

# 越後西山系ガソリンの成分

## ガソリンの研究 (第三報)

所員 田中芳雄  
囑託 永井雄三郎

### 1. 緒言

本研究等はガソリンの研究第二報(航空研究所雜錄第四號)に於て本邦主要の飛行機用ガソリンに就て Aromatic hydrocarbons, Naphthene hydrocarbons, 及び Paraffine hydrocarbons の含有量を測定し、且特殊精溜装置を使用して得たる多數の Fractions に就て、Naphthene 及び Paraffine hydrocarbons の % を求め、曲線を作成し、之れより含有する主成分を推定したことを報告した。

本研究は本邦ガソリンの主要原料たる越後西山系原油よりのガソリンに就て、之れを精密なる精溜器に依り多數回の分溜を行ひ、以て純粹なる成分を單離し、或は化學的方法に依り其の  $65^{\circ}\text{C}$  以上の成分を決定し、以て第二報に於て推定したる成分の證明を與へたものである。即ち越後西山系ガソリンの主成分は Normal hexane, Methyl cyclohexane, Cyclohexane, Methyl cyclopentane, Dimethyl cyclopentane, Isoheptane, Normal heptane の 7 種であることを知り得たのである。

### 2. 實 験

#### (1) 試料の分溜

西山系ガソリンを使用し同容積の 100% 硫酸と振盪し、次に靜置して酸液を除き、順次に苛性曹達液、及び水にて洗滌し、鹽化石灰にて乾燥し、以て Aromatic hydrocarbons を完全に除き、次に第一報と同一の Lessing 氏精溜管を使用し蒸溜し、 $5^{\circ}\text{C}$  毎の Fraction を求め、其の  $65^{\circ}\text{C}$  以上の Fractions に就て更に 2 回蒸溜を繰り返し、次に  $1^{\circ}\text{C}$  毎に 2 回分溜を行ひ、第 4 回目以後の蒸溜に於ては氣壓の上昇に基く所の沸點の變化に對する温度の修正、並に寒暖計の露出部修正を行つた。氣壓は蒸溜時の狀況に依り 30 分乃至 2 時間毎に測定した。

第 5 回の分溜結果に依れば  $1^{\circ}\text{C}$  毎に溜出する油量は  $70-71^{\circ}\text{C}$ .  $80-81^{\circ}\text{C}$ .  $91-92^{\circ}\text{C}$ .  $101-102^{\circ}\text{C}$  に於て最多量を示し、 $66-67^{\circ}\text{C}$ .  $77-78^{\circ}\text{C}$ .  $85-86^{\circ}\text{C}$ .  $97-98^{\circ}\text{C}$  に於て最少量を示した。依て成分研究上から (1)  $65-78^{\circ}\text{C}$ . (2)  $78-86^{\circ}\text{C}$ . (3)  $86-98^{\circ}\text{C}$ . (4)  $98-105^{\circ}\text{C}$ . の 4 部分に分ちて研究するを便とすることが判つた。

## (2) Methyl cyclopentane の證明

65—78°C 間の Fraction を採り更らに多數回の分溜を反復し、後には 0.2°C 毎に分溜した。而して毎回の分溜結果に就て各 Fractions の比重  $d_4^{19.8}$  及び屈折率  $n_D^{19.8}$  を測定した。之れに依れば 69—72°C の Fractions に於ては其の比重及び屈折率は分溜温度の上昇と共に極めて著しく増加し、分溜を反復するに従ひ 69°C 附近の Fractions は次第に比重及び屈折率を減じ、72°C 附近のものは次第に夫等の數値を増加し、第 13 回目の蒸溜に於ては 72.0—72.2°C に於て比重及び屈折率の最高値に達した。夫れは已に純粹なる Methyl cyclopentane である。著者の得たる Methyl cyclopentane の物理的性状を他の研究者に依り合成に依り又は石油中より得られたる Methyl cyclopentane の物理的性状と比較すれば次表の通りである。

Methyl cyclopentane の性状

研究者 性状	田中及び永井	Zelinsky & Moser	Keisner	Zelinsky	Markownikoff	小松及び楠元
沸點(°C)	72.0—72.2	71(743 mm)	72—73	72—72.2	70—72 (746 mm)	71—72
比重	0.7457( $d_4^{19.8}$ )	0.7488( $d_4^{19.5}$ )	0.7489( $d_0^{20}$ )	0.7474( $d_0^{21}$ )	0.7508( $d_0^{20}$ )	0.7295( $d_4^{25}$ )
屈折率	1.4085( $n_D^{19.8}$ )	1.4096( $n_D^{19.5}$ )	1.4101( $n_D^{20}$ )	1.4088( $n^{21}$ )	—	1.3965( $n_D^{25}$ )
(備考)	石油より分離	合成	合成	合成	合成	石油より分離

上記 72.0—72.2°C の Fraction を發煙硝酸(比重 1.51)と振盪する時は著しく發熱する。此の現象も夫れが Methyl cyclopentane の一性質である。又以上の Fraction を發煙硝酸にて酸化せしめ醋酸と琥珀酸とを得た。得たる琥珀酸の融點は 183—184°C であつた、此等の性質も亦 Methyl cyclopentane の性質と一致する。斯くして完全に Methyl cyclopentane の存在を證明し得たのである。

## (3) Normal-hexane の證明

第 13 回目蒸溜の 68.6—69.2°C の Fractions を同容の發煙硝酸(比重 1.51)と共に 6 日間逆流冷却器を附して温浴上に加熱し、次に油層を分ち濃硫酸にて多數回洗滌し、次に水洗し順次に稀薄苛性曹達液及び水にて多數回洗滌し、鹽化石灰にて乾燥し、金屬ナトリウム上に蒸溜し、更に數回分溜を反復し純粹なる Normal hexane を得た。

次表は著者並に他の研究者に依て得られたる Normal hexane の物理的性状である。

## Normal hexane の性状

研究者 物理性	田中及び永井	Young	Landolt & Jahn	Brühl
沸點(°C)	68.5—68.7	68.95	68.4	68.3—68.4(740 <sup>mm</sup> )
比重	0.6631( $d_4^{19.8}$ )	0.6769— 0.6770( $d_4^0$ )	0.6598( $d_4^{0.1}$ )	0.6603( $d_4^{20}$ )
屈折率	1.3763( $n_D^{19.8}$ )	—	1.3780( $n_D^{14.8}$ )	1.37536( $n_D^{20}$ )
(備考)	石油より分離	石油より分離	合成	合成

## (4) Cyclohexane の證明

著者は 78—86°C 間の Fraction を採り組織的に分溜を反復し、第 27 回目の分溜に於て次の結果を得た。

分溜温度(°C)	0.1°C 間の Fraction の cc	$n_D^{19.8}$
80.3—80.4	10	1.4192
80.4—80.5	25	1.4200
80.5—80.6	31	1.4206
80.6—80.7	25	1.4215
80.7—80.8	12	1.4216
80.8—80.9	5	1.4217

即ち分溜油の最多量は 80.5—80.6°C に溜出し此の事は第 18 回目の蒸溜の場合と變りがない。然るに屈折率の最高値は更に高温の溜分に在る。是れ恐らくは 80°C 附近には沸點 80.85°C を有する Cyclohexane の外に沸點 78.5—79°C を有する Trimethyl propyl methane の如きものが少量に混在する爲めと思はれる。従て分溜法のみにて純粹なる Cyclohexane を分離することは甚だ困難と思はれる。Young 氏も石油の成分研究の際に分溜法のみにて Cyclohexane を純粹に分離し難きを認めて居る。此に於て著者等は以上の溜分を氷と食鹽とにて氷析せしめ、之れを 4 回繰り返して純粹なる Cyclohexane を得た。其の性状を他の研究者の場合と比較すれば次の通りである。

## Cyclohexane の性狀

研究者 物理性	田中及び永井	Zelinsky	Young & Forty	小松茂及び楠元季彦
比重	0.7780 ( $d_4^{19.8}$ )	0.7788 ( $d_4^{19.5}$ )	0.78280 ( $d_4^{14.5}$ )	0.765 ( $d_4^5$ )
屈折率	1.4259 ( $n_D^{19.8}$ )	1.4266 ( $n_D^{19.5}$ )	—	1.414 ( $n_D^{25}$ )
沸點(°C)	80.85	80.8—80.9	80.85	80—81
融點(°C)	5.3	6.4	4.7	—
(備考)	石油より分離	合成	石油より分離	石油より分離

即ち著者の石油より分離せるものは合成せるものに最も近く、即ち従來石油より分離せられたる Cyclohexane 中最も純粹なるものである。

尙著者は以上を酸化して Adipic acid ( $(CH_2)_4(COOH)_2$ ) を得た。是れに依り完全に Cyclohexane を證明することが出来た。

## (5) Dimethyl cyclopentane と Isoheptane との證明

試料の第 5 回目分溜結果中、86—98°C 間の溜分を更に 1°C 毎に精溜せるに 91—92°C に於て最多量を溜出し、屈折率 ( $n_D^{19.8}$ ) は最小(1.4000)を示した。更に之れを 0.5°C 毎に 1 回、0.2°C 毎に 2 回 0.1°C 毎に 2 回分溜し、各 Fractions の比重及び屈折率を測定した。其の結果は 90.9—91.7°C に於て最多量の Fractions を溜出し、比重及び屈折率は 90.7°C 附近に於て最低で、分溜温度と共に徐々に上昇する。而して數回分溜を繰り返すも  $\frac{\Delta V}{\Delta t}$  の最大分溜温度は變化せず。又其の部分の屈折率も比重も殆ど變化しない。即ち是れに依て 90.9—91.7°C 間の Fraction は之れ以上分溜を繰り返へすも精製することが出来ないことが判る。

然れども以上が Dimethyl cyclopentane と Isoheptane との混合物であることは以上の Fraction を臭素にて不完全に作用せしむる時は、未反應部の比重及び屈折率は以前の Fraction のものよりも著しく減じて、Isoheptane の夫れに (Isoheptane の  $d_4^0=0.69692$ ) 近づくことに依て判る。即ち該 Fraction は Isoheptane と是れに甚だ近き沸點を有し、且其の比重及び屈折率は比較的大にして、尙 Isoheptane よりも更に臭素に作用され易い Dimethyl cyclopentane との混合物であることを知る。

## (6) Methyl cyclohexane と Normal heptane の證明

第 5 回目溜分中 98—105°C の Fraction を採り 1°C 毎に分溜し更に 0.5°C 毎に、後には 0.25°C 毎に分溜し終に第 10 回分溜結果の中多量溜分を示せば次表の通りである。

分溜温度(°C)	分溜油量(cc)	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$	$d_4^{19.8}$	$n_D^{19.8}$
100.25—100.5	92	368	0.7468	1.4135
100.5—100.75	143	572	—	14.148
100.75—101.0	305	1220	0.7543	1.4166
101.0—101.25	205	820	—	1.4181
101.25—101.5	169	676	—	1.4186
101.5—101.75	106	424	0.7613	1.4193

分溜を繰り返えすも  $\frac{\Delta V}{\Delta t}$  は常に 100.75—101.0°C に於て最高を示す。而して其の部分の比重及び屈折率を合成法に依れる Methyl cyclohexane の夫等に比較して以上の Fraction が稍不純の Methyl cyclohexane であることが判る。

更に以上の 100.75—101.0°C の Fraction に臭化アルミニウムを混合せる臭素を作用せしめ、光澤ある白色絹絲狀の結晶を得た。其の融點 286—287°C で、正しく Pentabromo-toluol である。是れに依て該 Fraction に Methyl cyclohexane の存在を確證することが出来た。

又第 10 回分溜の結果に於て 99°C—102°C の Fractions の比重及び屈折率が分溜温度と共に急激に上昇する事實及び夫等の物理性の最高値が  $\frac{\Delta V}{\Delta t}$  の最高値よりも稍高温度に在る事實から Normal heptane の存在を認める。

## 3. 總 括

西山系ガソリンから其の主成分として Normal hexane, Methyl cyclopentane, Cyclohexane, Dimethyl cyclopentane, Isoheptane, Methyl cyclohexane, Normal heptane を確證し第二報の檢定を證明した。