



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	合成高級アルコールの利用に関する研究. 第1報 : 合成高級アルコールの分析
Author(s)	大塚, 博; Ohtsuka, Hiroshi; 伊藤, 光臣 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 10, 117-139
Issue Date	1954-06-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40532
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_117-139.pdf



合成高級アルコールの利用に関する研究 (第1報)

合成高級アルコールの分析

大 塚 博

伊 藤 光 臣

高 田 善 之

富 田 宣

飯 尾 賢 二

上 徳 実

(昭和29年2月28日受理)

Utilization of Synthetic Higher Alcohols (I) Analysis of Raw Synthetic Higher Alcohols

Hiroshi OHTSUKA

Mitsuomi ITO

Yoshiyuki TAKADA

Nobu TOMITA

Kenji IIO

Minoru JOTOKU

Abstract

In our laboratory, we have been studying on the utilization of higher alcohols synthesized from CO and H₂ by means of catalytic process. To perform the research, it is necessary to investigate the components of the higher alcohols by some analytical methods. By this reason we have studied at first on the analysis of the higher alcohols.

In this paper, the compositions of the raw synthetic higher alcohol A and B were described based on the analytical data. The higher alcohol A was obtained in the midjet high pressure plant using higher alcohol synthesis catalyst, while the higher alcohol B was the by-product of synthetic methanol. Both alcohols were produced at the Hikoshima Factory of the Toyo High Pressure Industry Co. Ltd.

The results of analysis on the two samples were as follows:

(1) The sample A had higher specific gravity than the sample B and the boiling range of the sample A was 90-230°C, while that of the sample B was 90-160°C.

(2) The main component of both samples is alcohols, but both contained, in the raw state, appreciable amounts of hydrocarbons, aldehydes and fatty acid esters.

(3) In both samples, almost all the fatty acids were found as ester-form and the ester content of the sample A was ca. 10% and that of the sample B ca. 7%. Only small amount of fatty acid was in free state.

(4) The esters and free acids were separated from the sample alcohols by means of saponification with 10% NaOH solution. The fatty acids regenerated from the soap were consisted of butyric acid, valeric acid, and *n*- and *i*-caproic acid according to the chromatographic determination.

(5) After removal of the acids and esters, the sample alcohols were fractionated into narrow fractions by using specially designed rectifying column. On these fractions, the components were investigated by determining their molecular weights, specific gravities, refractive indices, iodine values, hydroxyl values, carbonyl values etc.

The results of the component analyses were as following:

(a) Alcohols. In the sample A, the total alcohol content was ca. 60%. The component alcohols were C₅-, C₆-, C₇-, C₈- and C₉-alcohols of branched chain. C₇-alcohol predominated, while C₅-alcohol existed in very small amount.

In the sample B, the total alcohol content was ca. 80%. The alcohol was mainly consisted of C₆-alcohol with small amounts of C₅- and C₇-alcohols.

(b) Aldehydes. In the sample A, the total content of aldehydes was ca. 9%. C₅- and C₆-aldehydes predominated. In the sample B, aldehydes were found only in very small amounts.

(c) Hydrocarbons. Both samples contained ca. 15% of hydrocarbons. These hydrocarbons consisted of olefins and paraffins. In the sample A, the former predominated, and, in the sample B, vice versa.

(March, 1954) (Chemical Engineering Laboratory,
Faculty of Technology, Hokkaido University)

目 次

序 言

- I. 合成粗高級アルコールの豫備試験
- II. 合成粗高級アルコールの精密分溜
- III. 精溜各溜分の分析
- IV. 總 括

序 言

昭和 26 年夏, 東洋高壓工業株式会社彦島工業所より三宅研究課長が來學され, 「合成高級アルコールよりフタレート可塑劑を製造する際の製品着色防止」の研究を依頼された。その際同時に理學部杉野目教授に「合成高級アルコールの成分分析」の研究を依頼された由である。

同年秋に彦島工業所より, A 粗高級アルコール (高級アルコール合成觸媒を用いた中規模

試験製品), B 粗高級アルコール (メタノール合成の際の副生高級アルコール) を試料として提供をうけた。

試料の高級アルコール, 並に數種の純アルコール類について多數のフタレート製造實驗を行つた結果を檢討して次の結論が得られた。即ち,

(1) 試料の高級アルコールは數種のアルコールの混合物であるばかりでなく, アルコール以外の成分を相當量含んでいる。

(2) フタレートの着色する有力な原因としては, アルコール以外の成分の重合若くは縮合が考えられる。

(3) 純アルコールより製したフタレートでも蒸溜方法が悪ければ着色する。これは主として反應器内での原料の過熱によるものと考えられるので, 流膜式高真空蒸溜の様な蒸溜方式を採用しなければならない。

(4) アルコールの種類によつてフタレート生成の難易に著しい差がある。一般に第1級アルコールはフタレートをつくり易く, 第2級アルコールはフタル酸と反應し難い。

以上の結論よりして, 合成高級アルコールの利用を考える場合には先ずその成分を知悉する事が前提にならなければならないという判定が下される。従つて我々の研究室に依頼された研究問題の解決に當つても, 試料である粗高級アルコールの成分の檢索が先行しなければならない事になるので, 理學部に於ける研究結果を待たずに當研究室に於ても高級アルコールの成分研究を開始した。

是に試料として提供されている粗高級アルコールは何れも一酸化炭素及び水素の混合ガスを觸媒上に通じて合成された合成生成物であつてその主成分はアルコール類であるけれども不純分として多くの炭化水素類及び含酸素化合物を含んでいる事は明かで, 斯る多成分混合物の有機成分分析は決して簡単な問題ではない。よつて, 研究の題目である「合成高級アルコールの利用に関する研究」を二分し, その一を「合成高級アルコールの分析」とし, 他を「合成高級アルコールより可塑劑の製造」の二研究題目に分別した。

以下是に報告するのは「合成高級アルコールの分析」の研究に於ける當研究室の今日までの成果についてであつて, その主眼點は粗高級アルコールの主成分であるアルコール類の成分檢索に主力を注いだものである。

I. 合成粗高級アルコール試料の豫備試験

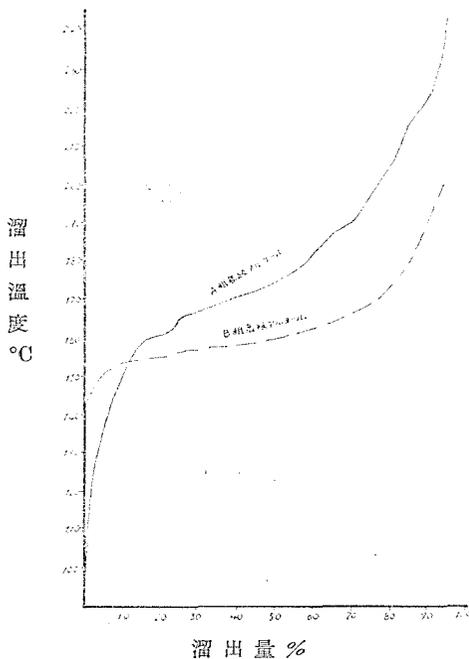
前述のように試料の中A粗高級アルコールは高級アルコール合成用觸媒を使用して, 一酸化炭素と水素の混合ガスから合成された液狀油であり, B粗高級アルコールは通常の合成粗メタノールからメタノールを溜去した殘渣油である。一般にこのような合成方式によつて得られる合成生成物は多くの含酸素化合物 (主としてアルコール類, アルデヒド類, 脂肪酸類, エステ

第 1 表 A, B 粗高級アルコールの豫備試験

	A 粗高級アルコール	B 粗高級アルコール
外 観	濃赤褐色澄明液	赤褐色澄明液
酸 價	1.88	2.04
エステル價	34.7	26.8
沃 素 價	28.2	25.9
カルボニル價	39.4	—

銀鏡反應により多量のアルデヒドの存在を認む

エングレー 蒸溜試験	A 粗高級アルコール				B 粗高級アルコール			
	初溜	95.5°C	55%	177.2°C	初溜	140.0°C	55%	160.7°C
	5%	138.0	60	181.5	5%	151.0	60	162.0
	10	150.0	65	186.0	10	153.5	65	163.5
	15	158.5	70	188.8	15	154.5	70	166.0
	20	161.0	75	197.0	20	155.0	75	168.0
	25	165.0	80	204.0	25	156.0	80	172.5
	30	167.0	85	214.5	30	157.0	85	178.0
	35	168.5	90	222.0	35	157.5	90	189.0
	40	170.8	95	243.0	40	157.5	95	—
	45	172.2	乾點	243.5	45	158.5	乾點	199.0
	50	174.0			50	159.5		
	全溜出量	95%			全溜出量	94%		
	殘 渣	4.5%			殘 渣	4.0%		
	蒸溜損失	0.5%			蒸溜損失	2.0%		



第 1 圖 エングレー蒸溜試験

ル類) と炭化水素 (飽和炭化水素類, 不飽和炭化水素類) より成り, 本試料についても主體であるアルコール類の外に之等の成分は不純分として存在することは明かである。更に又斯る合成方法の結果得られる合成物は主として直鎖系化合物と考えられており, その炭素連鎖の長さは極めて低級物から相當長鎖のものまで存在しているものである。

以上の推定に基いて試料の豫備試験として, 之等の酸價, エステル價, 沃素價, カルボニル價の測定 (測定方法は後記の方法に従つた) すると共に, 各々のエングレー蒸溜試験を行つてその沸點範圍から試料中に含有する各組成の炭素數範圍を推定し, 更に之から試料中の酸類, エステル類, アルデヒド類, オレフィン類の大凡の平均百分率を推定し

た。試験結果を第1表及び第1圖に示す。

エングレー蒸溜試験の結果を見ると、A粗高級アルコールはB粗高級アルコールに比し重質であつてその溜出範囲は95~243°C、その溜分分布も總體的に擴がついて特に主分を指溜出来ないが強いていえば150~220°Cがその主溜分でこの間にその80%を溜出している。B粗高級アルコールは之に比してその溜出範囲140~199°C、主溜分は150~180°Cでこの間にその80%を溜出している。

今之等試料の溜出範囲に沸點を有する炭化水素類並に含酸化合物類をその炭素数を基準として調べて見ると第2表及び第2圖の如くである。試料の溜出範囲を第2表、第2圖と照合すれば、A粗高級アルコールの主溜分については、炭化水素についてはC₉~C₁₂、アルデヒド類についてはC₇~C₁₀、アルコール類についてはC₆~C₉、脂肪酸についてはC₃~C₆、エステル

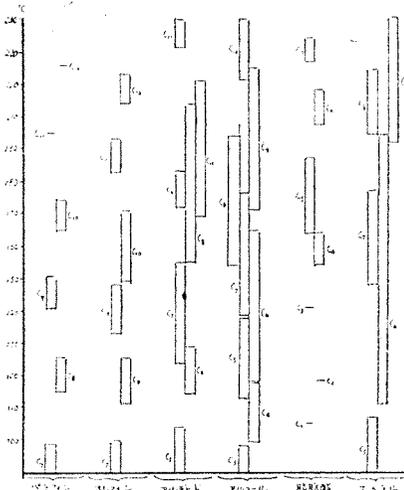
第2表 炭化水素及び含酸素化合物に於ける炭素数と沸點範圍 (直鎖系化合物のみ)

炭素数	パラフィン	オレフィン	アルデヒド	アルコール	脂肪酸	エステル
C ₁					(100.5) 100.5	
C ₂					(118.1) 118.1	
C ₃				(97.8) 82.3—97.8	(141.1) 141.1	
C ₄				(117.7) 99.5—117.7	(163.5) 154.4—163.5	
C ₅			(103.4) 75—103.4	(137.9) 113—138	(174) 163.3—187.0	89—106.8
C ₆			(129) 114.5—129	(155.8) 118—165	(202) 197—207.7	111.3—193.5
C ₇	(98.4) 89.7—98.4	(93.1) 84.0—99.6	(155) 123.7—155	(175.8) 138.9—176	(223.5) 216.5—223.5	148.7—176.7
C ₈	(125.6) 115—125.6	(112.5) 111.5—126	155—204	(194) 154—194		194—214
C ₉	(150.7) 141—150.7	(146) 133—148.5	(182) 172—182	(215) 171—215		191.5—245
C ₁₀	(174.0) 165.1—174	(171) 149.3—171	(209.2) 169.6—211	(231) 211—231		
C ₁₁	(195.8) 195.8	(189) 183—193	226—228			
C ₁₂	(216.2) 216.2	(213) 204—213				

註 1) この表は G. Egloff: Physical Constants of Hydrocarbons Vol. I 及び International Critical Tables に記載されている物質についてである。

2) () 内はそれぞれ化合物の沸點を記す。

3) 數字は °C を示す。



第 2 圖 炭化水素及び含酸素化合物に於ける炭素数と沸點範圍の關係圖

類については $C_6 \sim C_9$ の炭素数を有するものと推定しうる。同様にして、B 粗高級アルコールの主要溜分については、炭化水素については $C_9 \sim C_{10}$ 、アルデヒド類については $C_7 \sim C_9$ 、アルコール類については $C_6 \sim C_8$ 、脂肪酸については $C_3 \sim C_5$ 、エステル類については $C_6 \sim C_7$ を含むものと推定し得る。

次にオレフィン類、アルデヒド類、アルコール類、脂肪酸類及びエステル類の各炭素数に應ずるそれぞれ理論沃素價、カルボニル價、ヒドロキシル價、酸價及びエステル價を算出すれば第 3 表を得る。之等の理論値と前に測定した各粗高級アルコールの酸價、エステル價、沃素價、カルボニル

價と對照して見ると、A 粗高級アルコールについては脂肪酸含有率は約 0.5% 以下、エステルは約 10% 前後、アルデヒドは約 10% 前後、オレフィンは約 15% 前後が推定され、又 B 粗高級アルコールについては脂肪酸含有率は約 0.5% 前後、エステルは 6~7% 前後、オレフィンは約 10% 前後が推定される。即ち試料粗アルコールはいずれも相當量の炭化水素類、ア

第 3 表 オレフィン、アルデヒド、アルコール、脂肪酸、エステルの各炭素数に對する理論價 (各一價化合物につき)

炭素数	純オレフィンに對する理論沃素價	純アルデヒドに對する理論カルボニル價	純アルコールに對する理論ヒドロキシル價	純脂肪酸に對する理論酸價	純エステルに對する理論エステル價
C_1				1219	
C_2	905			935	
C_3	604	966	934	758	758
C_4	453	779	757	637	637
C_5	362	652	637	549	549
C_6	302	561	549	483	483
C_7	259	491	483	431	431
C_8	226	438	431	390	390
C_9	201	395	389		355
C_{10}	181	359	355		326
C_{11}	162	330	328		
C_{12}	151	305	301		

ルデヒド類, エステル類を含んでいる事が判明した。

我々は以上の結果からして, 試料の分析に當つては先ず試料を適当な短溜分に分割してその各々について分析を行う事が妥當であると認めた。

猶我々はクロマトグラフィーによりB粗高級アルコールの150~170°C溜分に於ける遊離脂肪酸並にエステルの構成脂肪酸成分の検索を行つたのでその結果について次に記す。

脂肪酸成分の判定

B粗高級アルコール5500gをヘンペルの精溜管(精溜管の内径約18mm, 長さ約10mm, 外径約4mm)の硝子チップを充填し, 充填部分約190mmを用い, 4回分溜を繰返し, ~140°C溜分, 347g(6.3%), 140~150°C, 1867g(84.1%), 150~170°C, 2041g(37.2%), 170~200°C, 440g(8.0%), 200°C~, 567g(10.1%), 水分, 84g(1.5%)の結果を得たが, この中150~170°C溜分より分離した脂肪酸の成分判定を行つた。

試料は暗赤色, 特異の臭氣を有する液體で, 分析に使用した量は8gである。

分析法並びに分析結果

試料を10%苛性ソーダ溶液に溶解, エーテル抽出を行い中性成分を除く。エーテル抽出液はエーテル溜出後約1gの残溜物を生じ, この残渣はアルコール臭を有する。苛性ソーダ溶解分は鹽酸酸性として脂肪酸を遊離し多量のエーテルで反復抽出, エーテル液を少量の水で洗い, 無水芒硝で脱水, 硝子球を入れた分溜側管を有するクライゼンフラスコで蒸溜する。エーテルを除いた後, 主溜分は160~206°Cの間に溜出する。之を再蒸溜して160~200°C, 200~204°Cの2溜分に分ける。前者の得量約3g, 後者は2gであつた。前者は沸点より, 酪酸(*n*-化合物 *b.p.* 162°C; *i*-化合物 154°C), 吉草酸(*n*-化合物 *b.p.* 187°C, *i*-化合物 177°C)及びカブロン酸の混合物と考えられるが, 分溜で各々の酸を純粋にするためには試料が少なすぎるので, ペーパークロマトグラフ法を用いて分析を行つた。

展開用の濾紙は東洋濾紙 NO. 2 を2×38cmの長片にして用い, 展開劑としてはベンゼール+*n*-ブタノール(1:1)に水を飽和したものを使用した。下降法で試料のヒドロキサム誘導體を展開し3鹽化鐵溶液で發色させる。

(i) 試料エステル

試料酸0.3g, メタノール1cc, 濃硫酸1滴を封管中に100°Cで10時間加熱, 水を加えてエーテル抽出し, エーテル抽出液は酸性炭酸カリ液で洗滌, 無水芒硝で乾燥後, エーテルを逐い出して試料とする。

(ii) ヒドロキサム酸

エステル50mg, 鹽酸ヒドロキシルアミンの5%メタノール溶液1cc, ナトリウム金屬0.6gをメタノール10ccに溶かした液0.5ccを混じ, 一夜放置, 鹽化水素を飽和したエタノールでコンゴレッドが微酸性を呈するまで中和し, 上澄液を試料とする。

(iii) クロマトグラフ

濾紙片に試料をつけた原點より展開剤が 25 cm 浸透した點で中止 (この間約 4 時間をする), 3 鹽化鐵の 10% アルコール溶液の噴霧で發色させる。

(iv) クロマトグラム

試料のクロマトグラムは 3 種類生じ, 原點に最も近い斑點は紫色を呈し, R_f 0.73 で n -酪酸の R_f 0.75 にほぼ一致する。次の點は紫色で弱いが R_f 0.87 で n -吉草酸の R_f 0.85 にほぼ一致する。最先端の點は稍赤色を帯びた紫色でカプロン酸に一致する。

以上のことから 160~200°C 溜分には酪酸, 吉草酸, カプロン酸の存在が認められた。

試料の 200~204°C 溜分は大部分 200~202°C で溜出, 沸點はイソカプロン酸に近い。(イソカプロン酸の沸點 199~200°C)

この溜分 0.2 g を採り, アニリン 0.2 cc と共にマイクロ封管中で 200°C に 4 時間加熱する (テトラリン溶使用)。冷後開封し, エーテルで内容物を洗い出し, エーテル溶液を稀鹽酸, 稀炭酸ソーダ溶液, 稀鹽酸, 水を用いて順次洗滌する。洗滌後無水炭酸カリで脱水, エーテルを逐い出し, 生成したアニリドを稀メタノールより 4 回再結晶する。精製結晶は針狀で融點 95°C を示す。 n -ブチルマロン酸から合成した n -カプロン酸アニリド (融點 97°C) と混融すると融點が降下する。故に上記の結晶はアニリドの融點が文獻にないが, 原試料の沸點より判定してイソカプロン酸アニリドであると考えられる。即ち, 試料の 200~204°C 溜分は大部分イソカプロン酸である。この溜分の分子量を中和價より測定すると 125 となる。カプロン酸の分子量は 116 であるから, 未だ若干の高沸點不純物を含んでいることが考えられる。

II. 合成粗高級アルコールの精密分溜

1. 試料の豫備處理

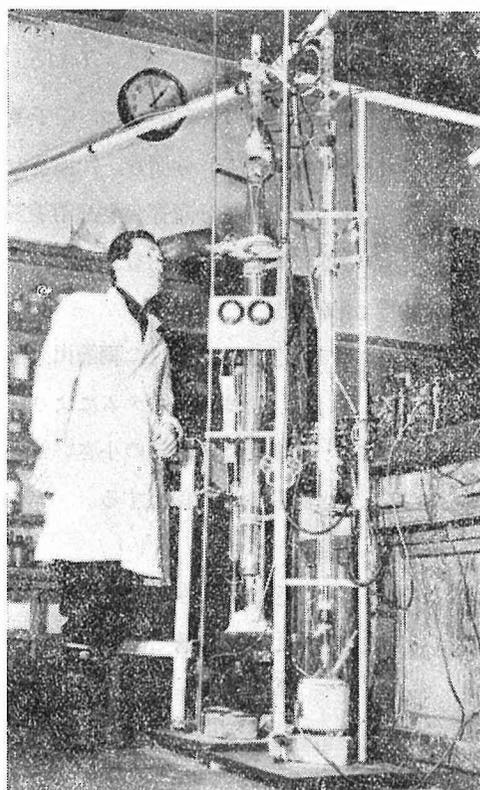
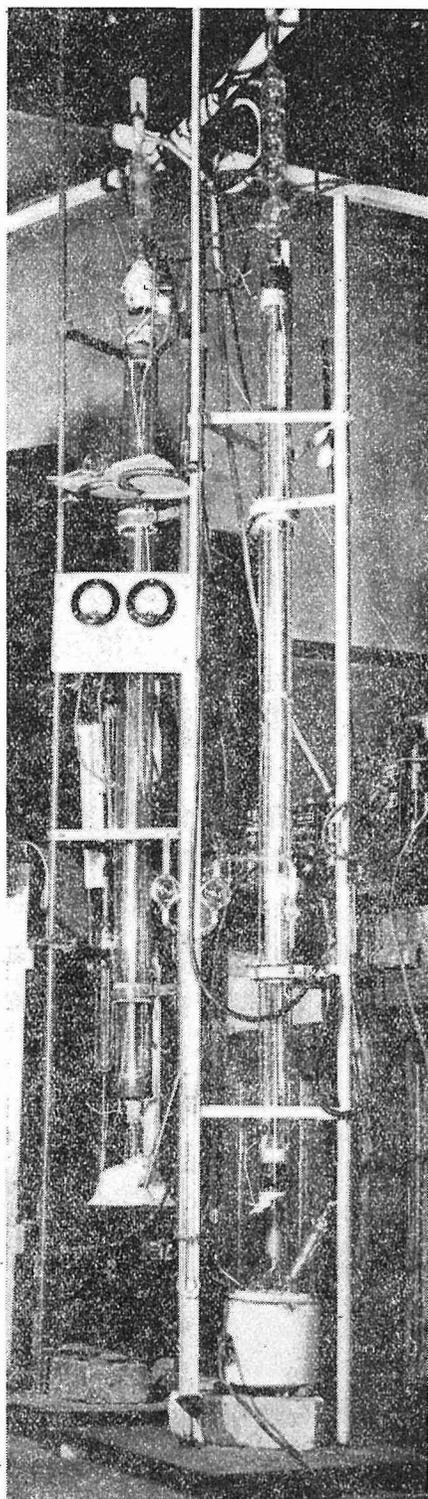
A 及び B 粗高級アルコールをそれぞれ 15% 苛性ソーダ溶液と共に逆流冷却器をつけて 10 時間加熱攪拌して脱酸を行つた。苛性ソーダ溶液の使用量は原料粗アルコール 100 g に對し 80 g である。

前記の如く脂肪酸の大部分はエステル型であり遊離酸は少い。又含有脂肪酸の種類についても上記B粗高級アルコールの主溜分につき, 酪酸, カプロン酸, イソカプロン酸の存在が確認されている。

脱酸後の試料は着色が著しいので精溜に先立つて粗蒸溜を行つた。蒸溜得率はA粗高級アルコールにあつては 82%, B粗高級アルコールにあつては 96% であつた。

2. 脱酸粗蒸溜試料の精溜

脱酸後粗蒸溜した試料は精溜装置によつて精溜した。



(1) 精溜装置

(a) 精溜装置の構造

當研究室に於て設計製作した精溜装置は全還流式硝子製充填塔であつて次の各部よりなる。装置の外観及び構造は寫眞に見られるようなものである。

(i) 分溜管

全長 1420 mm 充填物の入つている長さ 1270 mm, 外徑 15 mm 硝子製。

(ii) 充填物

B.W.G. NO. 26 のニクロム線で作つた徑 3 mm のシングルターンヘリックス。分溜管の溫度分布を知るために 5 本の溫度計が管の外側に抱き合せてある。

(iii) 保温管

全長 1250 mm, 外徑 40 mm, 硝子製。分

溜管の保温が目的で、外側に電熱用ニクロム線をピッチ 30~40 mm で巻きつけてある。

(iv) 支持管

全長 1250 mm, 外径 65 mm, 硝子製。分溜管, 保温管の外側にはめて上端, 下端にゴム栓をとりつけて, 分溜管, 保温管をおさえる。支持管は鉄骨支持臺に取付けられる。保温管, 支持管, 分溜管が全部硝子製であるから分溜管内部の状態がよく見えて蒸溜操作の管理に甚だ便利である。

(v) 還流装置

全縮型で, 還流比を任意に調節出来る還流弁及び溜出蒸気温度を測定する温度計が挿入されている。弁は長いステムにより還流装置の頂部より操作出来, シートは硝子磨合せである。温度計は熱容量の小さい細いものを特に使用している。冷却器以外の部分は毛糸, アスベスト等で保温する。

(vi) 蒸溜フラスコ

フラスコは硬質硝子製で内容積は 150 cc, 300 cc の 2 種類ある。液温測定用の温度計挿入孔を有し, 分溜管との接続は硝子磨合せによる。

(vii) フラスコヒーター

通常の電熱フラスコヒーターで, スライダックによつて加熱電流を調節する。

(b) 精溜装置の性能試験

ベンゼンと四塩化炭素 (共に豫め精製して屈折率を検定済のもの) の混合物を用いて塔の理論段数を測定した。この試験混合物をフラスコに入れ全還流下に約 1 時間精溜し, 塔頂, 塔底の混合物の濃度がほぼ平衡に達した後, 精溜を続けつつ塔頂と塔底より試料を少量宛 (約 1 cc) 採取する。之を Goerz 式屈折計にかけて屈折率を測定する。屈折計は豫め純 *n*-ペンタンと純テトラリンで検定した。試料の屈折率を測定すれば次式によつて試料中のベンゼンのモル%を知ることが出来る。

$$n_D^{20} = \frac{0.04009}{100} \times C_6H_6 \text{ mol\%} + 1.46041$$

この計算によつて塔頂と塔底に於ける成分の濃度が判るから, $CCl_4-C_6H_6$ 平衡蒸溜曲線を用い圖式解法によつて容易に塔の最少理論段数を決定することが出来る。又この塔の H. E. T. P. は次の式で與えられる。

$$\text{H.E.T.P.} = \frac{\text{分溜管の充填物の入っている長さ}}{\text{最少理論段数}} = \frac{1270}{\text{最少理論段数}} \text{ (mm)}$$

最少理論段数は蒸發速度によつて異つて来る事は勿論である。種々の蒸發速度に於て最少理論段数を測定した結果を次に示す。

蒸發速度*	最少理論段數	H.E.T.P.
約 290 cc/hr	12.4 段	103.1 mm
270	12.4	103.1
240	13.7	92.6
220	21.4	59.4
190	24.5	51.9

* フラスコに還流して来る試料の1分間の平均滴數によつて求めた。

試料の精溜は蒸發速度 200 cc/hr, 還流比 15~21:1 の附近で行つたから, 精溜塔は最少理論段數 20 段強の性能を示していると考えてよい。

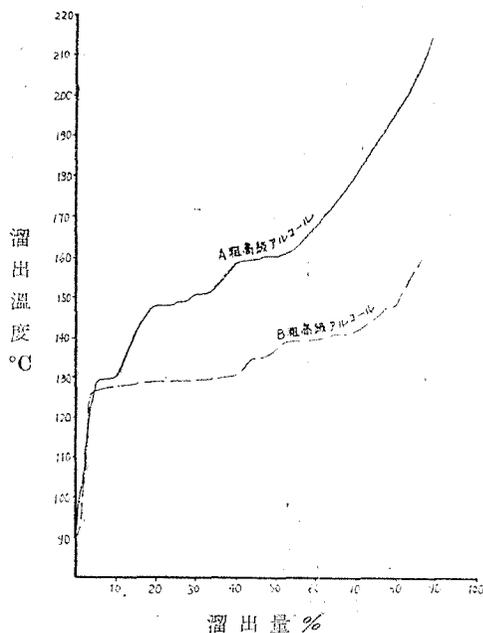
(2) 精溜結果

精溜曲線を第3圖に示す。

精溜曲線の状態に従つて, A粗高級アルコールについては, 初溜 ~128°C, 128~131°C, 131~147°C, 147~152°C, 152~157°C, 157~161°C, 161~180°C, 180~215°C の8溜分を採取し, B粗高級アルコールについては, 初溜 ~128°C, 128~131°C, 131~138°C, 138~140°C, 140~147°C, 147~149°C, 149~161°C の7溜分を採取した。各溜分についてその成分分析を行い蒸溜残渣

の分析は行わなかつた。従つて本報に示す分析結果は A 粗高級アルコールについては, 90~215°C 溜分, B 粗高級アルコールについては, 91~161°C 溜分に對するものである。

猶各溜分に對する溜出量%は第4表中に示す。



第3圖 脱酸粗蒸溜試料の精溜

III. 精溜各溜分の分析

上記のA及びB粗高級アルコールを鹼化脱酸して精溜して得られた各溜分についてその成分は殆んどアルコール類, アルデヒド類, 炭化水素類より成るものと考えられるから, 之等について分析を行つた。測定及び分析項目は各試料についての比重, 屈折率, 平均分子量, S.P.L. による吸収量, 沃素價, ヒドロキシル價及びカルボニル價である。

猶試料A及びB粗高級アルコールは鹼化脱酸操作を行つているので脂肪酸及びエステル類は除去されている。即ち鹼化後粗蒸溜して得られた試料について, 酸價=0, エステル價=

1.5~2.0 の結果を得た。このことから精溜後の各溜分中には遊離脂肪酸は全くなく、エステル類も痕跡程度であることが判明している。

1. 分析方法

(1) 比重

通常のスプレングル比重管により D_4^{20} を測定した。

(2) 屈折率

アツベ氏屈折計により n_D^{20} を測定した。

(3) 平均分子量

ベンゾールを溶媒とする氷点降下法によつた。試料の平均分子量を M 、試料の採取量を g^{gr} 、溶媒の重量を G^{gr} 、試料の添加による凝固点の降下を ΔT °C とすれば、

$$M = \frac{K \times g}{G \times \Delta T} \quad (K \text{ は溶媒の恒数でベンゾールでは } K=5120 \text{ である})$$

で與えられる。溶媒のベンゾールは充分に精製した純品を毎回 25 cc 使用した。試料は ΔT の値がほぼ 0.5°C 位となるように豫め豫想する M の値の想定値より計算して秤取した。試料の秤取量は大體 0.3~0.5 g であつた。

分子量の測定は溶媒が試料に對して適當なものであること（溶解度が溶媒の水点付近で充分大であること、溶媒中で溶質である試料が解離又は化學變化を起さぬこと等）が必要であると共に、測定操作中冷却が均一且定期的に行われる必要がある。測定誤差範圍は約 3% である。又試料が單一物質でなく數種の化合物の混合物であつても測定して得られる分子量はその混合物の平均分子量である。

(4) パラフィン（飽和炭化水素）の定量法

パラフィンの定量は S.P.L. の測定値から算出によつて行つた。

(a) S.P.L. 測定法

S.P.L. とは試料を無水磷酸—濃硫酸混液（S.P. 液）と反應せしめた時、S.P. 液に溶解する容積%をいう。一般に含酸素化合物、オレフィン、不飽和環状化合物等は S.P. 液に溶解するから、本試料の如く環状化合物を含まぬものについては、S.P.L.% は含酸素化合物並にオレフィンの容積%の合算値であり、逆に 100-S.P.L.% はパラフィンの容積%を示すものと考えて良い。

(i) 試薬

- S.P. 液、無水磷酸 30 g を濃硫酸に溶解する。溶解は水冷しつつ行う必要があり、強吸濕性であるから密栓して貯えなければならない。
- 濃硫酸、96%

(ii) 操作法

左圖の如き吸収器 (目盛部 10 cc, 0.1 cc 刻み, 下部球部 30 cc) に S.P. 液 20~25 cc を入れ水冷しつつ被検液試料 5 cc をメスピペットで注意深く加える。最初水中で徐々に振盪攪拌し反應の大部分が終了したのち 5 分間空気で強く振盪攪拌する。振盪攪拌後吸収器のまま遠心分離器にかけ 2500~3000 r.p.m. で 5 分間分離を行う。分離後吸収器内に濃硫酸を静かに流し込み上澄部を目盛部まで押し上げてその容量を読む。S.P.L.% は次の測定例の方式に従つて與えられる。

(測定例) 試料 5 cc

上澄液目盛の読み上部 5.35 cc

下部 3.37 cc

$$\text{S.P.L.}\% = 100 - \left(\frac{5.37 - 3.73}{5.0} \times 100 \right) \% = 67.6\%$$

(b) S.P.L. 測定値よりパラフィン含有率計算方法

次の計算式により試料中のパラフィン炭化水素の重量%を算出する。

d_1 被検試料の比重

d_2 S.P. 液不溶解部分 (パラフィン) の比重

とすれば

$$\text{パラフィン含有率}\% = \frac{d_2}{d_1} \times (100\% - \text{S.P.L.}\%)$$

但、 d_2 の實測困難の時は含有していると考えられるパラフィンの炭素数を推定して之に應ずる恒数を取る。

(5) オレフィン (不飽和炭化水素) の定量法

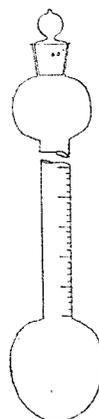
オレフィンの定量は試料の沃素價を測定し、この測定値から算出によつて行つた。

(a) 沃素價測定法 (臭化ピリジン法)

臭化ピリジン法による沃素價の測定は他法に比し反應所要時間が極めて短く且つ正確な値を得易いので、この方法を採用した。

(i) 試薬

- ピリジン 16 g 濃硫酸 20 g を各々別に氷醋酸 40 cc 宛に溶解、氷冷しつつ注意して兩液を混合する。別に臭素 16 g を氷醋酸 40 cc に溶解したものをこの混合液に加え氷醋酸を以て 1 l とする。この清澄液の濃度は約 1/5 N である。
- 四鹽化炭素 純品なる事を要する。重クロム酸カリ及び濃硫酸で試験する。
- チオ硫酸ソーダ溶液 結晶チオ硫酸ソーダ 25 g を 1 l の水に溶解し純度をフォルハルト法により重クロム酸カリにて測定する。即ち、結晶重クロム酸カリ 3.8657 g を精秤し水



に溶解して 1*l* とする。蓋付フラスコに 10% 沃度カリ 10 cc と 5 cc の鹽酸を加え重クロム酸カリ液 20 cc をピペットにとりよく混合して之をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定する (指示薬澱粉), この液 1 cc は沃度 (I_e) 0.01 g に相當する故に 20 cc は 0.2 g に相當する。0.2 g 沃度に相當するチオ硫酸ソーダの cc 數をその力價 (f) とする。

- 沃度カリ 10% 溶液
- 澱粉液 可溶性澱粉 1 g に水 100 cc を加えしばらく煮沸して溶解する。

(ii) 操作法

試料秤取量 $e=25.4/I.V$ ($I.V$ は推定沃素價) とアンプルにとり 500 cc の共栓フラスコに入れ之に四鹽化炭素 10 cc を加えガラス棒でアンプルを靜かに破る。ガラス棒は少量の四鹽化炭素で洗い、之に臭素ピリヂン溶液 10~15 cc を加える。混合液が清澄とならぬ時は氷醋酸少量を加えて清澄とする。共栓は沃度カリ液でしめし蓋を良くして振盪して 3~5 分間放置すると反應液は明かに黄變する。沃度カリ 10% 溶液 10 cc を加え、共栓は水 30~50 cc で良く洗い落し遊離沃度をチオ硫酸ソーダ 0.1 *N* 溶液で滴定する (指示薬澱粉液)。白試験を並行して行ふ。

ω g 試料の秤取量

A cc 白試験に要したチオ硫酸ソーダ 0.1 *N* 溶液の cc 數

B cc 本試験に要したチオ硫酸ソーダ 0.1 *N* 溶液の cc 數

f 前記チオ硫酸ソーダ 0.1 *N* 溶液の力價 とすれば,

$$\text{沃素價} = \frac{(A-B) \times 20}{f \times \omega} \quad \text{で表わされる。}$$

- 本法に於ては直鎖状モノオレフィンは勿論、イソオレフィンに對してもその不飽和含量の大小、及びハロゲンの過剰率の如何に拘らず大體満足すべき結果が得られる。
- 本法に於てハロゲン過剰率 50% 以上の時はその過剰率の如何に拘らず作用時間 10 分でほぼ一定の極限值に達する。

(b) 沃素價測定値よりオレフィン含有率計算方法

(計算式)

$x\%$ オレフィン含有百分率 (重量%)

M 含有率を算出しようとするオレフィンの分子量, オレフィンが単一物質のみより成つていない時はその平均分子量をとる。

この場合オレフィン分子量であつて試料の平均分子量ではない。

とすれば,

$$x\% = \frac{(\text{沃素價測定値}) \times M}{253.8} \% \quad \text{又は}$$

$$x\% = \frac{(\text{沃素價測定値}) \times 100}{(\text{オレフィンの理論沃素價})} \%$$

但、オレフィン理論沃素價はオレフィンの炭素數 (又は平均炭素數) に應じて計算により求む (第3表參照)。

(6) アルコール類の定量法

アルコール類の定量は試料のヒドロキシル價を測定し、この測定値から算出によつて行つた。

(a) ヒドロキシル價測定法 (無水醋酸ピリジン法)

(i) 試薬

- 蒸溜無水醋酸 (*b.p.* = 139.3~139.4°C) 約 20 g を 100 cc のメスフラスコに入れ脱水ピリジン (ピリジンに固形苛性カリを入れ *b.p.* = 116°C 溜分) を加えて 100 cc とする。
- 苛性カリ 1/10 *N* 規定液

(ii) 操作法

試料約 0.1 g を精秤 (内徑約 10 mm 試験管中に) し、之にピリジン液 1 cc を加えて再び秤量する。コルク栓にて軽く蓋をし、底部 1 cm だけをグリセリン浴に浸し 95~100°C に約 1 時間加熱する。内容物を 300 cc のコニカルペーカーにうつし、温湯にてよく洗い落とす。無水醋酸は分解する。之をフェノールフタレンを指示薬とし (試料が着色している場合はアルカリブルー 6 B) 0.1 *N* 苛性カリ溶液で滴定する。並行して白試験を行う。

ω_1 g 本試験に於けるピリジン溶液秤取量

ω_2 g 白試験に於けるピリジン溶液秤取量

W g 試料秤取量

A cc 本試験に要した 0.1 *N* 苛性カリ溶液の量

B cc 白試験に要した 0.1 *N* 苛性カリ溶液の量

f 0.1 *N* 苛性カリのファクター とすれば、

$$\text{ヒドロキシル價 (OH 價)} = \frac{5.61 \times \left(B \frac{\omega_1}{\omega_2} - A \right) \times f}{W} + \text{酸價 (A.V.)}$$

- 0.1 g の試料の場合 0.1 cc の滴定誤差は 5~6 である故に試料の OH 價に従つて試料を多くとるべきである。但し醋酸過剰率は 50% 以上としなければならない。

(b) ヒドロキシル價測定値よりアルコール含有率計算方法

後記する。

(7) アルデヒド類の定量法

アルデヒドの定量は試料のカルボニル價を測定し、この測定値から算出によつて行つた。

(a) カルボニル價測定法

(i) 試薬

- 鹽酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 酒精溶液, 純鹽酸ヒドロキシルアミン 40 g を水 80 cc に溶解し 95% 酒精で 1 l とする。
- 酒精カリ液 純苛性カリ 28.05 g を少量の水に溶かし酒精で 1 l とする。
- 0.5 N 鹽酸規定液
- ブロムフェノールブルー指定薬 ブロムフェノールブルー 0.1 g を 30% アルコールで 100 cc とする。

(ii) 操作法

試料 0.5~2.0 g (CO 價の推定價により異なる) と 300 cc フラスコに秤取し酒精カリ液 10 cc に溶かし, 次いでヒドロキシルアミン液 10 cc を加える。この時白色沈澱 (KCl) が生ずるが関係ない。3~5 分間煮沸し, ブロムフェノールブルー 3~5 滴を加えて 0.5 N HCl で指示薬が青より黄色になるまで滴定を行う。並行して白試験を行う。

ω g	試料秤取量
A cc	白試験に要した 0.5 N 鹽酸量
B cc	本試験に要した 0.5 N 鹽酸量
f	0.5 N 鹽酸のファクター

とすれば, カルボニル價 (CO 價) = $\frac{(A-B) \times 28.05 \times f}{\omega}$ である。

- 0.5 N HCl 0.1 cc の滴定誤差はカルボニル價に於て, 試料 0.5 g の場合 4~6, 2 g の場合 1.4 である。
- 酸の存在による反應の妨害は一鹽基酸の場合はないが, 尿酸, 酒石酸の場合は測定を妨害する。

(b) カルボニル價測定價よりアルデヒド含有率計算方法

後記する。

(8) 脂肪酸及びエステル類の定量法

脂肪酸及びエステルの定量はそれぞれ試料の酸價及びエステル價を測定し, この測定値から算出によつて行つた。

(a) 酸價及びエステル價測定法

(i) 試薬

- 酒精カリ N 溶液 苛性カリ 32 g をなるべく少量の水に溶かして 96% 酒精にて 1 l とする。2~3 日放置後折出する沈澱物を濾過して使用する。
- 酒精 96%
- 0.5 N 鹽酸規定液及び 0.1 N 苛性カリ規定液

。フェノールフタレイン 1% アルコール溶液

(ii) 操作法

試料 20~30 g を秤取して 300 cc 三角フラスコにとり、アルコール 20 cc を加え、フェノールフタレインを指示薬として 0.1 N KOH にて赤紅色が 1 分間持続するまで滴定する。

ω g 試料秤取量

A cc 0.1 N 苛性カリ滴定量

f 0.1 N 苛性カリ規定液ファクター

とすれば 酸價 ($A. V$) = $\frac{5.61 \times A \times f}{\omega}$ である。

次に 0.5 N 酒精カリ 10 cc を加え湯煎上に 30~60 分間煮沸し (逆流冷却器を付す) 冷却 0.5 N 鹽酸で逆滴定する。猶並行して白試験を行う。

B cc 白試験に要した 0.5 N HCl

C cc 本試験に要した 0.5 N HCl

f 0.5 N HCl のファクター

とすれば、エステル價 ($E. V$) = $\frac{(B-C) \times 28.05 \times f}{\omega}$ である。

(b) 酸價 エステル價の測定値よりそれぞれ脂肪酸及びエステル含有率の計算方法次に記載する。

(9) ヒドロキシル價、カルボニル價、酸價及びエステル價よりそれぞれアルコール、アルデヒド、脂肪酸及びエステル含有量の算出方法

算定式

M = 含有率を算出しようとする物質の分子量 (算出しようとする物質例えばアルコールが単一アルコールでなく多くの C 數に互る混合物である時にはその平均分子量をとる)

V_P = ヒドロキシル價、カルボニル價、酸價及びエステル價等の測定値

とすれば、(算出しようとする物質の含有率%) = $\frac{M \times V_P}{561} \%$

但、 M の値は實測値が與えられればよいが實測が難しい時は試料の物理的性狀よりその C 數を推定して算出する。

又、別式として

V_T = 含有率を算出しようとする物質のヒドロキシル價、カルボニル價、酸價及びエステル價の理論値

とすれば、(算出しようとする物質の含有率%) = $\frac{V_P}{V_T} \times 100\%$

V_T の値は算出しようとする物質の C 數が既知であるか又は推定されれば計算により求める事が出来る。(第3表参照)

2. 分析結果

精溜各溜分について、以上の分析法に従つて分析を行つた結果を第4表に示す。

第4表 精溜各溜分に於ける測定値表

1. A粗高級アルコール

溜出温度 °C	溜出量 Vol. %	溜出量 wt. %	比 重 D_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	平 均 分子量	100- S.P.L. %	沃素價	ヒドロ キシル價	カルボ ニル價
~ 128	5.9	5.3	0.8373	1.3956	101.8	8.0	5.9	527	7.1
128 ~ 131	3.5	3.5	0.8285	1.4114	103.0	6.0	2.5	457	11.7
131 ~ 147	11.1	11.0	0.8341	1.4174	109.0	5.8	7.3	427	32.0
147 ~ 152	11.0	11.0	0.8409	1.4219	121.0	7.4	8.6	401	39.2
152 ~ 157	6.1	6.0	0.8382	1.4237	124.5	5.4	10.4	408	40.3
157 ~ 161	13.7	13.9	0.8425	1.4261	127.5	6.4	12.1	355	41.3
161 ~ 180	17.3	17.7	0.8532	1.4330	131.5	2.9	29.9	300	63.3
180 ~	17.9	18.6	0.8700	1.4490	158.5	3.6	49.7	219	45.5
残渣及び蒸溜損失	13.5	13.0	—	—	—	—	—	—	—

2. B粗高級アルコール

溜出温度 °C	溜出量 Vol. %	溜出量 wt. %	比 重 D_4^{20}	屈折率 n_D^{20}	平 均 分子量	100- S.P.L. %	沃素價	ヒドロ キシル價	カルボ ニル價
~ 128	6.2	6.3	0.8388	1.4047	101.0	21.0	4.8	500	8.4
128 ~ 131	33.3	33.1	0.8253	1.4149	103.6	19.0	3.0	478	2.8
131 ~ 138	10.0	10.0	0.8193	1.4202	104.2	20.0	4.3	381	4.5
138 ~ 140	10.0	10.5	0.8339	1.4230	107.7	15.4	4.2	328	3.8
140 ~ 147	16.5	16.7	0.8361	1.4232	113.3	18.8	7.9	335	12.8
147 ~ 149	4.4	4.4	0.8349	1.4214	112.0	14.7	5.8	381	29.3
149 ~	6.5	6.7	0.8414	1.4267	117.7	11.4	4.3	371	20.1
残渣及び蒸溜損失	13.1	12.3	—	—	—	—	—	—	—

第4表に示した測定値に基づいて各溜分の成分であるパラフィン、オレフィン、アルコール、アルデヒドの含有量をそれぞれ算出するわけであるが、その算出法を次に例示する。

例 A粗高級アルコール 131~147°C 溜分

測定値 (第1表)

溜出量	比 重	屈折率	平均分子量	100-S.P.L. %
11.1%	0.8341	1.4174	109.0	5.8
沃素價	ヒドロキシル價	カルボニル價		
7.3	427	32.0		

(1) パラフィン

溜出温度に相當する沸點をもつパラフィンの炭素数は第2圖及び第2表を参照すれば9であるが、10も含まれているものとみて平均炭素数を9.5とする。パラフィンの分子量は $C_9=128.15$, $C_{10}=142.17$ であるから、この溜分のパラフィンの平均分子量は $C_{9.5}=\frac{1}{2}(128.15+142.17)=135.2$ である。又、平均の比重も恒数表より推定して0.725となるから、100-S.P.L. %より直ちにパラフィン含有%(重)が算出される。

$$\frac{5.8 \times 0.725}{0.8341} = 5.0\%$$

(2) オレフィン

パラフィンと同様にして平均炭素数は9.5とする。この時の理論沃素價は C_9 で201.0, C_{10} で180.0であるから、 $C_{9.5}$ では $\frac{1}{2}(201+181)=191$ となる。又、平均分子量は133.2である。従つてオレフィンの含有%(重)は、

$$\frac{7.3}{191} \times 100 = 3.8\%$$

(3) アルコール

平均炭素数を6.5とする。理論ヒドロキシル價は512, 平均分子量は109.11となる。測定値と理論値との比でアルコール含有%が得られる。

$$\frac{427}{512} \times 100 = 83.4\%$$

(4) アルデヒド

平均炭素数75, 平均分子量121.2とする。理論カルボニル價は465となるから、アルデヒドの含有%は次の如くである。

$$\frac{32.0}{465} \times 100 = 6.9\%$$

以上算出した含有%を合計すると、

$$5.0 + 3.8 + 83.4 + 6.9 = 99.1(\%)$$

又、この溜分の平均分子量を計算すると、

$$\begin{array}{r} 135.2 \times 0.05 = 6.8 \\ 133.2 \times 0.038 = 5.1 \\ 109.11 \times 0.834 = 91.0 \\ 121.2 \times 0.069 = 8.4 \\ \hline 111.3 \end{array}$$

この溜分の平均分子量の測定値は109.0であるから、計算値と測定誤差の範囲でよく一致している。

前述の如く、各成分の含有率は 99.1% であるが、本報では各成分の合計を 100% として表わした。このためには測定値に基く含有率を少し修正しなければならぬ。この溜分では平均分子量の計算値が測定値より大きくなっているから、最も分子量の小さいアルコールの含有率を全量が 100% になる様に 0.9% だけ増大してみた。即ち $83.4+0.9=84.3\%$ とした。

この修正により溜分の平均分子量の計算値は 112.3 となる。

かくの如き方法によつて測定値より算出した各溜分の含有率を第 5 表に示す。

第 5 表 測定値より算出した各溜分に於ける成分含有百分率

1. A粗高級アルコール

成分重量%	パラフィン			オレフィン			アルコール			アルデヒド			
	平均溜分=炭素数	溜分=対スル%	試料=対スル%										
溜出温度°C													
~ 128	8.5	6.8	0.36	8.5	2.7	0.14	5.5	89.1	4.72	6.5	1.4	0.08	
128 ~ 131	9.0	5.2	0.18	9.0	1.2	0.04	6.0	91.2	3.19	7.0	2.4	0.09	
131 ~ 147	9.5	5.0	0.55	9.5	3.8	0.41	6.5	84.3	9.28	7.5	6.9	0.76	
147 ~ 152	9.8	6.4	0.70	9.8	4.7	0.51	6.8	80.0	8.80	7.8	8.9	0.99	
152 ~ 157	10.0	4.7	0.28	10.0	5.8	0.35	7.0	80.3	4.82	8.0	9.2	0.55	
157 ~ 161	10.4	5.6	0.78	10.4	7.0	0.97	7.4	77.8	10.82	8.4	9.6	1.33	
161 ~ 180	10.7	2.5	0.45	10.7	15.2	2.66	7.7	66.8	11.84	8.7	15.5	2.75	
180 ~	11.0	3.1	0.57	11.0	28.4	5.29	9.0	56.3	10.48	9.5	12.2	2.26	
合 計	—	—	3.87*	—	—	10.37*	—	—	63.95*	—	—	8.81*	

2. B粗高級アルコール

成分重量%	パラフィン			オレフィン			アルコール			アルデヒド			
	平均溜分=炭素数	溜分=対スル%	試料=対スル%										
溜出温度°C													
~ 128	8.0	17.8	1.12	8.0	2.1	0.13	5.0	78.6	4.95	6.0	1.5	0.10	
128 ~ 131	8.5	16.2	5.36	8.5	1.4	0.46	5.6	81.9	27.11	6.5	0.5	0.17	
131 ~ 138	8.5	17.5	1.75	9.0	2.1	0.21	6.0	79.5	7.95	7.0	0.9	0.09	
138 ~ 140	8.5	15.4	1.62	9.0	2.1	0.22	6.0	81.7	8.58	7.0	0.8	0.08	
140 ~ 147	9.0	16.2	2.72	9.0	3.9	0.66	6.0	77.3	12.86	7.0	2.6	0.46	
147 ~ 149	9.0	14.7	0.65	9.0	2.9	0.13	6.2	76.4	3.86	7.0	6.0	0.26	
149 ~	9.5	13.0	0.87	9.5	2.3	0.15	6.5	80.4	5.39	7.5	4.3	0.29	
合 計	—	—	14.09†	—	—	1.96†	—	—	79.20†	—	—	1.45†	

* この合計は溜出物の合計% ; 8.70% となる。

† この合計は溜出物の合計% ; 87.70% となる。

更に分析結果より試料中の炭素数毎の各成分の分布は第6表に示す如くなる。

第6表 分析結果より算出された原粗高級アルコール試料中に於ける炭素数毎の各成分の分布 (但、脱酸、脱エステル試料につき)

1. A粗高級アルコール

炭素数 \ 成分 wt. %	パラフィン	オレフィン	アルコール	アルデヒド	計
5	—	—	2.36	—	2.36
6	—	—	11.95	0.04	11.99
7	—	—	26.54	0.70	27.24
8	0.18	0.07	12.62	3.36	16.23
9	0.77	0.41	10.48	3.58	15.24
10	1.73	2.35	—	1.13	5.21
11	1.19	7.54	—	—	8.73
計	3.87	10.37	63.95	8.81	87.00
計*	4.45	11.94	73.50	10.11	100.00

2. B粗高級アルコール

炭素数 \ 成分 wt. %	パラフィン	オレフィン	アルコール	アルデヒド	計
5	—	—	15.79	—	15.79
6	—	—	51.03	0.18	51.21
7	—	—	3.38	1.12	4.50
8	5.48	0.36	—	0.15	5.99
9	8.17	1.52	—	—	9.69
10	0.44	0.08	—	—	0.52
計	14.09	1.96	70.20	1.45	87.70
計*	16.09	2.23	80.05	1.63	100.00

* 溜出物の全量を 100% とした時の%

3. 分析結果に対する考察

試料中の各成分の分布状態は第6表によつて最もよく観察し得る。

A粗高級アルコールに於ては純アルコールの含有量は全溜出物を 100% として 73.5%, B粗高級アルコールに於ては約 80% である。前者にあつては C₇ アルコールが主成分で、少量の C₅, 相当量の C₆, C₈, C₉ アルコールを含むが、後者にあつては純アルコールの約 70% が C₆ アルコールで他に約 20% 以上の C₅ アルコールを含み C₇ アルコールの含量は僅少で、C₈ 以上のアルコールは殆んど含まれていない。炭化水素類の含量は兩者共に約 17~

18% で炭素数は C_8 以上であるが、A粗高級アルコールではオレフィン約 12%、パラフィン約 4.5%、B粗高級アルコールではオレフィン約 2.2%、パラフィン約 16% でパラフィンとオレフィンとの含量が両者に於て全く逆になつてゐる事は注目に値する。B粗高級アルコールではアルデヒドの含量は 2% に達しないが、A粗高級アルコールではアルデヒド含量が 10% 以上である。

上述の分析結果が示す如く合成高級アルコール中には純アルコール以外の成分が相當量含まれてゐる。従つて純アルコール分を可塑劑原料等に利用する時には硼酸エステル法等によつてアルコールを純粋分離する必要がある。

合成高級アルコールより分離した純アルコールの成分検索並びにこれの利用に關する研究は次報に於て報告する。

IV. 總 括

一酸化炭素と水素との接觸合成によつて得られた合成粗高級アルコールについて、東洋高壓工業株式會社から提供されたA粗高級アルコール（高級アルコール合成用觸媒による中規模試験製品）及びB粗高級アルコール（メタノール合成の際の副生高級アルコール）を試料としてその成分の検索を行い、次の結果を得た。

(1) A粗高級アルコールはB粗高級アルコールより重質で沸點範圍も廣い。即ち、前者の沸點範圍は $90\sim 230^{\circ}C$ 、後者の沸點範圍は $90\sim 160^{\circ}C$ である。

(2) A及びB粗高級アルコールの構成成分の主體はアルコール類であるが、この外炭化水素類、アルデヒド類、エステル類を含み遊離脂肪酸は微量である事が判明した。

(3) 脂肪酸の大部分はエステルとして存在し、エステル含有率はA粗高級アルコールについてはほぼ 10%、B粗高級アルコールについてはほぼ 7~8% と推定された。又B粗高級アルコールより分離したエステルの構成脂肪酸として、酪酸、吉草酸、カプロン酸、イソカプロン酸が検出された。

(4) 遊離脂肪酸及びエステル類は 10% 苛性ソーダ溶液による常壓鹼化により容易に除去されることを認めた。

(5) A及びB粗高級アルコールを常壓で鹼化して、脂肪酸及びエステルを除いた後粗蒸溜及び精密蒸溜を行つてそれぞれ短溜分に分けたものにつき各々のアルコール、アルデヒド及び炭化水素の分析を行つた結果を綜合して次の結果を得た。

(a) アルコール類 A粗高級アルコール中のアルコール全含有率は約 64% でその主成分は C_7^- アルコールで C_6 、 C_8 、 C_9^- アルコールが之に次ぎ C_5^- アルコールの含有量は少い。B粗高級アルコール中のアルコール全含有率は約 70% でその主成分は C_6^- アルコールで C_5^- アルコールが之に次ぎ少量の C_7 アルコールを含む。 C_8 以上のアルコールは殆んどない。

(b) アルデヒド類 A粗高級アルコール中には C_8 , C_9 -アルデヒドを主體として總量約 9% のアルデヒド類を含むに比べて, B粗高級アルコールではアルデヒド類の含有量は極めて少い。

(c) 炭化水素類 A及びB粗高級アルコール共に約 15% の炭化水素類を含むが, その構成に於て, A粗高級アルコールにあつては不飽和炭化水素が主體であるに對してB粗高級アルコールにあつては飽和炭化水素が主體である事を認めた。

[本研究は文部省科學試験研究費補助金によって行はれたものである]