

3996-30/301 et al

144a.

003589

GRUNDLAGEN UND GENAUIGKEITSGRENZEN

DER FEINGANALYSE

VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTEN

GRUNDLAGEN UND GENAUIGKEITSGRENZEN

DER RINGANALYSE

VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN

von Dr. Ir. J. J. Leendertse

I N H A L T

	Seite:
<u>EINLEITUNG</u>	3
<u>TEIL I</u>	
<u>ANALYSE VON GEMISCHEN AUS GESÄTTIGTEN KOHLENWASSERSTOFFEN MIT DURCHSCHNITTLICHEM MOLEKULARGEWICHT ÜBER 150</u>	
1. EINHEITLICHE KOHLENWASSERSTOFFE	10
2. GEMISCHE GESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE	18
a) Bestimmung der mittleren Elementarzusammensetzung (bzw. der durchschnittlichen Ringzahl/Mol.)	18
b) Bestimmung der Anzahl C-Atome, die sich im allgemeinen in Naphthenringstruktur befindet	21
c) Die Beziehung zwischen spezifischer Refraktion, Molekulargewicht und einigen anderen physischen Konstanten bei Gemischen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen	29
<hr/>	
<u>TEIL II</u>	
<u>ANALYSE AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE MIT EINEM MOLEKULARGEWICHT ÜBER 150</u>	
1. Analyse mit Ausführung der Hydrierung	35
2. Analyse ohne Ausführung der Hydrierung (im "Sundry Methods Book" als E 18 eingetragen)	40
<u>TEIL III</u>	
<u>GENAUIGKEIT UND WERT DER RINGANALYSE</u>	
1. DIE REPRODUZIERBARKEIT DER ANALYSENERGEBNISSE	44
a) für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische	46

Seite:

b) Für aromathaltige Kohlenwasserstoffgemische unter Ausführung der Hydrierung	47
c) Für aromathaltige Kohlenwasserstoffe ohne Ausführung der Hydrierung	50
SCHLUSSFOLGERUNG	53
<u>2. DIE REELLE BEZEICHNUNG DER ANALYSE- ERGEBNISSE</u>	55
a) Übersicht der Ausführungsarten der Ringanalyse und der Faktoren, mit denen bei der Beurteilung der reellen Bezeichnung der Ergebnisse gerechnet werden muß; Erörterung des Einflusses jedes dieser Faktoren	55
b) Zusammenfassende Übersicht der hauptsächlichsten Einschränkungen und Genauigkeitsgrenzen, die für die Ringanalyse von Kohlenwasserstoffgemischen mit durchschnittlichen Molekulargewichten über 150 gelten	113
SCHLUSSFOLGERUNG	122
<u>3. WERT DER RINGANALYSE FÜR DIE UNTERSUCHUNG VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN MIT MOLEKULARGEWICHTEN ÜBER 150</u>	125
a) Einige Beispiele von Fällen, in denen die Ringanalyse in der bestehenden Form erfolgreich bei der Untersuchung zu verwenden ist	127
b) Einige Beispiele für Fälle, in denen Schlußfolgerungen erschwert werden dadurch, daß die reelle Bezeichnung der Ringanalysergebnisse nicht völlig feststeht	134
c) Möglichkeiten für die experimentelle Untersuchung zur weiteren Bestimmung der Bezeichnung der Ringanalysergebnisse	136

Seite:

TEIL IV	DIE ANALYSE GESÄTTIGTER BENZINE	139
TEIL V	ÜBERSICHT	147
TEIL VI	ALLGEMEINE SCHLUSSFOLGERUNGEN	151

ÜBERSICHT:

Nach der ausführlichen Besprechung der Grundlagen der Ringanalyse geht man der Frage nach, wie es mit der Reproduzierbarkeit und der richtigen Bezeichnung der Analyseergebnisse für Kohlenwasserstoffgemische mit einem Molekulargewicht höher als etwa 150 bestellt ist, wie auch der Frage, welche Einschränkungen für die Anwendung der Ringanalyse gelten.

Einige Fälle werden beschrieben, in denen die Ringanalyse in ihrer derzeitigen Form gute Dienste leisten kann zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen. Ferner wird kurz angedeutet, welche experimentellen Mittel angewandt werden könnten, um die richtige Bezeichnung der Analyseergebnisse noch eingehender im einzelnen festzulegen.

In einem besonderen Teil wird die Anwendung der Ringanalyse auf Benzine genauer besprochen.

Eine mehr ins einzelne gehende Übersicht über den Bericht gibt Teil 5.

Im Zusammenhang mit dem starken Umfang des Berichtes, der durch die bestehende Notwendigkeit einer

GRUNDLAGEN DER GENAUIGKEITSGRENZEN DER
RINGANALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN

EINLEITUNG

Nimmt man sich vor, die chemische Zusammenstellung einer Erdoelfraktion zu bestimmen, die Siedegrenzen aufweist oberhalb der Siedegrenzen von Benzin, dann sieht man sich vor große Schwierigkeiten gestellt.

Analysenverfahren, die auf der quantitativen und vollständigen Aufspaltung eines derartigen Kohlenwasserstoffes in seine Komponenten beruhen (mit nachfolgender vollkommener Festlegung der Komponenten), sind nicht bekannt, wie es auch wenig wahrscheinlich ist, daß auch bei weiterer Untersuchung eine praktisch brauchbare Analysenmethode sich nach diesem Verfahren wird entwickeln lassen können. Eine vollkommene Aufspaltung von Erdoelfraktionen ist bis zum heutigen Tage durch den sehr verwickelten Charakter der Fraktion und die geringen gegenseitigen

Unterschiede der natürlichen und chemischen Eigenschaften der Komponenten selbst nicht möglich gewesen.

Das dürftige Ergebnis, das das Bureau of Standards (A.P.I. Plan 6) in dieser Hinsicht erzielte, stimmt uns, trotz seines wesentlichen Umfanges und der sorgfältigen Untersuchung, auch wenig hoffnungsvoll für die Zukunft.

Auch Analysenverfahren, die allein auf der Vornahme einer weniger weit durchgeführten Aufspaltung von Erdoelfraktionen beruhen, d.h. der Durchführung einer Fraktionsspaltung nach einigen in den Vordergrund tretenden Bildungen als Aromaten, Naphthene oder Paraffine, haben vorläufig wenig Aussicht auf Erfolg, da bei ihrer Berechnung in Betracht zu ziehen ist, daß diese Bildungen zu gleicher Zeit in ein und demselben Molekül vorkommen können.

+) Siehe B. J. Mair, C. B. Willingham und A. J. Streiff, Ind. Eng. Chem. 30, 1256 (1938);
F. C. Rossini, Refiner 17, 557 (1938) und einige andere Veröffentlichungen.

Deshalb ist es notwendig, nach Verfahren zu suchen, die es ermöglichen, die chemische Zusammenstellung eines Kohlenwasserstoffgemisches festzustellen, ohne es einer weiter durchgeführten Aufspaltung im obenerwähnten Sinne zu unterziehen.

Tatsächlich geht man hierbei von dem Gedanken aus, daß es zur vollständigen Charakterisierung eines Gemisches aus Kohlenwasserstoffen nicht notwendig ist, jede der darin vorkommenden Verbindungen abzusondern (um darauf diese Verbindungen zu identifizieren), sondern daß ~~es vollkommen genügen würde, wenn man feststellen könnte:~~

- a) welche Kohlenwasserstoffbildungen in dem Kohlenwasserstoffgemisch vorkommen, wie z.B. aromatische Ringe, naphthenische Ringe (mit 3 bzw. 4, 5, 6 oder mehr C-Atomen pro Ring), Paraffine (bzw. Paraffinseitenketten), sekundäre, tertiäre oder quaternäre C-Atome;
- b) die Anzahl dieser Bildungen, die in dem Gemisch vorkommt;
- c) die gegenseitige Stellung dieser Bildungen in dem Molekül (zum Teil hängt letztere bereits

mit der Anzahl sekundärer, tertiärer und quaternärer C-Atome zusammen).

Ein Beispiel eines Verfahrens, das auf diesem Grundgedanken beruht, ist die von Vlugter, Waterman und van Westen⁺ entwickelte "Ringanalyse". Sie bietet die Möglichkeit, sich durch Bestimmung einer Zahl physischer Konstanten eines Kohlenwasserstoffgemisches mit völliger Sicherheit ein Bild zu machen von der Anzahl aromatischer und naphthenischer Ringe, die in dem Gemisch durchschnittlich pro Molekül anwesend ist (bzw. über den Prozentsatz an C-Atomen, der sich durchschnittlich in aromatischer und naphthenischer Ringstruktur sowie in Paraffinstruktur befindet); dahingegen gibt sie uns keine entschiedene Erklärung über die Struktur der anwesenden naphthenischen Ringe, über den Verzweigungsgrad des paraffinischen Teiles der Moleküle und über die gegenseitige Stellung der vorkommenden Kohlenwasserstoffbildungen.

⁺ J. C. Vlugter, Dissertatie, Delft 1932.
J. C. Vlugter, H. I. Waterman und H. A. van Westen, J. Inst. Petr. Techn. 18, 735 (1932), 21, 661 (1935).

Obgleich dieses Verfahren daher nur als ein Teil der Analysen anzusehen ist, die vorzunehmen sind zur vollkommenen Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffgemischen, wobei überdies die ferner benötigten Analysenverfahren auch erst in den Kinderschuhen der Entwicklung stehen⁺, darf dies nicht die Ursache dazu sein, die Ringanalyse bei der analytischen Untersuchung von Erdoelfraktionen außer Betracht zu lassen. Indessen ist die Kenntnis vom Gehalt an Kohlenwasserstoffatomen in aromatischer, naphthenischer oder paraffinischer Struktur oft von Belang, und zwar im Zusammenhang mit der Tatsache, daß verschiedene Eigenschaften der Kohlenwasserstoffgemische sehr stark oder bisweilen ziemlich ausschließlich durch Unterschiede im paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Gehalt beeinflußt werden.

Andererseits muß man sich auch hüten vor einer

⁺ Siehe Bestimmung des Verzweigungsgrades, H.I. Waterman und J.J. Leendertse, J. Inst. Petr. Techn. 24, 16 (1938).

unrichtigen Auslegung der Ringanalysenergebnisse. Ringanalysenergebnisse dürfen allein dort zur Anwendung gelangen, wo wirkliche Unterschiede in aromatischen, naphthenischen und paraffinischen Gehalten als solche bestimmend sind und nicht andere Faktoren, wie Unterschiede im Verzweigungsgrad, Ringart usw., eine erhebliche Rolle spielen. Vor allem hat man sich bei der Auslegung von Ringanalysenergebnisberechnungen an die Grundlagen der Methodik mit den daraus herrührenden Beschränkungen in der Anwendung sowie an die Genauigkeitsgrenzen zu halten. Da hiergegen wiederholt gesündigt wird, soll im Folgenden die Grundlage der Ringanalyse sowie die Ergebnisse der experimentellen Versuche der Verfahren noch einmal eingehend erörtert werden.

Ihrer Reihenfolge gemäß werden beschrieben:

1. Die Analyse gesättigter Kohlenwasserstoffgemische mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht höher als 150 (Teil I).
2. Die Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffgemische

mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht über etwa 150 (Teil II).

3. Die Ergebnisse experimenteller Versuche des Verfahrens mit Genauigkeitsgrenzen und Beschränkungen, die für die Anwendung des Verfahrens Geltung haben. (Teil III)
4. Die Analyse für vollständig gesättigte Benzine (Teil IV).

Die unter 1. und 2. aufgeführten Teile beabsichtigen ausschließlich, den Gedankengang wiederzugeben, dem bei der Entwicklung des Verfahrens nachgegangen wurde, ohne daß ein weiterer Kommentar dazu gegeben würde. Der Kommentar ist unter 3. zusammengefaßt.

Nach diesen Betrachtungen, die sich zur Hauptsache mit dem Molekulargewichtsbereich über 150 bis 200 beschäftigen, ist es ganz einfach möglich, eine kurze Beschreibung und kritische Betrachtung der für Benzine angewandten Verfahren in einem Teil zusammenzufassen (4).

TEIL I

ANALYSE VON GEMISCHEN AUS GESÄTTIGTEN
KOHLLENWASSERSTOFFEN MIT DURCHSCHNITTLICH EM
MOLEKULARGEWICHT ÜBER 150

1. EINHEITLICHE KOHLLENWASSERSTOFFE

Es ist seit langem eine bekannte Tatsache, daß für organische Verbindungen eine unmittelbare Beziehung besteht zwischen der Molekularrefraktion und der empirischen Formel, eine Beziehung, die der Kürze halber vielfach durch folgenden Ausdruck wiedergegeben wird:

Molekularrefraktion (MR) = Summe der Atomrefraktionen.

Für gesättigte Kohlenwasserstoffe, die im allgemeinen durch die Formel $C_p H_{2p+x}$ dargestellt werden, bedeutet dies, daß

$$MR = p C_{At.} + (2p + x) H_{At.} \quad (1)$$

ist, worin $C_{At.}$ und $H_{At.}$ (wenigstens ziemlich bestimmt

durch Annäherung) Konstanten darstellen, die den Beitrag

wiedergeben, den jedes in der Verbindung vorkommende C- und H-Atom zur Molekülrefraktion liefert. Deshalb hängt die Molekularrefraktion gesättigter Kohlenwasserstoffe allein von der Anzahl C- und H-Atome ab und wird völlig unabhängig sein von Strukturunterschieden, die durch das konstante C/H-Verhältnis möglich werden, wie z.B. Verzweigungseinflüsse, Ringart usw.

Diese Beziehung wird auf theoretischem Wege abgeleitet von Lorentz und Lorenz, wobei die Molekularrefraktion gegeben wird durch den Ausdruck:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{m}{d}$$

(n = Brechungsindex

m = Molekulargewicht

d = spezifisches Gewicht, bei der Temperatur, bei der der Brechungsindex betrachtet wird)

Unter Verwendung der angeführten Ausdrücke für die Molekularrefraktion wird mit Hilfe der in der Literatur veröffentlichten Gegebenheiten für eine große Anzahl organischer Verbindungen das $C_{At.}$ und $H_{At.}$ durch verschiedene

Forscher für Brechungsindexbestimmungen bei verschiedenen Lichtwellenlängen berechnet. Zur Zeit der Aufstellung der Ringanalyse galten als zuverlässigste Atomdifferentiale ⁺ die von Eisenlohr abgeleiteten Werte⁺⁺ für $C_{At.} = 2,418$ und $H_{At.} = 1,100$ (bei diesen Berechnungen wurden 145 organische Verbindungen verschiedener Art benutzt). Diese Werte beziehen sich auf die D-Linie des Lichtes.

Die Aufsteller der Analyse gingen von den durch Eisenlohr berechneten Atomdifferentialen für C und H und der obenerwähnten Beziehung zwischen MR und empirischer Zusammenstellung aus.

Auf dieser Grundlage war es möglich, die Veränderung zu berechnen ⁺⁺⁺, der die MR unterliegt mit zunehmenden Werten für p in Gleichung 1, für Kohlenwasserstoffketten, bei denen x konstant ist bzw. gleich etwa +2 (Paraffinketten sowohl verzweigt als auch unverzweigt),

0 (Ketten aller gesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem

⁺Der im holländischen Text verwandte Ausdruck "incrementen" läßt sich philologisch nicht anders festlegen.
⁺⁺F. Eisenlohr, Z. Phys. Chemie 75, 585 (1910 - 1911).
⁺⁺⁺Bei dieser Berechnung wird das Atomgewicht von Kohlenstoff mit 12,00 und für Wasserstoff mit 1,008 eingesetzt; das sind die Werte, die auch von Eisenlohr verwandt wurden.

Ring pro Molekül), -2 (Ketten aller gesättigten Kohlenwasserstoffe mit zwei Ringen pro Molekül), -4 (Ketten aller gesättigten Kohlenwasserstoffe mit drei Ringen pro Molekül) usw. Stellt man die Beziehung zwischen MR und p graphisch dar, dann entsteht ein Diagramm, das in seinen Grundzügen wie folgt aussieht:

Molekular-
refraktion

Anzahl C-Atome pro Molekül (p)

Umgekehrt ist es nun also auch möglich, für einen einzigen gesättigten Kohlenwasserstoff durch Bestimmung von n_D und spezifischem Gewicht bei der gleichen Temperatur sowie der Anzahl C-Atome pro Molekül mit Hilfe dieser durch Berechnung erzielten graphischen Darstellung anzugeben, welche empirische Formel der Kohlenwasserstoff

besitzt sowie die elementare Zusammenstellung und die Ringzahl, die pro Molekül vorhanden ist. Wie aus Gleichung 1 folgte, sagt dies Verfahren nichts über die Anzahl der C-Atome, aus der die Ringe aufgebaut sind, ferner nichts über die Art und Weise, in der die Ringe verbunden sind, und über die Struktur des paraffinischen Teiles des Moleküls (Länge und Zahl der Seitenketten, Verzweigungsgrad der Ketten usw.).

Mit Hilfe der Molekularrefraktion und des Molekulargewichtes kommt man also zur Hauptsache auf das gleiche Ergebnis - wie man es durch Ausführung einer Elementaranalyse bei der Bestimmung des Molekulargewichtes erzielen sollte - jetzt indessen auf einem viel schnelleren und einfacheren Wege.

Die Aufsteller der Ringanalyse selbst gaben der Anwendung eines Diagrammes den Vorzug, in dem die spezifische Refraktion (d.h. die Molekularrefraktion geteilt durch

das Molekulargewicht) in dieser Hinsicht vom Molekulargewicht abgesetzt wird. Grundsätzlich wird hierdurch nichts an der Aufgabe des Verfahrens verändert; diese Abänderung hat allein praktische Bedeutung. Es wird ausschließlich beabsichtigt, Zusammenstellungen zu bestimmen, und zwar für Erzeugnisse mit Molekulargewichten, die sich über einen sehr großen Bereich (d.h. von 150 - 1000) erstrecken. Die Angabe eines einzigen ununterbrochenen und nicht sehr großen Diagramms für dieses gesamte Gebiet, mit dem für jedes Molekulargewicht mit ausreichender Genauigkeit gearbeitet werden kann, ist durch Verwendung der Molekularrefraktion nicht gut möglich. In dieser Beziehung ist die Anwendung der spezifischen Refraktion wesentlich günstiger.

Daß nicht mehr die Anzahl C-Atome pro Molekül auf einer der Achsen abgesetzt wird, sondern das Molekulargewicht, findet seine Ursache in der Tatsache, daß durch Ausführung der Analyse das Molekulargewicht direkt experi-

mentell bestimmt werden kann.

Zeichnung 1 stellt die durch die Analysen verwandte spezifische Refraktion und das Molekulargewicht-diagramm dar. Die Linien 1 t/m 6 veranschaulichen hierin die Linien für die oben beschriebenen homologen Ketten (paraffinische, monocyclisch naphthenische usw.). Außer diesen sind indessen noch einige andere Linien gezogen; Linie 10 stellt die Veränderung der spezifischen Refraktion mit dem Molekulargewicht für eine "homologe" Kette gesättigter Kohlenwasserstoffe ohne Seitenketten dar, die allein aus verketteten Fünferingen aufgebaut sind, d.h. jeder folgende Fünfering hat zwei Kohlenstoffatome mit dem vorherigen Ring gemeinsam; Linie 9 bezeichnet das gleiche für verkettete Sechseringe; Linie 8 hingegen stellt den Verlauf der spezifischen Refraktion mit dem Molekulargewicht bei "homologen" Reihen gesättigter Kohlenwasserstoffe dar, die lediglich aus Fünferingen ohne Seitenketten bestehen, wobei die nachfolgenden Fünferinge jedoch kein gemein-

schaftliches C-Atom aufweisen (z.B. Dicyclopentyl); Linie 7 bezeichnet schließlich dasselbe für eine spezifische Reihe von Verbindungen, bei denen die Fünferinge von Linie 8 durch loose liegende Sechseringe ersetzt sind (z.B. Dicyclohexyl).

Schließlich befindet sich auf der rechten Seite von Zeichnung 1 auf der Vertikalachse eine Skala, die die direkte Beziehung zwischen dem Wasserstoffgehalt gesättigter Kohlenwasserstoffe und der spezifischen Refraktion angibt. Da nach 1 sowohl die spezifische Refraktion als auch der Prozentsatz Wasserstoff in einem gesättigten Kohlenwasserstoff allein abhängt von dem Verhältnis der Anzahl C- und H-Atome, gehört zu einer bestimmten spezifischen Refraktion für gesättigte Kohlenwasserstoffe stets ein und derselbe Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffgehalt. Dieser Wasserstoffgehalt verändert sich linear mit der spezifischen Refraktion.

2. GEMISCHE GESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE

a) Bestimmung der mittleren Elementarzusammenstellung (bzw. der durchschnittlichen Ringzahl pro Molekül)

Das Vorhergehende war ausschließlich auf einzelne Kohlenwasserstoffe aufgebaut. In Wirklichkeit hat man bei der Analyse von Erdoelfraktionen, für die die Ringanalyse ursprünglich bestimmt war, indessen nichts mit einem einzelnen Kohlenwasserstoff, sondern stets mit komplizierten Gemischen, zu tun.

Daher muß zuerst gesagt werden, daß die oben skizzierte Analyse der Untersuchung gesättigter Kohlenwasserstoffe auch auf Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe anwendbar ist; mit anderen Worten, daß auch in diesem Falle dieselbe Verbindung besteht zwischen spezifischer Refraktion und (durchschnittlicher) Elementarzusammenstellung bzw. spezifischer Refraktion, (durchschnittlichem) Molekulargewicht und der durchschnittlichen Ringzahl, die pro Molekül in den Gemischen vorhanden ist. Durch Berechnung ist dies nicht ohne weiteres einzusehen, so daß von den

Aufstellern des Verfahrens eine Anzahl synthetischer Gemische hergestellt wurde und hierzu die experimentelle Bestimmung der spezifischen Refraktion mit den durch die Berechnung gefundenen Werten verglichen wurde. Darüberhinaus wird für eine Anzahl Erzeugnisse sowohl natürlicher als synthetischer Herkunft (erzielt durch Polymerisation), die sehr stark voneinander abweichender Art sind und bei denen auch Verbindungen mit verschiedenen Molekulargewichten vorkamen, die aus der bestimmten spezifischen Refraktion abgeleitete Elementarzusammensetzung mit den Ergebnissen der direkten Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes verglichen (durch Elementaranalyse). Die Ergebnisse sind hierbei derart, daß, ohne Gefahr für einigermaßen belangreiche Fehler, die für die einzelnen Kohlenwasserstoffe beschriebene Arbeitsweise auch für Gemische von Kohlenwasserstoffen angewandt werden kann.

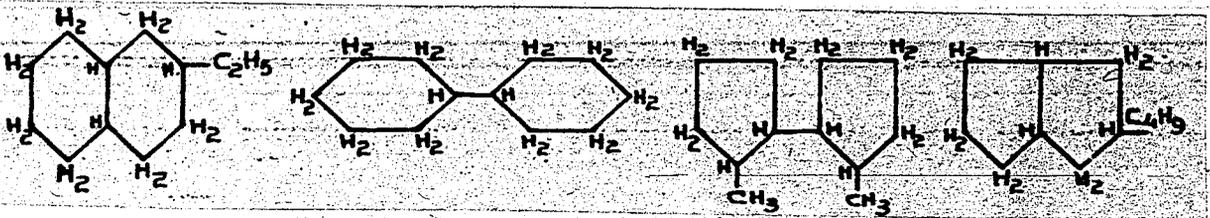
Daher ist es auch für Gemische aus gesättigten Kohlenwasserstoffen möglich, durch einfache Bestimmung der

spezifischen Refraktion (berechnet aus den bei der gleichen Temperatur festgestellten Werten für n_D^t und $d_{4,t}$) und des durchschnittlichen Molekulargewichtes mit sehr großer Genauigkeit die durchschnittliche Elementarzusammensetzung und die durchschnittliche Ringzahl pro Molekül, die im Gemisch vorhanden ist, zu ermitteln.

Bei einheitlichen Kohlenwasserstoffen wird die gefundene Ringzahl stets auf einer der Linien 1, 2, 3 usw. in Zeichnung 1 liegen müssen. Dahingegen sind bei Gemischen auch Punkte zwischen diesen Linien zu finden. Erweisen sich bei der Analyse eines Gemisches z.B. durchschnittlich 2,5 Ringe pro Molekül als anwesend, dann darf man hieraus natürlich nicht schließen, daß das Gemisch aus Verbindungen mit 2 und 3 Ringen pro Molekül aufgebaut ist; ebenso gut können z.B. Paraffine, monocyclische, tetracyclische Verbindungen usw. anwesend sein.

b) Bestimmung der Anzahl Kohlenstoffatome, die sich im allgemeinen in Naphthenringstruktur befindet

Zeigten sich bei der Bestimmung der Elementarzusammensetzung bzw. der Ringzahl pro Molekül keine besonderen Schwierigkeiten, dann wurden diese umso größer, wenn man aus den erzielten Analysenergebnissen daran ging, abzuleiten, welcher Teil der C-Atome im Gemisch sich im Durchschnitt in Naphthenringstruktur befindet. Je nach der Ringart wird man hierfür bei einer bestimmten Ringzahl pro Molekül (das deshalb auf die unter a beschriebene Art und Weise zu bestimmen war) und einem bestimmten Molekulargewicht verschiedene Prozentsätze finden. So verfügen z.B. folgende Verbindungen sämtlich über dieselbe spezifische Refraktion; zum mindesten theoretisch, und das gleiche Molekulargewicht:



Dennoch tritt ein erheblicher Unterschied im Prozentsatz der Gesamtzahl der C-Atome, die sich in Ringform befinden, auf. Es ist doch nun einmal so, daß auch die Linien 7 t/m 10 in Abbildung 1 alle, ohne Rücksicht auf ihre verschiedene Lage, richtige cyclische Verbindungen darstellen.

Durch die Analyse von Kohlenwasserstoffringen wird es im allgemeinen noch nicht immer möglich sein, zu ermitteln, welche Ringart darin vorkommt, so daß es zur Erzielung von ziffermäßigen Angaben für den Prozentsatz an C-Atomen in Ringstruktur notwendig ist, eine besondere Ringart anzunehmen. Die Aufsteller der Ringanalyse wählten daher die Art der verketteten Secherringnaphthene (deshalb das Ringsystem, das bei der Berechnung von Linie 9 als Ausgang genommen wurde, jedoch ohne Seitenketten) vor allem wohl aus dem Grunde, weil diese Ringart Ergebnisse zeitigt, die bestimmt einige durchschnittliche Formen der Daten ergeben wird, die man bei der Berechnung der

Zusammenstellung mit anderen möglichen Ringarten als Grundlage erhält (vergleiche in Zeichnung 1 auch die gegenseitige Lage der Linien 7 t/m 10). +

Außer dieser Annahme muß, um aus der gefundenen spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht den Gehalt an Naphthenen und Paraffinen ableiten zu können, noch eine zweite Arbeit unternommen werden, d.h. nach 1, in Bezug auf die Ringzahl, die jede der Verbindungen, aus denen die untersuchten Gemische aufgebaut sind, pro Molekül enthält. Wie wir hierunter noch später eingehender sehen werden, macht es einen Unterschied, ob man sich ein Gemisch mit z.B. durchschnittlich 2 Ringen pro Molekül aufgebaut denkt aus Paraffinen mit verketteten Sechseringen ohne Seitenketten (siehe Linie 9 in Zeichnung 1) oder aus z.B. Paraffinen in Verbindungen mit 4 verketteten Seitenketten pro Molekül aus monocyclischen und tricyclischen Sechseringenaphthenen usw. In den Veröffentlichungen über die Ringanalyse wird nun stets unterstellt, daß die Gemische

+ RM. Deanesly und L.T. Carleton nehmen im Emeryville-Bericht S 4716 (A'dam No. 7912) durchschnittlich 5,5 C-Atome pro Ring an, d.h. für den gesamten Molekulargewichtsbereich.

allein Paraffine und polycyclische sechsringige Naphthene nach Linie 9 enthalten, beide mit dem gleichen Molekulargewicht, wie es für das untersuchte Gemisch festgestellt wurde. Wird z.B. bei einem bestimmten Molekulargewicht für ein gesättigtes Kohlenwasserstoffgemisch die spezifische Refraktion a gefunden und bei demselben Molekulargewicht aus dem Diagramm (Zeichnung 1) für Paraffine die spezifische Refraktion b abgelesen, für polycyclische sechsringige Naphthene ohne Seitenketten der Wert c , dann ist nach diesem Berechnungsverfahren der Prozentsatz an Naphthenringen in dem Gemisch:

$$\frac{b - a}{b - c} \times 100 \%$$

Hierbei bezieht man deshalb in der Hauptsache bei der Berechnung auch die Art und Weise der Verteilung der Wasserstoffatome über die Ringe und Seitenketten ein, indem man gleichzeitig hierfür einen sicheren Wert annimmt. Diese Arbeitsweise wird jedoch später durch Vlugter und van Westen durchgesehen. (Die Untersuchung ist zur Zeit noch nicht

veröffentlicht.)

An erster Stelle lag es nahe, die Zusammenstellung auszudrücken im Prozentsatz der insgesamt vorhandenen Anzahl C-Atome, die sich in Naphthenring- oder Paraffinstruktur befindet, wobei deshalb der Einfluß der Art und Weise der Verteilung von Wasserstoffatomen über die Ringe und Ketten insgesamt ausgeschaltet wird. Diese Art der Berechnung ist daher logischer, weil hierbei keine Annahme gemacht zu werden braucht in Hinblick auf die Verteilung der Wasserstoffatome. Die Bedeutung dieses Vorganges wird durch folgendes Beispiel klargelegt. Die isomeren Verbindungen $C_6H_5 \cdot C_6H_{13}$ und $C_6(CH_3)_6$ weisen beide 50 % der Kohlenstoffatome in Ringstruktur auf; die erste enthält nun

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5 \cdot C_6H_{13}} \times 100 = 47,5 \% \text{ Ringe,}$$

die zweite dahingegen nur

$$\frac{C_6}{C_6(CH_3)_6} \times 100 = 44,5 \% \text{ Ringe.}$$

An zweiter Stelle wird es jedoch meistens nicht

richtig sein, die untersuchten Kohlenwasserstoffgemische als Gemische von Paraffinen und polycyclischen Sechser-
ringen ohne Seitenketten zu betrachten, wie man dies ur-
sprünglich tat. Viel näher liegt die Annahme, daß natürliche Kohlenwasserstoffgemische mit durchschnittlich 0 t/m 1 Ring pro Molekül aufgebaut sind aus Paraffinen und monocyclischen sechsringigen Naphthenen, Gemische mit einer durchschnittlichen Ringzahl pro Molekül, die zwischen 1 und 2 liegt, aus mono- und dicyclischen sechsringigen Naphthenen, usw.

Daß erhebliche Unterschiede durch Abweichungen in der Ring-
zahl pro Molekül, die für die Verbindungen angenommen wird,
aus denen die Gemische aufgebaut sind, entstehen können,
geht aus folgendem Beispiel hervor: Für ein monocyclisches
sechsringiges Naphthen mit einem Molekulargewicht von 196
befinden sich $\frac{6}{44} \times 100 = 42,8 \%$ der C-Atome in Naphthenring-
struktur. Ein Gemisch von einem Molekül Paraffin ($m = 196$)
und einem Molekül eines dicyclischen sechsringigen Naphthens
(der verketteten Art) hat durchschnittlich genau dieselbe

Ringzahl pro Molekül wie das oben angenommene einzelne monocyclische sechsringige Naphthen. Jedoch befinden sich jetzt nur durchschnittlich $\frac{5}{14} \times 100 = 35,7\%$ der C-Atome in Naphthenringstruktur. Die Ursache hierzu liegt darin, daß bei dem Übergang von einem Paraffin zu einem monocyclischen und später einem dicyclischen, tricyclischen sechsringigen Naphthen-verketteter Art mit gleichem Molekulargewicht die spezifische Refraktion wohl stets um den gleichen Betrag abnimmt, die Anzahl der C-Atome in der Ringstruktur nicht jedoch um einen konstanten Betrag zunimmt (6 für den ersten Ring, 4 für jeden weiteren Ring). Indem man dem Vorhergehenden Rechnung trägt, wird von Vlugter und van Westen der Verlauf der spezifischen Refraktion mit dem Molekulargewicht berechnet, und zwar für Gemische mit 10 bzw. 20, 30 usw. % der C-Atome in Naphthenringstruktur (siehe Abbildung 2). Durch Interpolieren zweier dicht beieinander liegender Linien in Zeichnung 2 kann von jedem Punkt des Diagramms auf einfache Art und Weise der Prozentsatz an C-Atomen mit

naphthenischer Ringstruktur abgeleitet werden. Bei der Anwendung so abgeleiteter Prozentsätze ist es nützlich, sich stets darüber klar zu sein, daß die absoluten Werte erhebliche Fehler sein können, im Falle daß die in dem Gemisch vorkommenden Ringe anderer Art sind als oben angenommen (siehe auch Teil III, Seite 36).

Daß man sich trotz dieser Schwierigkeiten nicht darauf beschränkt, die Ausdrücke von der Zusammenstellung im Wasserstoffgehalt oder der Ringzahl pro Molekül zu benutzen, findet seine Ursache darin, daß, wie später bei der Analyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische offensichtlich wird, der Aromatengehalt in erster Linie richtig gefunden wird als der Prozentsatz C-Atome in Aromatstruktur, ohne daß es möglich ist, dies auf genauere Art und Weise in die Anzahl Aromatenringe umzusetzen. Es wird in den meisten Fällen bedeutungsvoll sein, den Aromatengehalt genauer zu kennen als das Paraffin/Naphthen-Verhältnis, und zwar im Zusammenhang mit dem erheblichen

Einfluß, den die Aromatenringe vielfach auf die Eigenschaften ausüben. Außerdem ist die Verwendung von Prozentsätzen in Aromaten, Naphthen- und Paraffinstruktur übersichtlicher als die Benutzung der Ringzahl pro Molekül, da letztere uns auch nichts sagt, wenn nicht zu gleicher Zeit das Molekulargewicht aufgegeben wird.

c) Die Beziehung zwischen spezifischer Refraktion, Molekulargewicht und einigen anderen physischen Konstanten bei Gemischen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen

In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß die Aromat-, Naphthen- und Paraffingehalte von Kohlenwasserstoffgemischen aus sich selbst oft erheblich bestimmend sind für einige Eigenschaften der Gemische. Für die bisher betrachteten gesättigten Erzeugnisse (wobei deshalb allein Unterschiede im Naphthen- oder Paraffingehalt bestehen) wird dies dargestellt durch eine zur Zeit der Untersuchung über die beschriebenen Analysenverfahren experimentell gefundene Beziehung zwischen der spezifischen Refraktion, dem

Molekulargewicht und dem Anilinpunkt der Gemische. Nach 1 scheint es möglich zu sein, in dem Diagramm für spezifische Refraktion und Molekulargewicht (Zeichnung 1) Linien von gleichen Anilinpunkten zu ziehen (Zeichnung 3) ⁺, d.h. daß für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische zu jedem Punkt in Zeichnung 1 stets ein bestimmter Anilinpunkt gehört, der ausschließlich oder fast ausschließlich abhängig ist vom Molekulargewicht und der Elementarzusammensetzung und nicht oder fast nicht abhängig ist von den Isomerisationseinflüssen wie z.B. Unterschied in der Ringart, Verzweigungsgrad usw. Diese Beziehung erschien im besonderen zutreffend bei Gemischen von Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht, das größer als 150 bis 200 ist (Abweichungen von nicht mehr als 1 bis 2 ° C).

Mit ziemlicher Genauigkeit wird auch eine spezifische Beziehung mit der spezifischen Refraktion und dem

⁺ Die in der ersten Veröffentlichung gegebene graphische Darstellung (J. Inst. Petr. Techn. 18, 735 (1932) ist nicht ganz richtig. Sie wurde später berichtigt und veröffentlicht (J. Inst. Petr. Techn. 21, 661 (1935)).

Molekulargewicht gefunden für den Wert n_D^{20} und $d_{20/4}$, die Viskositätspolhöhe und den Cetangehalt.

Die beschriebene Beziehung zwischen spezifischer Refraktion, Molekulargewicht und Anilinpunkt bedeutete ein gutes Hilfsmittel, um festzustellen, inwieweit die untersuchten Kohlenwasserstoffgemische tatsächlich gesättigt waren. Wie bereits gesagt, wird nach der Bestimmung der spezifischen Refraktion und des Molekulargewichtes der Anilinpunkt im voraus festgelegt. Falls indessen das Gemisch nicht gesättigt ist, steht der tatsächlich wahrgenommene Anilinpunkt nicht in Übereinstimmung mit der Vorausfestlegung; er ist höher (bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist der Anilinpunkt stets niedriger als bei einheitlich gesättigten, die spezifischen Refraktionen hingegen sind höher). Wie aus Zeichnung 3 hervorgeht, verändert sich der Anilinpunkt bei gleichbleibendem Molekulargewicht ziemlich stark mit dem Naphthengehalt. Der Einfluß der Aromatenringe ist indessen noch wesentlich stärker, so daß

durch geringe Ungesättigtheit auch direkt deutliche Unterschiede zwischen dem tatsächlich wahrgenommenen und dem im voraus bestimmten Anilinpunkt entstehen.

Ein zweites Kontrollverfahren in Bezug auf die vollkommene Sättigung liegt in der Bestimmung der spezifischen Dispersion des untersuchten Erzeugnisses:

$$\frac{n_G - n_c}{d} \times 10^4.$$

Diese Größe hat für gesättigte Erzeugnisse einen ziemlich konstanten Wert von etwa 150 - 155, für aromatische Öle ist er wesentlich höher.