推定する事を得、即ち先づ附加反應に依り硫酸エステル或はアルキル硫酸を生じ此の附加生成物が次いで他のオレフィン分子と反應して重合體を生ず、此の際遊離せられた硫酸は理論上反復作用す (Kondakow, *J. pr. Chem.*, 54, 1896, 442.)

イソプレン

イソブチル硫酸

$\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$

ジイソブチン(或はイソオクテン)

チールの分子價説 (Thiele's theory of partial Valency) に依りても重合作用は説明せらる可し (Ormandy & Craven, *J. Inst. Petrol. Techn.*, 13, 1927, 311, 844) 即ち此の説に依れば二重結合の炭素原子は分子價或は殘餘親和力を有する故此の假定の下に次の如き反應機構が推定せらる

イソブチン

ジイソブチン

更に進んで分子が移動性を有し且つ不安定なる状態の水素原子を含み之が或る分子より他の分子に移動し此の際に重合作用を惹起するものとも想像せらる、上記の説の何れに依るも二個の全然相違せる分子も同様に反應し得べく之により總ての高級重合體の生成をも説明するを得、オルマンディー及びクラヴン(前出)は所謂オレフィン類の重合體は事實上パラフィン系炭化水素に等しく之等は完全に飽和せりと主張せしが此の見解に對しては反對説あり(Morris & Joubert, *J. S. C. I.*, 48, 1929, 70 r.)

以上に依り不飽和炭化水素の精密なる定量分析には硫酸法は不適當なるを知る、即ち重合體は酸に依る除去不可能にして定量的結果を得難し、尙硫酸エステル類も殘餘の輕質油に可溶性にして除かるゝ事無く唯アルコール類のみが酸にて分離せらるゝに過ぎず、從て若し硫酸を定量分析に使用せんとするなれば其の濃度は硫酸の作用に依り生ぜし安定なる重合體をも完全に溶解し然も他の炭化水素殊に芳香族炭化水素に對し作用せざる程度の濃度を選まざるべからず、然るに後述の如き理由に依りかゝる濃度の選定は極めて困難なり

オルマンディー及びクラヴン(*J. Inst. Petr. Tech.*, 12, 1926, 68)は揮發油を各種濃度の硫酸を以て處理せしに殘留油の比重及び屈折率は酸濃度が八八%に至る迄は漸次上昇するを認め著者等は之を不飽和炭化水素が重合及び除去せらるゝものと説明し之以上の強硫酸を使用する時は芳香族炭化水素が作用を受け從て比重屈折率は低下す

ムーア及びホブソン(Moore & Hobson, *J. Inst. Petr. Tech.*, 11, 1925, 587)は不飽和炭化水素を完全に除去するには八八—九〇%硫酸の濃度を規定せるにリーゼンフルド及びバンテ(Riesenfeld & Bantes, *Erdöl & Teer*, 2, 1926, 587, 621)は九二—九四%硫酸を要すとせり、然れ共斯くの如き強硫酸は芳香族炭化水素をも除去するものにして例へばロイテル(Rauter, *Chem. Ztg.*, 1889, 830, 850)の記載に依ればメタキシロールは僅か八〇%の硫酸にさへ溶解せらる

カットウィンケル(Katwinkel, *Brenn. Chem.*, 8, 23, 353)は硫酸の作用は無水硼酸の添加に依り緩和せられ五酸化燐を加ふる事に依り促進し得るを發見し比重一・八四の硫酸一〇〇%に對し五瓦の割合を以て無水硼酸を加へたる物は不飽和炭化水素を完全に除去し然も芳香族炭化水素には何等作用する事無きを主張せり

エグロフ及びモーレル(Egloff & Morrel, *Ind. Eng. Chem.*, 18, 1926, 354)は又不飽和炭化水素を硫酸の作用に依り定量する際には重合作用が大なる誤差の原因をなす事實を認めて重合に對し補正の方法として下の如く記載せり、試験せんとする輕質油の最高沸

點を測定し八〇%硫酸を以て處理せる後再び此の溫度に至る迄蒸溜す、殘渣は重合せる炭化水素より成るを以て此の量を硫酸に依る減量に加算し以て最初存在せし不飽和炭化水素の量となす、然れ共此の補正も唯近似値を與ふるに過ぎず、何となれば或る種の不飽和炭化水素にありては其の重合生成物の沸點が原輕質油の最高沸點より低き場合あり、例へば沸點三八度のトリメチルエチレンは重合して沸點一五〇—一六〇度のジアミレン類の混合物を生じ之は英國市販輕質油の最高沸點が通常一八〇度附近なるに較ぶれば低しハウトン及びバウマン(Houghton & Bowman, *J. Inst. Petr. Tech.*, 11, 1925, 583)は分解ガソリンの場合には九一%硫酸を使用する際に重合の起る事最大なる事實を認めたり

不飽和炭化水素の定量分析に硫酸を使用する際には以上述べたる以外に尙次の如き誤差の原因あり、即ちクライメル及びスピケル(Kramer & Spilker, *Ber.*, 23, 1890, 3167)に依ればスチレンとキシロールは濃硫酸の存在に於て縮合してスチロキシロールを生じ又ブロンキ(Brochet, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 1893, 687)は脂肪族不飽和炭化水素はベンゾール同族體と同様に縮合する事を發見せり、例へばベンゾールとヘクセンがヘクシルベンゾールを生じ同様にトルオール及びキシロールも相似の反應を呈し且つ他の不飽和炭化水素もヘクセンの如き作用を有するものゝ如し

ブレイイ(Bray, *J. Inst. Petr. Tech.*, 12, 1925, 221)は斯くの如き縮合が起るや否やを確むる爲に輕質油及び純炭化水素の混合物に就き普通に不飽和炭化水素の定量に使用せらるゝ如き濃度の硫酸を加へて振盪せる試験の結果八五%硫酸を使用の際には最初存在せし芳香族炭化水素の三〇%が除去せられ八八%硫酸を用ふれば五〇%以上が除かるゝを認めたり

一個以上の二重結合を有する不飽和炭化水素はモノオレフィン類に比し更に容易に重合せらる、即ちアリレンは濃硫酸の作用に依りトリメチルベンゾールを生じクロトレンはヘキサメチルベンゾールを生ずる類なり、又環狀不飽和炭化水素は硫酸と作用して他の炭化水素を生ず、例へばメチルサイクロヘクセンはメチルサイクロヘクサン及びデヘプテン類の二個の異性體を生成し同時に多少のトルオールの生成を見る(Wischin, *Die Naphthene*, 1901)・デメチルサイクロヘクセンはデメチルサイクロヘクサン、二個のデオクテン及び少量のキシロールを生ず

以上述べたるが如く硫酸は不飽和炭化水素の定量用試薬としては全く不適當なり、即ち重合に依る誤差を除き得る程度の濃度の硫酸は芳香族炭化水素に作用し重合の外に更に新炭化水素を生成して結果を不正確にす

ハロゲン類の吸収に依る不飽和炭化水素の定量法

不飽和炭化水素は其の二重結合に依り容易にハロゲン類、鹽素及び臭素を吸収し單純なる附加反應に依り二鹽化物及び二臭化物を生成す、然れ共水溶液に於てはハロゲンの一部分は水と作用して次亞ハロゲン酸を生じ之がオレフィンに附加して次の如くアルコールのハロゲン誘導體を形成す

二個のハロゲン原子が單純なる附加反應のみを爲す場合には滴定法にて存在する不飽和炭化水素の「二重結合當量」を知り得べく之に依り試験せんとする輕質油の「不飽和度」即ち不飽和炭化水素含有量の近似値を得べし、一般にハロゲンは臭素及び沃素を使用し結果は一〇〇瓦の輕質油に吸収せられたるハロゲンの瓦數を「臭素價」或は「沃素價」として表はす、然れ共此の方法は存在する不飽和炭化水素の分子量を知るに非れば定量法としては價値少し、その反應はハロゲン附加反應と同時にハロゲン化水素の發生を招來する水素原子の置換行はるゝ爲複雑となる、而して此の置換反應は概して炭化水素の分子量の増大と共に著し、デヴィス (Davis, J. Am. Chem. Soc., 50, 1928, 2769) の四鹽化炭素溶液中に於けるオレフィン類の臭素化に關する研究に依れば一般に信ぜられしに反しエチレンの臭素化は極めて徐々にして若し溶液が水を含まず且つ強き光線より遠ざけらるゝ時は反應完了に數時間乃至數日を要す、然れ共此の場合極僅の水分の存在に依り反應は著しく促進せらるゝ、又エチレンを無水四鹽化炭素中に於て光線を絶ちて臭素化する際溫度を攝氏二五度より零度迄低下せしむれば次第に反應速度を増す、此の事實に關しデヴィスは此の場合の臭素化反應は主として臭素の水和物を媒介として進行し且つ水和物の濃度は溫度を二五度より零度迄下ぐるに従ひ順次増大するに依るものと推定せり、デヴィスは更にトリメチルエチレン或はデイソプテンの無水狀態に於ける臭素化に際しては溫度は殆ど影響を與へず且つ多量の臭化水素を發生するを認めたり

マートン (Hübl, Dinglers Polytech. J., 1884, 253, 281) 及びウィース (Wies, Ber., 31, 1898, 750) に依り案出せられたる沃素價測定法は脂肪油の不飽和度試験法としては常に有效なるも石油類の試験には適用し得ざる事明となり、ヒューブル法に於ては沃素及び第二鹽化水銀のアルコール溶液を使用する故測定に當り甚だ不便にして且結果は概して一致せず、ウィース法は一鹽化沃素の一〇分の一規定水醋酸溶液を使用し此の溶液は特殊の製法を必要とすれ共永く使用に堪ふ、以上二法は今日に於ては餘り應用せられず

ハヌス法(Hanus, *Z. Natur. Genussen*, **4**, 1910, 913)は古き諸法に比し多くの利點を有しバーン及びヒル(Dean & Hill, *Bureau of Mines Tech. Paper*, No. 181, 1917)は本法がマキルニーの臭素價法(Melhuiney, *J. Am. Chem. Soc.*, **21**, 1899, 1084)よりも好結果を示すと爲せり。ガーナー(Garner, *J. Inst. Petr. Tech.*, **14**, 1928, 695)は分解ガソリン中の不飽和炭化水素の定量にハヌス法を改良して使用せり。ハヌス法は臭素及び沃素の當量宛を氷醋酸に溶解せる試薬を用ゐる後述の如く適當に應用せば極めて正確なる結果を與へ得るものなり。

ラドクリフ及びポリクロニス(Radcliffe & Polychronis, *J. S. C. I.*, 35, 1916, 341)は重質鑛油類に對しヒューブル、ハヌス及びウィス各法を比較研究せる成績はハヌス、ウィス、ヒューブルの順にしてハヌス及びウィス兩者は略一致するを認め又ヒューブル法がアミレンに對し二時間の反應後理論數よりも甚だしく低き沃素價を與へたるに對しウィス法は満足し得べき値を示せり、ハヌス法に就きてはスミス及びツットル(Smith & Tuttle, *Bureau of Standards Tech. Paper*, No. 37, 1914)は油の沃素價は過剰のハヌス溶液が増すに従ひて増大する事を指摘し此の事實は更にエグロフ及びモレル(Egloff & Morrell, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 1925, 1259)に依り確められたるも油及びハヌス試薬の割合を一定に保たば同一の油に就きては沃素價は殆ど一定なる事を認めたり、其の結果は第一表に示す

第一表

	試料 A	試料 B	試料 C	試料 D
油量(瓦)	〇・二五	〇・一〇	〇・一二五	〇・〇八
ハヌス試薬(蚝)	四五	二〇	三〇	六〇
沃素價	七七・八	七八・〇	八二・六	一一・四
フアラガー、グルース及びガーナー (Faragher, Gruse & Garner, <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 13, 1921, 1045)	八二・六	八三・一	八八・六	一一・八
素に適用せし場合に就きて研究せる結果はモノオレフィン類の場合にはハヌス試薬より殆ど理論數に等しき沃素の吸收行はるゝもディ				
オレフィン類並びにヘプティンの如きアセチレン系炭化水素の場合には沃素の最大吸収量は恰も之等炭化水素がモノオレフィン類なり				
し場合に吸収せらるゝ量が消費せらるゝに過ぎず、例へばヘキサディエン及びイソプレンの場合沃素最大吸収量は其理論量の六三〇				
及び七四一に對し兩者何れも四二五の實測値を示すに過ぎざる類なり、上述の三氏は更に本法に依りて得られたる輕質油の沃素價は				

試料油とハヌス試薬の量の割合が變化するも實際上何等影響無きを認め尙ハヌス試薬はパラフィン、サイクロパラフィン及び芳香族炭化水素並びに直鎖、有枝鎖及び環狀オレフィン類、ディオレフィン類、アセチレン類並びに分解ガソリンの分子中の水素原子を殆ど置換せずと記載せり

之に對しヨハンゼン(Johansen, *Ind. Eng. Chem.*, 14, 1922, 2883) は全く正反對の説を述べたり、即ちハヌス溶液を使用して得られたる沃素吸收量は附加及び置換兩反應の混合せられたる値なりとし臭化沃素の氷醋酸溶液の代りに中性溶劑たる四鹽化炭素を使用して修正せる溶液を作りマキルニー法の改良法に依り附加及び置換反應に依る値を區別測定し其の結果鑛油並びに脂肪油に依りハヌス溶液より沃素の吸收せらるゝ量は置換作用に依り著しく影響せらるゝを認め、モーレル及びエグロフ(前出)はヨハンゼンの行ひたる實驗を或る範圍内に於て繰返し行ひたる結果試料油と試薬の割合を變ずれば附加量は甚しく變ずるも然も置換量の變化程は著しからず尙或る種の油の場合には附加量が負價を示すを看たり

沃素價測定に於ける反應時間の影響に就きてはスミス及びツットル(前出)の研究はハヌス法の場合一五分の後には沃素吸收量が殆ど變化無しと述べたるが温度の影響は時間のそれより遙に大にして過剰の試薬を加へたる場合殊に然り、ディーン及びヒルは反應時間を三〇分とし且つ有效沃素の一〇—三〇%が吸收せらるゝに過ぎざる程度に過剰にハヌス試薬を使用する事を推稱せり

ミスキン(Miskin, *J. Inst. Petr. Techn.*, 10, 1924, 299) は分解ガソリンの場合に就き反應時間を増大する事は試薬を過剰に用ゐると同様の結果を與へ共に沃素價を高むるを認めたり

ペンゾール研究委員會の一九二四年度報告にはウィース溶液を使用せる際に溶劑が沃素吸收量に對し如何なる影響を與ふるやを決定する爲に行へる研究結果を記載せり、即ち醋酸クロ、ホルム、四鹽化炭素及び二硫化炭素を種々に量を變えて反應混合物に加へ其の影響を検せしに第二表に示す如き結果を得たり

第二表

溶劑量(耗)	沃 素 價 (ウ イ ス)		
	醋酸	クロ、ホルム	四鹽化炭素
二・〇〇	六・二八	六・三〇	六・二八
一・〇〇	六・二二	五・九〇	六・三〇
二・〇〇	六・二八	五・八五	六・三〇

講話及資料

輕質油の化學的試驗法の考察(上)

デイー・エイ・ホーウエス

五・〇	五・八五	六・一四	五・四八	五・四一
一〇・〇	五・六一	六・〇二	四・七四	四・六五
二〇・〇	五・二〇	五・六二	三・八八	三・九〇

之等の數値に依り明なる如く各種溶劑の抑制作用は反應混合物中の沃素の濃度を小ならしむる單なる稀釋作用以外の何等かの作用あるを示すものなり、以上四種の溶劑は總て醋酸と完全に混合し且つ混合に際し殆ど容積の變化を起さざるに拘らず甚しく異なる作用を呈す、此の結果は各溶劑が沃素に對し正に或る特殊の作用を有し其の影響は溶劑の使用量多きに從ひて増大するを示す

マッキルニー(前出)の臭素價法はハロゲンの附加及び置換を別々に測定するに最も適當なる方法にして臭素に依り置換せられたる水素一原子に對し一分子の臭化水素を生成する事實に基くものなり、從て此の遊離酸並びに吸收せられたる臭素の全量を定量せば直接の附加反應に依りて使用せられたる臭素量及び置換反應に依りて消費せられたる臭素量を算出するを得べし、臭化水素酸は過剰の臭素を沃化加里及び次亜硫酸曹達を以て破壊せる後溶液に沃素酸加里を加ふれば次の式に從ひて定量する事を得

此の反應は普通の有機酸に於ては進行し得ざるものなり、ジ・イントベンゾール研究委員會の第一報に記載せられたる研究に依れば反應時間の延長と共に臭素の全吸收量が次第に増大する事は沃素を使用する方法の場合と全く同様なれ共附加量は影響を受くる事なし、置換反應は徐々に且つ連續的のものにして反應混合物中に遊離臭素の殘留する間は進行す

マッキルニー法は輕質油に適用する場合實驗條件を同一に保てば極めて正確にして一致せる結果を與ふるもデイン及びヒル(前出)、モレル及びエグロフ(前出)は臭素價法は沃素を使用する諸法に比し一樣なる結果を得る事一層困難なるを認めたり

ウォーターマン、スピイケル及びウエステン(Waterman, Spijker & Weston, *Rec. Trav. Chim.*, 48, 1929, 612)並びにウォーターマン及びウエステン(*Rec. Trav. Chim.*, 1929, 637)はマッキルニー法はサイクロヘクセン及びアミレンの如き純不飽和炭化水素に對し理論數に良く一致する結果を與へ得る事を立證せり

以上の外フランシス(François, *Ind. Eng. Chem.*, 18, 1926, 821)の臭素價法も注意に値す、本法は臭化加里及び臭素酸加里の標準液を使用して酸性溶液中に於て臭素を發生せしむるものにして反應速度は酸の強度に依り左右せらる

溶液を弱酸性に保てば臭素は徐々に生成せられ激しき振盪は臭素が二重結合部分に於ける消費を充分速にし其の結果絶えず極めて低き濃度に保ち得るを以て置換反應の起るを防ぐを得べく此の事は信頼し得べき結果を得る上に最も緊要なり、此方法に於て鑛油類が本試薬と混合せざるは缺點に非ずして寧ろ置換反應を防ぐ爲に却つて好都合なるも絶えず激しく振盪せざるべからざる缺點あり、ダイブロマイド或はプロモヒドリン類の生成は滴定に何等の影響を及ぼさざるは次式に依り明なり

不飽和度を測定するに會てプロマイドプロメートが使用せられし事あり、フランク (Frank, *Lunge, Chem. tech. untersuchungs-methothen*, 2nd ed., Vol. II, 755) は之を二硫化炭素溶液中に於て、ティン (Tin, *Petr. Z.*, 2, 1906, 44) はプロマイドのクロロホルム溶液を用ゐる之をプロメートの水溶液を以て滴定し、ウーガー (Weger, *Chem. Ind.*, 28, 1905, 26) グレーン (Graef, *Z. anorg. Chem.*, 18, 1905, 1584) 及びルータラ (Routala, *Chem. Zentr.*, 11, 1912, 638) も亦プロマイドプロメート溶液を使用せり

今日迄にフランシス法を使用して得たる結果に關し發表せられたる文献殆ど無けれ共著者は本法が正確と迄は行かざるも良く一致せる結果を與ふるを看たり、但しマッキルニー法及びハヌス法の如く便利なる方法には非ず、コルテス (Cortese, *Rev. trav. Chim.*, 48, 1929, 564) は本法を各種の純粹なる不飽和炭化水素に適用せる結果共轡二重結合を有するものと否とを問はず脂肪族のオレフィン類及びディオレフィン類に對しては信頼し得べき結果を與ふるも環狀構造を有する物に對しては唯近似値を與ふるに過ぎざるを認めたり、不飽和度の定量にハロゲン吸收法が硫酸法に比し有利なる點は重合及び縮合を避け得る事なれ共不飽和炭化水素以外の炭化水素も多少作用せらるゝ缺點有り、グスターヴソン (Gustavson, *J. pr. Chem.*, 62, 1900, 281) は乾燥せる臭素のベンゾールに對する作用は濕潤し臭化水素酸を含有する事により著しく反應を激しくす、從て若しグスターヴソンの説が正當なりとせばプロマイドプロメートの水溶液を使用するフランシス法がマッキルニー法に比し一層不正確なる結果を與ふべき理なり、ベンゾール同族體の臭素と反應する可能性は高位の物程著しき故充分の冷却を行ふも臭素はアミルベンゾールに作用しアミルトルオール及びアミルキシロールの場合には更に速かに反應す (Bigot & Fitting, *Lieb. Ann.*, 141, 1867, 160) 臭素は亦或る種のナフテン族炭化水素とも反應す、グスターヴソン (前出) に依れば乾燥せる臭素は徐々にトリメチレンに作用し水及び臭化水素酸の存在に依り一層促進せらるゝ、タナター (Tanatar, *Ber.*, 23, 1880, 702) に依れば又臭化トリメチレン及び臭化プロピルが生成せらるゝといふ、尙置換せられたるサイクロプロパン類は一層

容易に作用せらる(Aschan, *Chem. d. alkyld. Verb.*, 1905, 428). サイクロブタンはクロ、ホルム溶液中に於て臭素に對し安定にして(Wilstatator & Bruse, *Ber.*, 40, 1907, 3989)サイクロペンタン類及びサイクロヘクサン類も同様安定なり(Aschan, 前出 470, 473)

以上に述べたる如く不飽和炭化水素の定量法としてのハロゲン類の使用は多數の困難に遭遇するを知る。即ち第一に沃素價或は臭素價は絶對的の意義を有するものに非ずして全く實驗的の數値を與ふるに過ぎず、之等の數字を使用して不飽和炭化水素含有量の百分率を計算せんとせば先づ反應に與るオレフィン類の分子量を知る必要あり、第二にデオレフィン類及びアセチレン類に對しては沃素は(多分臭素も同様ならん)恰も之等がモノオレフィン類なるかの如く作用し理論量の吸收を示さず、從て之等炭化水素の存在は本法に依りては檢出し難し、加之時間及び濃度の影響も複雑にして尙其の他臭素及び沃素は芳香族並びにナフテン族炭化水素と作用する可能性ある爲以上の諸法は極めて不安なる結果を與ふるものにして別して水溶液中に於て然りとす

第二水銀鹽を使用する定量法

不飽和炭化水素は第二水銀鹽と二様に反應す、一は夫等の酸化せらるゝ反應にして他は複雑なる附加化合物を生成する反應なり、瓦斯狀オレフィン類は容易に複雑なる水銀化合物を生じ之に酸を作用せしむれば再び遊離せしむる事を得(Hofman & Sand, *Ber.*, 33, 1900, 1340, 1353, 2692; Sand, *Lieb. Ann.*, 1903, 329, 135; Deniges, *Compt. rend.*, 126, 1898, 1145, 1868). 分子量小なる不飽和炭化水素は常溫に於て容易に反應すれ共分子量の高きもの例へばオクテン及びデリアミレンの如きは沸騰せしむるに及びて始めて徐々に作用するのみなり、タウス(Tausz, *Chem. Ztg.*, 102, 1913, 1023)はサイクロヘクセン、メチルサイクロヘクセン及びテルペン類は第二醋酸水銀と化合物を作るも完全に飽和せる炭化水素は反應を起さざる事を發見し此の性質を應用せる不飽和炭化水素の定量分析法を提出せり、タウスの方法に依れば分析せんとする輕質油は先づ第二醋酸水銀の飽和溶液と共に振盪して反應し易き不飽和炭化水素を酸化し然る後一層安定なる部分に作用せしむる爲輕質油を試藥と共に還流せしむ、反應完了後殘輕質油を順次に苛性曹達、重亜硫酸曹達の水溶液を以て洗滌す、斯くて處理前後の輕質油の容積の差は除去せられたるオレフィン含有量を示す、純炭化水素の混合物に就き本法を適用せる結果は第三表の如し

第三表

炭化水素混合物(純)

飽和炭化水素定量結果

不飽和

飽 和

A

B

C

五アミレン

四五・ヘクサン

四四・七五

四四・九〇

四四・七〇

一〇アミレン

四〇・ヘクサン

三九・八〇

三九・七五

三九・九〇

五ヘクセン

四五・ヘクサン

四四・八〇

四五・〇〇

四四・八五

二ヘプテン

一八・ヘプタン

一七・九〇

一八・〇〇

一七・八五

五サイクロヘクセン

四五サイクロヘクサン

四四・七〇

四四・七五

四四・九〇

一〇サイクロヘクセン

四〇・ヘクサン

三九・七五

三九・九〇

三九・八五

五メチルサイクロヘクセン

四五・ヘプタン

四四・九〇

四四・七〇

四四・七〇

バルビアン及びパオリニ(Balbiano & Baolini, *Chim. Ztg.*, 85, 1901, 932)も亦米國産石油エーテル中に含まるゝオレフィン類を此の方法に依り定量せんと試みたれ共アミレン及びヘクセンの複雑なる水銀化合物の單離に失敗せり、然るにテニス(Thesis, Karlsruhe Tech. Hochschule, 1911)は之等の化合物を得たりとす。

フレイム及びハンター(Brame & Hunter, *J. Inst. Pet. Tech.*, 13, 1927, 794)は第二水銀鹽とオレフィン類との反應を利用して分解ガソリン中よりオレフィン類を分離確認せんと試みたるも水銀鹽との附加化合物より炭化水素を得る場合の收量大ならず且つ多量の不飽和炭化水素が附加化合物を作らずして酸化破壊せらるゝ事實を發見し遂に本法を放棄せり。

ヒューゲル及びヒプー(Hugel & Hipou, *Chim. et Ind. Spec. No.*, Feb., 1929)はオレフィン類と第二水銀鹽との附加化合物に關する廣き研究を行へる結果タウス(前出)に依り記載せられたる定量法は不確實なる事を立證せり、即ち彼等は如何なる不飽和炭化水素の場合にも第二水銀鹽との附加化合物は其の生成條件に従ひて組成一定せざるを認めたり、尙高級のオレフィン類は僅に徐々に反應するも二重結合の炭素原子が四個のアルキル基と結合する化合物例へばテトラメチルエチレンの如きは全然反應せざる故水銀鹽を使用する定量法は總ての不飽和炭化水素に適用し得るものには非ず、然れ共ヒューゲル及びヒプー(前出)の斯くの如き炭化水素の定量に醋酸水銀を使用する方法に關する本報告は其信頼性あるを主張せり、本定量法に依れば炭化水素混合物を第二醋酸水銀の水醋酸溶液を以て處理すれば存在する不飽和炭化水素は水銀鹽と化合物を作りて溶解する故不變化飽和炭化水素の容積を測定すれば可なり、飽和炭化水素は醋酸に全然不溶性なれ共不飽和炭化水素が酸に溶解するに従ひて可溶となり且其の溶解度次第に増大す、然れ共水銀化合物が沈澱を起さざる程度に注意しつゝ水を加ふれば其溶解度は殆ど無視し得、不飽和炭化水素の回收は鹽酸を加ふるか或は水を

加へて水銀化合物を沈澱せしめたる後エーテルを以て抽出す

以上に述べたる如く一般に不飽和炭化水素は特殊の場合を除きては水銀鹽に依る定量的分析不可能なり、本法は高沸點溜分及び前述の如き低沸點なるにも拘らず反應を起さざる或る種の不飽和炭化水素には適用し得ず、要するに此の方法は未だ研究不充分にして一層詳細なる研究の行はるゝ迄は應用に充分の注意を要す

オゾンに依る定量法

不飽和炭化水素はオゾンに依り容易に作用せられてオゾン化合物を生じ此の化合物は一般に容易に分解して水に可溶性の物質となるは周知の事なり、然れ共瓦斯狀オレフィン類はオゾンの存在に於て極めて低溫度にても爆發を起しアミレン及びヘクセンは發火する故單純なるオレフィン類に就きてさへオゾン化合物を生成する事は長年に亘り不可能なりき(Sehonbein, *J. pr. Chem.*, 66, 1855, 282; Hautefeuille, *Compt. Rend.*, 94, 1882, 1249; *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1882, 298) <リヒス及び<フネル(Harries & Haifer, *Ber.*, 43, 1908, 3938)は數度の失敗後プロピレン・アミレン及びヘクセンをオゾンと作用せざる低沸點の溶劑を以て稀釋する事に依りそのオゾン化合物を得るに成功せり、エチレンオゾン化合物はハリエス及びケッチャム(Harries & Koetscham, *Ber.*, 42, 1909, 3305)に依り同方法にて製出せられ、その反應の真相はハリエス(Harries, *Ann.*, 343, 1915, 311; 374, 1910, 288; 390, 1912, 236; 410, 1915, 1)に依り始めて明にせられたり、即ち第一次の生成物は著しく粘稠なる爆發性の物質にして原炭化水素中に存在せし各二重結合毎にO₃を含有し此のオゾン化合物は次の如く二様に分解す

(1) 水と反應して二重結合の完全なる分裂起り過酸化水素並びにケトン類及びアルデヒド類を生成する反應

(2) 水の存在せざる場合には加熱するか或は無水アルコール、氷醋酸の如き溶劑中に於て眞の過酸化物並びにケトン類及びアルデヒド類を生じて分解する反應

エチレン結合を有する物質とオゾンとの間に起る反應は結局臭素に對する反應と同様なり、環狀オレフィン類のオゾン化物も亦容易に生成せらる

不飽和炭化水素がオゾンと反應する點よりの反應を定量分析に應用する事は先づ考へらるゝ所にして石油蒸溜生成物に始めて適用せし研究はモリナリ及びクチニ (Molinari & Cucini, *Ann. Soc. di Milano*, 85, 1905; *Ber.*, 39, 1906, 2736) 及びモリナリ及びフェナリ (Molinari & Fenaroli, *Ann. Soc. Chim. di Milano*, 169, 1906; *Ber.*, 40, 1907, 4154; 41, 1908, 3704) に依りて行はれ後者は露國產の燈油(沸點二九五—三〇〇度)より三二%の收率を以てオゾン化物を得不飽和炭化水素の定量法として提唱せり

ダネイラ、アンドレイ及びメリネスク (Danaila, Andrei & Melinescu, *Bull. Soc. Romana Stum.*, 26, 1923, 3—4; *J.S.C.I.*, 1924 B, 857) は最近同様の方法にて不飽和炭化水素の含有量五%以下なる輕質油に對しては正確にして信用し得べき結果を與ふる事を主張せり、此の方法に従へば酸素をオゾン化し三五—四〇%の輕質油と三〇—四〇%の三〇%苛性曹達水溶液とを入れ零下十一—十五度に冷却せる洗壘を通過せしむ、酸素を毎時四—四立の速度を以て六時間通過せし後輕質油混合物を水蒸氣蒸溜し溜出油を苛性曹達及び重亞硫酸曹達溶液、最後に水を以て洗滌しナトリウムにて乾燥す、原油及びオゾン處理油の九八%硫酸に對する減量の差は不飽和炭化水素の含有量を示す、本法を修正し水蒸氣蒸溜に際し不揮發性の油に對しても適用し得る方法はダネイラ及メリネスクにより發表せられたり (Danaila & Melinescu, *Ann. Mines Roumanie*, 8, 1925, 6; *Chem. Zentr.*, 96, II, 1925, 1002) 此の場合には水蒸氣蒸溜を行はずに直ちに從來使用せし如き試薬を以て洗滌し乾燥せる後其の容積を測定しオゾン處理に依る容積の減少を以て最初存在せし不飽和炭化水素の含有量となす、此の方法は簡單正確にして且つ信頼し得る結果を與ふるを以て大いに推稱する價值あるも不幸にして實驗を完了するに比較的長時間を要する缺點あり、尙オゾンの他の炭化水素類に對する作用も今後研究を要する事項なるべし、エタンは稀薄なるオゾンに依り一〇〇度に於て反應を起し其の第一次酸化生成物はエチルアルコール及びアセトアルデヒドにして (Bone & Drugman, *Proc. Chem. Soc.*, 20, 1904, 127) ユンゾールは著しく爆發性に富むオゾン三個を有する化合物 $C_6H_6O_3$ を生成しナフタリンも亦オゾンに作用せらるゝ、タウス (Tausz, *Chem. Ztg.*, 1919, 252) に依れば脂肪族炭化水素は芳香族炭化水素の存在に於て常溫にてもオゾンに依り作用せらるゝと云ふもダネイラ、アンドレイ及びメリネスクの方法に於ては著しく低溫を使用する爲斯くの如き炭化水素は作用を受けず

過安息香酸に依る不飽和炭化水素の定量法

數年前プリレシエーフ(Prieschaeff, Ber., 42, 1909, 4811)は過酸化ベンゾイルのエーテル或はクロ、ホルム溶液が二重結合を有する炭化水素と作用して附加化合物を生成する事を發見せり、之等の第一次生成物は容易に分解して原オレフィン類の酸化物を生じ之は一般に極めて容易に加水分解してグリコールとなる、プリレシエーフの實驗はテルペン類の炭化水素並びにディンブチレン及びデシレンに就きて行はれ其の後ナメトキン及びブルソフ(Nametkin & Brussov, J. pr. Chem., 112, 1926, 170)は若し過剰の過安息香酸を使用する時は直鎖狀、有枝鎖狀或は環狀たるを問はず總ての不飽和炭化水素に對し反應は定量的に行はるゝを認めたり、此の研究に採用せられたる實驗方法は次の如し、先づ試験せんとする輕質油を理論量の二倍以上の過安息香酸のクロ、ホルム溶液に混じ混合物を常溫に於て二日間放置せる後沃化加里溶液及び硫酸を加へ遊離せる沃素を次亞硫酸曹達に依り滴定す、此方法に就てナメトキン及びアバクモヴスキー(Nametkin & Abakumovsky, J. pr. Chem., 1927, 115, 56)は詳細を記載し且つ吟味せり、尙レヴィー及びラグハイツ(Levy & Lagrave, Bull. Soc. Chem., 37, 1925, 1597)ネリンスキー(Zelinsky & Nametkin, J. Russ. phys. Chem., 37, 1905, 959)及びキシネル(Kishner, J. Russ. phys. Chem., 44, 1912, 1748)の發表せる定量法にては油或は輕質油の酸素價(O. V.)が得られ之は沃素價(I. V.)に相當するものにして一〇〇互の油を酸化するに要する過安息香酸よりの活性酸素の量を示す $\frac{100(O.V.)}{16}$ 及び $\frac{100(I.V.)}{264}$ の比は同一の價即ち「不飽和係數」を示し多くの場合二方法に依り得られたる價は極めて良く一致するものなるも輕質油中に含まるゝ不飽和炭化水素含有量の定量分析法としては適せず其の結果は沃素價同様に全然相對的のものなる上面倒なる技術を要す

カウフマン法に依る定量法(チオシアノーゲンを使用)

脂肪及び脂肪酸の化學的試驗としてカウフマン(Kauffman, Ber., 57, 1924, 925; Chem. Ztg., 1926, 412; Z. untersuch. Lebensm., 51, 1926, 15)は其の不飽和度定量に遊離チオシアノーゲンを使用せり、試薬はローダン溶液即ち遊離チオシアノーゲン(SCN)₂の水醋酸溶液にしてチオシアン酸鉛の溶液に臭素を作用せしめて得

遊離のチオシアノーゲンはハロゲンに類似せる性質を有し其の作用は臭素と沃素との中間に位するものと認められそれが沃化加里の水溶液より沃素を析出せしむる事實を定量に應用す、ローダン溶液は極めて不安定なれ共沃素溶液と全く同様に使用せられ其の不

飽和物に對して得られたる數値は通常の沃素價に對し「ローダン沃素價」と稱せらる

本法は不飽和度測定にハヌス法或はマッキルニー法に比し些したる特徴を有せず且幾多の缺點あり、即ちチオシアノーゲンは水の存在或は日光に依り重合し且つ分解し又デオレフィン及びアセチレン系炭化水素に對しては理論的結果を與へず (Stadlinger, *Stefensider* Z., 54, 1927, 831, 833)

其の他の定量法

鹽化アルミニウム法 ホイスレル (Heusler, *Z. anorg. Chem.*, 288, 1896, 318) は不飽和炭化水素の除去に鹽化アルミニウムの縮合及び重合作用を應用せり、然れ共此の反應に際しては新に炭化水素を生成する故分析は極めて複雑となる

過酸化水素法 タウス (Tausz) は不飽和炭化水素の選擇的酸化に過酸化水素を使用せんと試みたり、彼はクロス、ビーヴァン及びハイベルグ (Cross, Beyan & Heiberg, *Ber.*, 33, 1900, 2015) の方法に従ひ炭化水素混合物を三%過酸化水素と共に第一硫酸鐵存在の下に加熱せるにアミレン、ヘクセン、ヘプテン、サイクロヘクセン及びメチルサイクロヘクセンは激しき反應を起して容易に酸化すれ共芳香族炭化水素も亦作用せらるゝを認めたり

硝酸法 ホイスレル (前出) は硝酸を使用して不飽和炭化水素の定量を試みしが完成するに至らず、即ち硝酸はオレフィン類の選擇的除去の目的には其の作用餘りに激烈に過ぎ他族の炭化水素にも作用を及ぼす

液化酸化窒素法 スミルノフ (Smirnov, *Nef. Choz.*, 15, 1928, 217) は最近分解ガソリン中の不飽和炭化水素の定量法として珍らしき方法を記載せり、之に依れば零下十一—十二度に冷却せる液狀酸化窒素に一定量の輕質油を滴下したる後液體をアルカリ性にして水蒸氣蒸溜をなす、溜出物は分離後乾燥しシリカゲルにて濾過し之をエーテルにて洗滌す、遠心機にかけたる後蒸溜してエーテルを逐ひ出し容積を測定せば處理前後の輕質油の容積の差は不飽和炭化水素含有量を示す、本法の價值に關しては更に詳細の研究に依らざれば論するを得ず

過マンガן酸加里法 不飽和炭化水素は過マンガן酸加里に依り酸化せられてグリコール類、酸類、アルデヒド類及びケトン類の水溶性の化合物となる (Wagner, *Ber.*, 21, 1888, 1230; 23, 1890, 2307, 3347, 3356) アセチレン系炭化水素はオレフィン類よりも更に反應性に富みアセチレン自身は酸化せられて蓚酸を生成す

ホイスレル(Hensler, *Ber.*, 25, 1882, 1665)は本法に依り褐炭タール中に含まるゝ不飽和物を除去せんと試みたるも過マンガン酸加里の酸性溶液は稀硫酸一對三溶液より不飽和物の除去能力少なきを認めたり

一鹽化硫黃 ローランド(Lorand, *Ind. Eng. Chem.*, 19, 1927, 738)は一鹽化硫黃が不飽和炭化水素と激しく反應するに反し飽和

炭化水素とは作用徐々なる事を發見せり・メイグス(Meigs, *Ind. Eng. Chem.*, 9, 1927, 655)に依れば此の際に起る反應は飽和炭化水素の場合には鹽化水素瓦斯の發生が長時間繼續するも不飽和炭化水素は瞬間的に反應し時間に無關係なり、以上の事實を基としてローランドは不飽和炭化水素の新定量分析法を案出せり

一鹽化硫黃の直鎖狀パラフィン系炭化水素に對する反應は極めて徐々に進行し之は恐らく鹽素置換反應なるべし

有枝鎖狀炭化水素の場合にも反應は同型なれ共反應速度大となり長時間加熱すれば次の如き反應行はるゝものゝ如し

而して生成せる不飽和化合物は次の如く反應す

エチレン結合及びアセチレン結合を有する生成物は容易に縮合或は重合す、ローランドに依り記載せられたる方法には油を四鹽化炭素に溶解し一鹽化硫黃と共に還流し次いで加水分解を行ひ洗滌せる後油を原油の最高沸點に至る迄蒸溜し残渣或は溜出物の量を以て不飽和を比較する標準となす、此の際縮合生成物は原油に比し著しく高き沸點を有す

(不飽和炭化水素完)