

TEIL III

GENAUIGKEIT UND WERT DER RINGANALYSE

Nachdem in Teil I und II die Grundlagen der Ringanalyse klargelegt wurden, ist es notwendig, der Genauigkeit und dem Wert der durch die Anwendung dieser Analyse erzielten Ergebnisse weitere Beachtung zu schenken.

Hierbei müssen wir scharf unterscheiden die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse und die absolute Richtigkeit der Analysenwerte. Im Folgenden wird daher besprochen, inwieweit die Analyseergebnisse

- 1) reproduzierbar sind;
- 2) eine tatsächliche Bezeichnung haben;
- 3) inwieweit die Angaben der Ringanalyse Sinn haben im Zusammenhang mit dem unter 1) und 2) Gesagten.

1. DIE REPRODUZIERBARKEIT DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist abhän-

gig von der Genauigkeit der Bestimmungen des Brechungsindex, des spezifischen Gewichtes und des Molekulargewichtes sowie des Anilinpunktes.

Sehr genau kann die Bestimmung der spezifischen Refraktion vorgenommen werden, da sowohl Brechungsindex als auch spezifisches Gewicht leicht mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,0002$ festzustellen sind. Das bedeutet eine Reproduzierbarkeit innerhalb von $\pm 0,0003$ für die spezifische Refraktion.

Die Bestimmung des Anilinpunktes kann ausgeführt werden bis auf ungefähr $\pm 0,2^{\circ}$ C Genauigkeit für durchsichtige Öle, die Bestimmung des Molekulargewichtes auf mindestens $\pm 2\%$ Genauigkeit (d.h. für ein Molekulargewicht von 250 ± 5 im absoluten Wert, bei 500 ± 10). Die gegebene Reproduzierbarkeit gilt für erfahrene Analytiker, die sich genau an die Vorschriften halten, die für jedes dieser Verfahren aufgestellt sind. Beim Molekulargewicht wird die Reproduzierbarkeitsgrenze höchstens noch etwas günstiger

genommen werden können, d.h. etwa $\pm 1 \%$.

a) Da bei der Bestimmung der Elementarzusammensetzung für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische allein von der spezifischen Refraktion Gebrauch gemacht wird, ist die Reproduzierbarkeit des ermittelten Wasserstoffgehaltes in diesem Falle $\pm 0,03 \%$. Im Zusammenhang hiermit und den möglichen Fehlern im Molekulargewicht bedeutet dies für die Ringzahl pro Molekül in diesem Falle eine Ungenauigkeit von höchstens $\pm 0,06$ für ein Molekulargewicht von 200, ~~$\pm 0,08$ für Molekulargewichte von 400, $\pm 0,12$~~ für Molekulargewichte von 600, ± 17 für Molekulargewichte von 800. Für die Berechnung des Prozentsatzes C-Atome in Naphthenringstruktur bedeutet dies einen möglichen Fehler von höchstens etwa $\pm 1,9$, $1,2$, $1,1$ und $1,1 \%$ für die entsprechenden Molekulargewichte von 200, 400, 600 und 800. Die Abweichung, die auf Grund direkter Analysefehler im Höchstfalle erwartet werden kann, d.h. zwischen

dem für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische im voraus bestimmten und dem wahrgenommenen Anilinpunkt, beträgt bei Molekulargewichten von 200, 400, 600 und 750: $\pm 2,0$, $\pm 1,5$, $\pm 1,6$ und $\pm 1,7^{\circ}$ C, demnach für den gesamten Molekulargewichtsbereich etwa $\pm 1,7^{\circ}$ C, wovon ein erheblicher Teil auf Rechnung des Molekulargewichtes kommt.

(Der Fehler hierbei, der allein verursacht wird durch das Molekulargewicht und die spezifische Refraktion, ist in seinem absoluten Wert $0,2^{\circ}$ C niedriger.)

~~b) Bei Analysen eines aromathaltigen Kohlenwasserstoff-~~
~~gemisches mit Anwendung des Hydrierverfahrens~~ gilt beim Hydrieren für die Elementarzusammenstellung, die Ringzahl pro Molekül und der Prozentsatz an C-Atomen, der in Ringstruktur anwesend ist, dasselbe, was oben für die gesättigten Kohlenwasserstoffgemische gesagt wurde. Die Reproduzierbarkeit des Aromatengehaltes und der mit dessen Hilfe hieraus abgeleitete Prozentsatz für die ursprünglich an-

wesende Kohlenstoffmenge in naphthenischer Struktur hängt jedoch einigermaßen von dem Verfahren ab, das zur Bestimmung des Naphthengehaltes zur Anwendung gelangt.

1. Wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß das Ansteigen des Anilinpunktes um 1° bei der Hydrierung etwa 0,85 % Aromaten entspricht, dann beträgt der mögliche Fehler durch Abweichungen in den Anilinpunkten (sowohl vor als nach der Hydrierung durch direkte Bestimmung erzielt) etwa $\pm 0,3$ %. Der endgültige Naphthenprozentatz wird so mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1,4 - 2,2$ % gefunden.

2. Bei der Bestimmung des Aromatengehaltes durch Ermittlung des Wasserstoffes, der aufgenommen wurde, aus dem Unterschied in der Elementarzusammensetzung vor (aus der Elementaranalyse) und nach (aus der spezifischen Refraktion) der Hydrierung muß mit einem Unterschied in der Wasserstoffaufnahme von mindestens $\pm 0,2$ % gerechnet werden, wenn die Elementaranalyse durch einen sehr geschickten Analytiker ausgeführt wird. Wird dann die Wasserstoffaufnahme für 100 % Aromaten

auf 7,8 % festgesetzt, dann verursacht dies einen Fehler von $\pm 2,6$ % im Aromatgehalt.

Der endgültige Naphthengehalt ist also möglich mit einem Fehler von $\pm 3,7 - 4,5$ %.

Das gleiche gilt annähernd auch für das genauere Berechnungsverfahren für den Prozentsatz der C-Atome in Aromatstruktur.

Auch die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme wird direkt durch die Menge des während der Hydrierung aufgenommenen Wasserstoffes gemessen und ist nicht genauer, wie auch hier im allgemeinen die Abweichung ausgesprochener in eine bestimmte Richtung geht (zu hoher Verbrauch an Wasserstoff durch Auflösen des Wasserstoffes im Oel und Adsorption am Katalysator). Der gesamte Vorgang ist hier weniger übersichtlich. Nach Schätzung wird hier auch sehr sicher mit einem Fehler von ungefähr $\pm 2 - 3$ % im Aromatenprozentsatz gerechnet werden müssen.

Bei der oben erwähnten Berechnung der Reproduzierbarkeitswerte für die Analyse ungesättigter Kohlenwasserstoffgemische durch Anwendung der Hydrierung ist die Reproduzierbarkeit der Hydrierung selbst völlig außer acht gelassen. Hierdurch werden die genannten Werte für die

möglichen Fehler sicher noch unterschätzt, da wir logischerweise die Hydrierung als Unterteil der Analyse betrachten. Es läßt sich allerdings feststellen, daß sich die Hydrierung im allgemeinen als gut reproduzierbar erwiesen hat, so daß von einer belangreichen Zunahme der gegebenen möglichen Fehler hierdurch keine Rede ist.

c) Schließlich bleibt noch zu untersuchen die Reproduzierbarkeit des Verfahrens, wobei die Zusammenstellung aus der spezifischen Refraktion, dem Molekulargewicht und dem Anilinpunkt des ungesättigten Kohlenwasserstoffgemisches abgeleitet wird.

Ebenso wie im Falle der Analyse gesättigter Kohlenwasserstoffgemische kann der Fehler im Unterschied zwischen dem aus dem graphisch im voraus bestimmten und dem tatsächlich wahrgenommenen Anilinpunkt $\pm 2,0^{\circ}$, $\pm 1,5^{\circ}$, $\pm 1,6^{\circ}$ und $\pm 1,7^{\circ}$ C betragen, d.h. für die entsprechenden Molekulargewichte von 200, 400, 600 und 750.

Hieraus folgt, daß der mögliche Fehler in der Berechnung der Steigung des Anilinpunktes während der Hydrierung für diese Molekulargewichte beträgt: $\pm 1,6^{\circ}$, $\pm 1,2^{\circ}$, $\pm 1,3^{\circ}$ und $\pm 1,4^{\circ}$ C. Das bedeutet, daß der für das gesättigte Erzeugnis im Vorwege bestimmte Anilinpunkt möglicherweise um $\pm 1,4^{\circ}$ bzw. $\pm 1,0^{\circ}$, $\pm 1,1^{\circ}$ und $\pm 1,2^{\circ}$ C falsch ist, übereinstimmend mit einer irrtümlichen Ablesung der spezifischen Refraktion von ungefähr $\pm 0,0008$ oder einer Abweichung im Wasserstoffgehalt des hydrierten Erzeugnisses von etwa $\pm 0,09$ %. In der gesamten im Erzeugnis befindlichen Ringzahl äußert sich dies bei dem betrachteten Molekulargewicht in einem möglichen Fehler von $\pm 0,1$, $\pm 0,2$, $\pm 0,3$ und $\pm 0,4$; in dem gesamten Prozentsatz der C-Atome in Ringstruktur nach dem Hydrieren als $\pm 3,3$ %, $\pm 3,0$ %, $\pm 3,0$ % und $\pm 2,9$ %.

Zum Schluß wird der Aromatengehalt gefunden durch Multiplizieren der berechneten Anilinpunktsteigung bei der Hydrierung mit dem konstanten Faktor 0,85. Daher

ist der mögliche Fehler im Aromatengehalt $\pm 1,4$ % bzw. $\pm 1,0$ %, $\pm 1,1$ % und $\pm 1,2$ %, so daß der ursprünglich vorhandene Naphthengehalt dann einen möglichen Fehler von $\pm 4,7$ %, $\pm 4,0$ %, $\pm 4,1$ % und $4,1$ % aufweist.

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Aufstellung I zusammengefaßt.

Aufstellung I - Mögliche Reproduzierbarkeit der Ringanalyse +

Möglicher Fehler (+ %) in den Ringanalyseergebnissen, ungefähr	Gesättigte Kohlenwasserst. Gemische	Aromathalt. Kohlenwasserst. Gem.		
		Durch Ausführung der Hydrierung ++		Ohne Hydrierung +++
		Aromat aus Wasserstoffverbrauch während der Hydrierung	Aromat ber. aus Anilin punktsteig. während d. Hydrierung	
% der C-Atome in Paraffinstruktur	1 - 2 %	1 - 2 %	1 - 2 %	3 - 3,5 %
Do. in Naphthenring-	1 - 2 %	3,5-4,5 %	1,5-2 %	4 - 5 %
do. in Aromatring-	-	2,5 %	0,3 %	1-1,5 %
Elementare Zusammenst. (% Wasserstoff) nach vollständigem Hydrieren	0,03 %	0,03 %	0,03 %	0,09 %
Ringzahl pro Molekül (nach vollständigem Hydrieren)	0,05 (Mol. gew. 200) - 0,2 (Mol. gew. 800)	0,05 (Mol. gew. 200) - 0,2 (Mol. gew. 800)	0,05 (Mol. gew. 200) - 0,2 (Mol. gew. 800)	0,1 (Mol. gew. 200) - 0,4 (Mol. gew. 800)

+ Beruhend auf einem möglichen Fehler in der spez. Refraktion von 0,0003, im Mol. Gew. von ± 2 %, im Anilinpunkt von $\pm 0,2$ °C und in der Elementaranalyse von $\pm 0,2$ % Wasserstoff.

++ Die Reproduzierbarkeit der Hydrierung wurde ganz außer acht gelassen.

+++ Dies Verfahren ist im "Sundry Methods Book" als E 18 eingetragen.

In Aufstellung II sind im besonderen noch einmal zusammengebracht die für die im Sundry Methods Book aufgenommenen Ausführungsformen der Ringanalyse (Verfahren E 18) berechneten möglichen Fehler. Zunächst sind die möglichen Abweichungen angegeben, mit denen erfahrene Forscher auf diesem Gebiet auf Grund ihrer im Laufe der Jahre erworbenen Erfahrungen rechnen.

Aufstellung II - Analyse nach dem Sundry Methods Book E 18

Abweichung in:	Berechneter möglicher Fehler	In der Praxis in Rechnung gestellter Fehler
% der C-Atomen in Paraffinstrukt.	3 - 3,5%	± 1 %
% " " in Naphthenring-	4 - 5 %	± 1,5 %
% " " in Aromatring-	1 - 1,5%	± 1 %
Gesamtanzahl Ringe pro Molekül nach vollständiger Hydrierung	0,1 (Mol. gewicht 200) 0,4 (Mol. gew. 800)	- -

SCHLUSSFOLGERUNG

Indem man einen möglichen Fehler in der spezifischen Refraktions-, der Molekulargewichts- und Anilinpunkt-

bestimmung und den Ergebnissen der Elementaranalyse von $\pm 0,0003$, $\pm 2 \%$, $\pm 0,2^\circ \text{C}$ und $\pm 0,2 \%$ Wasserstoff (bzw. Kohlenstoff) annimmt, kann durch Berechnung abgeleitet werden, daß der mögliche Fehler in der Zusammenstellung nach der Ringanalyse bisweilen mehrere Prozent beträgt; siehe Aufstellung I. Die beste Reproduzierbarkeit in Werten für den Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur ist zu erwarten für die Analyse der gesättigten Gemische. (Bei der Betrachtung der Berechnungsergebnisse muß man den Umstand berücksichtigen, daß für die Analyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische unter Ausführung der Hydrierung diese stets als vollkommen reproduzierbar unterstellt wird.) Tatsächlich wird hier der mögliche Fehler berechnet, während der tatsächliche Fehler gewöhnlich erheblich niedriger liegt. (Man vergleiche z.B. die Werte [Sundry Methods Book, E 18], die für die am meisten gangbaren Ausführungsformen der Ringanalyse berechnet sind, mit den möglichen Abweichungen, die aus

Erfahrungsgründen in der Praxis gewöhnlich zu berücksichtigen sind; siehe Aufstellung II.)

Indessen kann auf Grund des Vorhergehenden bestimmt darauf geschlossen werden, daß man im allgemeinen keine größere Reproduzierbarkeit der Werte für die Prozentsätze der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- oder Aromaringstruktur erwarten kann als ungefähr $\pm 1 - 2 \%$. (Daher hat es auch keinen Zweck, die Analysenwerte in 1/10 Prozentsätzen aufzugeben, wie es jedoch noch häufig geschieht.)

Das gilt für die Ausführung der Analyse mit den gebräuchlichen Vorsichtsmaßnahmen. Trifft man besondere Vorsichtsmaßnahmen und führt man mit einem und demselben Ausgangsstoff mehr als eine Analyse aus, dann wird die Reproduzierbarkeit natürlich zu erzielen sein.

2. DIE TATSÄCHLICHE BEZEICHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

a) Aus der Besprechung der Grundlagen der Ringanalyse in Teil I und II ging hervor, daß folgende Ausführungs-

formen der Ringanalyse unterschieden werden müssen:

1) Analyse gesättigter Kohlenwasserstoffgemische.

2) Analyse aromathaltiger Kohlenwasserstoffgemische unter Anwendung der Hydrierung dieses Gemisches, in deren Verlauf der Aromatgehalt bestimmt werden kann:

a) aus dem Wasserstoffverbrauch während der Hydrierung;

b) aus der Veränderung der Elementarzusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches während der Hydrierung;

c) durch Multiplizieren der Anilinpunktssteigerung während der Hydrierung mit dem Faktor 0,85.

3) Analyse aromathaltiger Kohlenwasserstoffgemische ohne Anwendung einer Hydrierung (Sundry Methods Book E 18).

In Teil I und II kam gleichzeitig zum Ausdruck, daß, abgesehen von den Wahrnehmungsfehlern unter 1 dieses Teiles, der reelle Wert der bei der Ringanalyse erzielten Angaben im weiteren oder engeren Umfange abhängt von dem Zutreffen oder Nichtzutreffen:

- 1) der Auffassung, daß für die Molekularrefraktion gesättigter Kohlenwasserstoffe allein die Anzahl der darin vorkommenden C- und H-Atome bestimmt wird, während andere Struktureinflüsse, wie z.B. Verzweigung, keine Rolle spielen (für Verfahren 1 t/m 3).
- 2) der Aromatrefraktionen $C_{at} = 2,418$ und $H_{at} = 1,100$ (für Verfahren 1 t/m 3).
- 3) der Unterstellung, daß die für die Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und Molekulargewicht angegebenen Diagramme, die auf einheitlichen, gesättigten Kohlenwasserstoffen beruhen, auch gelten für Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe (für Verfahren 1 t/m 3).
- 4) der zur Berechnung der Prozentsätze C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur angenommenen Ringart (verkettete Sechseringe) und Art der Ringverbindungen (Verfahren 1 t/m 3).
- 5) der Linien gleicher Anilinpunkte im Diagramm spezifische Refraktion / Molekulargewicht (dies schließt auch die Annahme ein, daß der Anilinpunkt gesättigter Kohlenwasserstoffgemische allein abhängt von der spezifischen Refraktion und dem Mol.gew.) (für Verf. 2c und 3).

- 6) des Ausgangsgedankens, daß die Hydrierung ausgeführt werden kann, ohne daß dabei unerwünschte Reaktionen stattfinden, wie z.B. Verkracken, Ringöffnung; (für Verfahren 2 und 3).
- 7) der Annahme, daß der Aromatengehalt bei Anwendung des Hydrierverfahrens für ungesättigte Kohlenwasserstoffgemische zu finden ist durch Dividieren des 100fachen des während der Hydrierung in Bezug auf den Ausgangsstoff aufgenommenen Gewichtsprozentsatzes an Wasserstoff durch 7,8 (für Verfahren 2 und 3).
- 8) des Faktors 0,85 zur Berechnung des Aromatgehaltes (für Verfahren 2c und 3).
- 9) des Faktors 0,80 zur Vorherbestimmung der Anilinpunktsteigung bei der Hydrierung (für Verfahren 3).
- 10) Schließlich muß beachtet werden:
 - a) die Richtigkeit der auf kryoskopischem Wege für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe bestimmten durchschnittlichen Molekulargewichte und der Unterstellung, die bei Verfahren 3 gemacht wird, daß nämlich das Molekulargewicht während der Hydrierung keine Veränderung erfährt;

- b) der Einfluß olefinischer Kohlenwasserstoffe in den untersuchten Produkten;
- c) der Einfluß geringer Mengen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen in den untersuchten Kohlenwasserstoffgemischen;
- d) das mögliche Vorhandensein von Ringen mit 3 und 4 C-Atomen pro Ring;
- e) die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Refraktion.

Diese Punkte werden im Folgenden nacheinander besprochen. +

Zu 1 und 2:

Aus verschiedenen Literaturdaten für verhältnismäßig niedrig molekulare, gesättigte Kohlenwasserstoffe kann abgeleitet werden, daß die Molekularrefraktion nicht stets vollkommen unabhängig ist von Isomerisationseinflüssen, wie dies bei der Aufstellung der Ringanalyse angenommen wird (siehe z.B. die ausführlichen Untersuchungen von Emeryville, die sich auf die richtigsten physischen Kon-

+ Es bedarf wohl keiner besonderen Betonung, daß die verwandten Diagramme ausreichend genau sein müssen und in genügender Größe anzulegen sind.

stanten von Kohlenwasserstoffen beziehen, Untersuchung Nr. 1023 in den Monthly Reports; siehe auch die physischen Konstanten der in unserem Laboratorium untersuchten sehr reinen isomeren Paraffine ($C_5 - C_{10}$) und monocyclischen Naphthene) ⁺.

Die festgestellten Abweichungen sind jedoch nicht von dieser Art, so daß man auf Grund dieser Tatsache befürchten muß, daß die Ringanalyse völlig unbrauchbar sein wird. So stellt sich z.B. heraus, daß für die acht synthetischen Oktane ⁺ die größte Abweichung von der berechneten spezifischen Refraktion 0,004 betrug (das bedeutet einen Fehler in der Elementarzusammensetzung von etwa 0,45 % Wasserstoff, in der Ringzahl pro Molekül in diesem Falle 0,3).

Dahingegen nähert sich die durchschnittliche spezifische Refraktion der untersuchten Oktane (0,3418)

⁺ J.P. Wibaut, H. Hoog, S.L. Langendijk, J. Overhoff und J. Smittenberg, Rec. Trav. Chim. 58, 329 (1939).

dem berechneten Wert (0,3431) schon wesentlich besser.

(Der Prozentsatz C-Atome in Naphthenringstruktur wird demzufolge im Durchschnitt etwa 6 % betragen.) Für stark verzweigte Kohlenwasserstoffe besteht eine ausgesprochene Neigung, eine zu niedrige spezifische Refraktion zu zeigen (siehe Teil IV).

Allein schon die Tatsache, daß die spezifische Refraktion (bzw. Molekularrefraktion) einigermaßen abhängig ist von Isomerisationseinflüssen läßt auch Zweifel entstehen, d.h. in Bezug auf die absolute Richtigkeit der Atomrefraktionen $C_{At.} = 2,418$ und $H_{At.} = 1,100$, da bei ihrer Berechnung die Wirkung von Isomerisationseinflüssen nicht im mindesten in Rechnung gestellt ist. In diesem Zusammenhang werden diese Atomrefraktionen von Emeryville aufs neue berechnet und für die weniger verzweigten Paraffine die Gruppenrefraktion 4,639 für 1 CH_2 -Gruppe festgestellt (gemäß Eisenlohr ist dieser Wert 4,618). Einen fast gleichen Wert gibt auch v.d. Hulst (4,640)⁺. Nehmen wir die letzt-

⁺ L.J.N. v.d. Hulst, Rec. Trav. Chim. 54, 518 (1935).

genannten Werte als richtig an, so bedeutet dies, daß unser spezifisches Refraktions-Diagramm nicht vollkommen stimmt; bei einer gesättigten Verbindung, die zufolge der ursprünglich verwandten Atominkremente rein paraffinisch sein soll (Molekulargewicht 500), wird z.B. auf Grund der neuen Atominkremente etwa 0,5 Ring pro Molekül gefunden (d.h. 5 % Kohlenstoff in Naphthenringstruktur).

Eine Schwierigkeit der von verschiedenen Forschern ausgeführten Berechnungen ist indessen, daß sie stets auf verhältnismäßig niedrig molekularen Verbindungen beruhten, daher auf Verbindungen mit einer geringen Anzahl CH_2 -Gruppen pro Molekül. Das schließt die Gefahr in sich, daß für diese Verbindungen augenscheinlich genügend gut zutreffende Refraktionen für die CH_2 -Gruppe im Bereich der höher molekularen Produkte, für die die Ringanalyse im besonderen aufgestellt wird, Abweichungen zu ergeben scheinen. Ein Fehler in dem CH_2 -Inkrement wird sich jedoch stärker äußern, je nachdem die Anzahl CH_2 -Gruppen in den

Molekülen zunimmt oder nicht. Daher wird für eine Kette der in der Literatur beschriebenen einheitlichen höher molekularen Paraffinen und monocyclischen Naphthenen⁺ untersucht, in wieweit die Atomreaktionen von Eisenlohr oder die von Emeryville den Vorrang bei der Berechnung der zur Ringanalyse gebrauchten spezifischen Refraktions-Diagramme verdienen. Aus den erzielten Ergebnissen wird am deutlichsten klar, daß die Übereinstimmung der aus diesen Literaturdaten berechneten spezifischen Refraktionen mit den aus den Atomrefraktionen von Emeryville abgeleiteten spezifischen Refraktionen sicher nicht besser war als die aus den Eisenlohroschen Werten abgeleitete, sondern eher schlechter. Tatsächlich finden wir auch in diesen Ergebnissen Andeutungen dafür, daß die Atomrefraktionen nach Eisenlohr nicht ganz stimmen; eine Untersuchung, so wie sie Emeryville anstellte, ist für unsere Zwecke auf Grund der zur Verfügung stehenden Daten nicht genügend motiviert. Wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, wird

⁺ Verbindungen, aufgenommen in Aufstellung II, von H.I. Waterman und J.J. Leendertse, J. Inst. Petr. Techn. 25, 89 (1939).

dies unterstützt durch die für Gemische aus gesättigten Kohlenwasserstoffen erzielten zusammengetragenen Ergebnisse.

Wenn auch auf Grund des Vorhergehenden daher mit einiger Ungenauigkeit der spezifischen Refraktionslinien in den Diagrammen gerechnet werden muß, so kann doch darauf geschlossen werden, daß die Diagramme für spezifische Refraktion/Molekulargewicht bedenkenlos zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung (bzw. der Ringzahl pro Molekül) gesättigter einheitlicher Kohlenwasserstoffe verwandt werden können.

In diesem Falle handelt es sich dabei jedoch nur darum, auszumachen, ob die untersuchten Verbindungen entweder einen, zwei oder mehr Ringe pro Molekül enthalten, also um verhältnismäßig große Unterschiede im Wasserstoffgehalt. Wie wir später sehen werden, besteht eine Ausnahme dann, wenn der Kohlenwasserstoff einen wenig stabilen Ring enthält, insbesondere einen Ring mit 3 C-Atomen.

Zu 3:

Der Zweck einer Entwicklung der graphischen Darstellung von spezifischer Refraktion und Molekulargewicht war in der Hauptsache nicht die Analyse einheitlicher Kohlenwasserstoffe, sondern vielmehr die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen. Hierbei hat man auch den Vorteil, daß, wenn auch für einheitliche Kohlenwasserstoffe sicher unerwünschte Einflüsse auf die spez. Refraktion bestehen, diese Einflüsse bei Gemischen vielleicht weniger stark auffällig sein werden durch die Möglichkeit einer Kompensation der Abweichungen auf Grund der Anwesenheit mehrerer Verbindungen. Tatsächlich ist hiermit das Verfahren jedoch dem ursprünglichen Zweck entzogen und übergegangen zu einem sauberen experimentellen Verfahren, das für jeden besonderen Fall neu angestellt oder durchgeführt wird.

Im Zusammenhang mit dem oben Gesagten, aber auch mit der Möglichkeit, daß die für einheitliche gesättigte Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Beschränkungen nicht

für Gemische gelten, wird zu einer direkteren Kontrolle des Diagramms für die spezifische Refraktion und das Molekulargewicht übergegangen. Einerseits wird vermittelst einer mit großer Sorgfalt und von einem erfahrenen Forscher durchgeführten Elementaranalyse für eine Anzahl auseinanderlaufender Arten vollkommen gesättigter Kohlenwasserstoffgemische untersucht, inwieweit die spezifische Refraktion ein tatsächliches Maß für die durchschnittliche Elementarzusammensetzung ist (z.B. im Verein mit dem mittleren Molekulargewicht für die mittlere Ringzahl pro Molekül); d.h. daher eine Kontrolle über die Richtigkeit der Atomrefraktionen und zu gleicher Zeit des Einflusses der Zumischung. Andererseits wird dann eine Reihe Gemische bekannter Zusammensetzung hergestellt (ungefähr 10) von Produkten mit weniger verschiedenen Molekulargewicht aber mit verhältnismäßig stark auseinanderlaufenden spezifischen Refraktionen.

Aus den gemischten Mengen (ausgedrückt in Gew.% der gesamten Mischung) wird die spezifische Refraktion

additiv berechnet und verglichen mit dem für das Gemisch experimentell bestimmten Wert. (Da nun die spezifische Refraktion tatsächlich auch für Gemische als Maß für die Elementarzusammenstellung gelten kann, muß sie direkt additiv aus dieser Gewichtsprozentzusammenstellung zu berechnen sein; jedoch ist der Wasserstoffgehalt additiv, während die spezifische Refraktion direkt gleichbedeutend ist mit dem Wasserstoffgehalt.)

Der genannten Kontrolle durch die Elementaranalyse wurden 16 Kohlenwasserstoffgemische unterzogen, deren Molekulargewichte sich zwischen 238 und 645⁺ bewegten, während gleichzeitig paraffinische und stark zyklische Kohlenwasserstoffe analysiert wurden. Sechs natürliche Oelfraktionen wurden untersucht, die übrigen waren Polymerisationsprodukte, die aus verschiedenen Ausgangsstoffen gewonnen wurden. Für ziemlich alle dieser Gemische wurde die Elementarzusammenstellung nach der Elementaranalyse innerhalb der Grenzen der Wahrnehmungsfehler als überein-

⁺ Bezüglich einer ziemlich vollständigen Zusammenfassung dieser Untersuchung siehe man H.I. Waterman und J.J. Leendertse: No. spéciale 17me Congrès de Chimie Industrielle, Paris 1937; siehe auch Vlugter, Delft 1932, S. 48-51, und J.J. Leendertsescher Versuchsbericht Delft 1938, S. 71-76.

stimmend mit der Elementarzusammensetzung gefunden, die aus der spezifischen Refraktion abgeleitet ist und auf der Eisenlohrschen Atomrefraktion beruht. Der mittlere Unterschied zwischen den ersten und zweiten Ergebnissen beträgt $-0,09\%$ Wasserstoff. Nimmt man dahingegen die Emeryvilleschen Werte für die Atomrefraktion als Ausgang, so beträgt dieser Unterschied durchschnittlich $+0,14\%$ Wasserstoff, so daß auch dieses Ergebnis nicht für direkte Anwendung der letztgenannten Atomrefraktionen spricht. Übrigens beweist obenstehende Übereinstimmung, daß die Wahl der Eisenlohrschen Atomrefraktion als Basis für die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen vollkommen richtig ist, da die Elementaranalysengenauigkeit in diesem Falle nicht mehr als etwa $0,2\%$ Wasserstoff betrug⁺. Solange keine genaue Kontrolle durchgeführt werden kann (z.B. durch Ausführung genauer Elementaranalysergebnisse bis

⁺ Daß hier tatsächlich Abweichungen bestehen, geht aus der Analyse hochmolekularer Paraffingemische hervor, bei denen häufig (in geringem Maße) ein negativer Naphthengehalt festgestellt wird.

auf einige Hundertstel Prozent), läßt sich nur der Schluß ziehen, daß für einige gesättigte Kohlenwasserstoffgemische (mit einem Molekulargewicht über 200) die Elementarzusammenstellung direkt abgeleitet wird aus der spezifischen Refraktion mit einer absoluten Genauigkeit von zum mindesten 0,2 %. Das bedeutet für den Prozentsatz C-Atome in Naphthenringstruktur eine absolute Genauigkeit von 7 bis 10 % bzw. 0,3, 0,5 und 1 für die Ringzahl pro Molekül bei den entsprechenden Molekulargewichten 200, 400 und 800.

Tatsächlich gilt Obenstehendes allein für Kohlenwasserstoffgemische, deren Art übereinstimmt mit den Kohlenwasserstoffen, die nach der Elementaranalyse untersucht wurden. Da diese untersuchten Gemische jedoch von stark auseinanderggehendem Charakter waren, ist keine Rede davon, anzunehmen, daß die oben erwähnten Schlüsse nur eine beschränkte Geltung besitzen, solange mit Kohlenwasserstoffgemischen gearbeitet wird, bei denen höchstens nur geringe Mengen Cyclopropanderivate vorkommen. Man

wird höchstens bei der Untersuchung ganz besonderer Kohlenwasserstoffgemische für den betreffenden Fall noch eine weitere Kontrolle durch direkte Elementaranalyse vornehmen müssen.

In der eben beschriebenen Kontrolle ist der Mischungseinfluß auf die spezifische Refraktion bereits in Rechnung gezogen. Wie oben berichtet, wird die Addierbarkeit der spezifischen Refraktion auch noch im besonderen Untersuchungen unterzogen, und zwar anhand einer Anzahl Gemische bekannter Zusammenstellung. Aus einer Reihe Gemische von Dekalin mit Cyclohexan bzw. Oktan und Hexadekan⁺ wurde eine Anzahl natürlicher Oelfractionen mit höherem Molekulargewicht untersucht,⁺⁺ bei denen die gemischten Komponenten nicht erheblich im Molekulargewicht voneinander abweichen, jedoch eine verhältnismäßig stark auseinandergende spezifische Refraktion besitzen. In

⁺ Siehe Vlögters Abhandlung S. 36

⁺⁺ Siehe CI-Bericht Nr. 128 von H.I. Waterman.

so gut wie allen Fällen war die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der bestimmten spezifischen Refraktion der Gemische vollkommen; die durch Auswahl vorkommende große Abweichung betrug 0,0003 in der spezifischen Refraktion (d.h. noch innerhalb der Grenzen der Wahrnehmungsfehler). Wenn auch die Anzahl der untersuchten Gemische nicht sehr groß war (12), so billigt dies Ergebnis unserer Meinung nach den Schluß, daß die spezifische Refraktion von Gemischen additiv zu berechnen ist aus der spezifischen Refraktion und der Gewichtsgröße der Komponenten. Es wird hier höchstens noch eine Kontrolle wünschenswert sein in Bezug auf die Mischung der Produkte mit hoher spezifischer Refraktion und hohem Molekulargewicht mit Produkten mit niedrigem Molekulargewicht und niedriger spezifischer Refraktion, da große Unterschiede im Molekulargewicht im Verein mit großen Unterschieden in der spezifischen Refraktion bei der beschriebenen Kontrolle bei weitem am wenigstens zur Beachtung kamen.

Zu 4:

Sagten wir bereits an früherer Stelle, daß die oben geschätzte Unsicherheit in Bezug auf die Richtigkeit der spezifischen Refraktionslinien schon die Genauigkeit der bei der Ringanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffgemische erzielten Ergebnisse für die Elementarzusammensetzung (bzw. die Ringzahl pro Molekül und den Prozentsatz C-Atome in Naphthenringstruktur) in Gefahr bringt, (sei es denn auch nur in schwachem Maße), so liegt ernstlichere Gefahr für eine Verminderung der reellen Werte dieser Angaben in der Tatsache, daß für die Berechnung des Prozentsatzes C-Atome in Naphthenringstruktur eine Hypothese in Bezug auf die Ringart gemacht werden muß.

Wie oben erwähnt, wird bei der Berechnung stets angenommen, daß die vorkommenden Ringe Sechseringe sind; für den Fall, daß mehr als 1 Ring pro Molekül gefunden wird, werden verkettete Sechseringe angenommen, wie sie z.B. in Dekalin vorkommen (siehe auch Linie 9 in Zeichn. 1).

Aus Zeichnung 1 folgt, daß die hierdurch gemachten Fehler am größten sind, da die Ringe in Wirklichkeit loose liegende Sechseringe sein werden (wie z.B. Linie 7) bzw. verkettete Fünferinge (Linie 10) ⁺. In der untenstehenden Aufstellung sind die Prozentsätze C-Atome in Naphthenringstruktur zusammengefaßt für unterschiedliche Molekulargewichte und für verschiedene Zusammenstellungen der Oele, indem diese berechnet werden mit Hilfe der Annahme, daß die Struktur der Naphthene übereinstimmt mit der Art von Linie 7, 9 oder 10 in Zeichnung 1, insofern als die Verkettungsart der Ringe und die Anzahl der C-Atome pro Ring in Frage kommt.

Prozentsatz C-Atome in Naphthenringstruktur, ber. aus der Art von:	Mol. Gew. 200	Mol. Gew. 400	Mol. Gew. 800
Linie 7 (Cyclohexylverb.)	20 %	20 %	24 %
" 9 (polycyclische Sechseringe)	20 %	20 %	20 %
" 10 (polycyclische Fünferinge)	17 %	17 %	16 %
Linie 7	53 %	66 %	72 %
" 9	50 %	50 %	50 %
" 10	41 %	40 %	40 %
Linie 7	84,5 %	95 %	103 %
" 9	70 %	70 %	70 %
" 10	55 %	54 %	55 %

⁺ Indem angenommen wird, daß Ringe mit 3, 4, 7, 8 und mehr C-Atomen pro Ring nicht im Oel anwesend sind.

Aus dieser Aufstellung geht genügend deutlich hervor, mit welcher großen Abweichungen gerechnet werden muß bei der Ermittlung der Prozentsätze C-Atomen in naphthenischer Ringstruktur auf die bekannte Art und Weise, da wirklich alle in dem Kohlenwasserstoffgemisch vorkommenden Ringe der extremen Art sein werden, was die Linien 7 und 10 in Zeichnung 1 zeigen.

Wie zu erwarten war, sind die Unterschiede bei weitem am belangreichsten für die stark cyclischen Gemische; dergestalt sogar, daß man im letzteren Falle einer Angabe der Prozentsätze der C-Atome in Naphthenringstruktur nur noch orientierenden Wert beimessen kann.

Es ist indessen in der Praxis mit den Ergebnissen der Ringanalyse vielleicht günstiger bestellt, als aus Obenstehendem abgeleitet werden kann, vor allem wenn es sich um die Analyse der gesättigten Kohlenwasserstoffgemische handelt, die durch Hydrierung einer natürlichen Erdoelfraktion erzielt wurden. Es bestehen dann einige Andeutungen

dafür, daß in einigen natürlichen Ölen verkettete Sechser-
ringe in erheblichen Mengen vorkommen, d.h. Ringe der
bei der Berechnung stets angenommenen Art. (Siehe z.B.
Abhandlung von Vlugter, S. 40-45). Darüberhinaus ist es
nicht wahrscheinlich, daß, wenn andere Ringarten anwesend
sind, diese auf Cyclohexylverbindungen (siehe u.a. auch
Linie 7) oder Cyclopentylverbindungen (siehe u.a. Linie 10)
beschränkt sind; man wird danneher Gemische der verschie-
denen möglichen Arten erwarten können. In diesem Falle
wird auch die reelle Bezeichnung der berechneten C-Atome
in Naphthenringstruktur viel günstiger, wie es uns dann
auch noch nicht übertrieben vorkommt, mit einem Fehler
von mehreren Prozenten zu schließen, solange als nicht
mehr Licht in die in den Ölen vorkommenden Ringarten
fällt.

Die letzterwähnte Betrachtungsart gilt jedoch
nur für natürliche Erdoelfraktionen; für Kohlenwasserstoff-
gemische anderer Herkunft wird man sich in jedem besonderen
Fall klar werden müssen, ob eine Vorherbestimmung für

die am meisten wahrscheinliche Ringart notwendig ist.

Es wurde bereits auf Seite 22, Teil I, darauf hingewiesen, daß bei der Berechnung der Prozentsätze von C-Atomen in naphthenischer Ringstruktur außer für die Ringart eine Annahme zu machen ist in Bezug auf die wirkliche Ringzahl, die in dem Molekül vorkommt, aus denen die gesättigten Kohlenwasserstoffgemische aufgebaut sind.

Das findet seine Ursache darin, daß beim Übergang von einem paraffinischen auf ein monocyclisches und nachher auf ein di-, tri-, tetracyclisches Napthen usw. mit dem gleichen Molekulargewicht (alle von der Art der verketteten Sechseringe) wohl stets die spezifische Refraktion um denselben Betrag fällt, jedoch nicht die Anzahl C-Atome in Ringstruktur um einen gleichen Betrag zunimmt (für den ersten Ring sind 6 C-Atome in Ringstruktur gebunden, für jeden folgenden Ring kommen nur 4 in Frage). So wird also bei einem monocyclischen Napthen die Anzahl C-Atome pro Ring 6 betragen, wohingegen bei einem Gemisch aus

einem Paraffin und einem dicyclischen Naphten (verket-
tete Sechseringe) mit dem gleichen Molekulargewicht und
ebenfalls durchschnittlich 1 Ring pro Molekül nur im
Durchschnitt 5 C-Atome pro Ring anwesend sein werden.

In dem gleichen Verhältnis, wie die Ringzahl pro Molekül
in den cyclischen Verbindungen größer wird, nimmt die
Zahl der C-Atome pro Ring ab, d.h. für 3 Ringe pro Mol.

ist dies $\frac{14}{3} = 4\frac{2}{3}$ C-Atome pro Ring, für 5 Ringe $\frac{22}{5} = 4\frac{2}{5}$

C-Atome pro Ring.

Bei den auf der vorigen Seite ausgeführten
Berechnungen der Prozentsätze Kohlenstoff in Naphtenring-
struktur wird nun stets angenommen, daß die Kohlenwasser-
stoffgemische mit durchschnittlich 0 t/m 1 Ring pro Molekül
aufgebaut waren aus Paraffinen, aber monocyclische Naphten-
gemische mit einer durchschnittlichen Ringzahl pro Molekül,
die zwischen 1 und 2 liegt, aus monocyclischen und di-
cyclischen Naphtenen. Diese Annahme wird stets gemacht
bei der Berechnung des Prozentsatzes C-Atome in Naphten-

struktur. Es ist klar, daß hierdurch allein dann Fehler gemacht werden, wenn Paraffine vorhanden sind und diese überhaupt nicht oder nicht auf die richtige Art und Weise in Rechnung gestellt werden. Mit anderen Worten, wenn bei Anwesenheit von Paraffinen eine unrichtige Ringzahl pro Molekül in den im Gemisch vorkommenden cyclischen Verbindungen angenommen wird.

Der Fehler im Prozentsatz der C-Atome in naphthenischer Ringstruktur ist bei Berechnung nach dem üblichen Verfahren am größten für Gemische, die durchschnittlich monocyclisch sind, wenn nicht, wie hierbei angenommen wird, die Gemische allein aus monocyclischen Naphthenen aufgebaut sind, sondern aus Paraffinen und polycyclischen Sechser-ringnaphthenen ohne Seitenketten (Linie 9 in Zeichnung 1).

In Wirklichkeit wird man indessen bei mittleren monocyclischen Erdoelfraktionen nicht mit diesem Maximalfehler zu rechnen haben, da vielmehr zu erwarten ist, daß die polycyclischen Sechserringe ohne Seitenketten nicht anwesend

sind. Vielmehr wird man in diesem Falle (d.h. bei Gemischen durchschnittlich monocyclischer Verbindungen) erwarten können, daß sie in der Tat in erster Linie und zum größten Teil aus monocyclischen Verbindungen aufgebaut sind, als daß neben monocyclischen Verbindungen hauptsächlich Paraffine und dicyclische Verbindungen auftreten.

Ein Bild der größten Unsicherheit, die durch die oben erwähnte Annahme in der reellen Bezeichnung der Prozentsätze Kohlenstoff in Naphthenstruktur entsteht, gibt Aufstellung III, in der für einige gesättigte Gemische mit durchschnittlich 1 Ring pro Molekül nacheinander der Prozentsatz der C-Atome in Naphthenringstruktur berechnet wird, in der Annahme, daß in der Tat nur monocyclische Sechseringnaphthene vorhanden sind, daß das Gemisch aufgebaut ist aus Paraffinen und dicyclischen verketteten Sechseringnaphthenen und schließlich daß das Gemisch aufgebaut ist aus Paraffinen und polycyclischen verketteten Sechseringen ohne Seitenketten (siehe Linie 9 in Zeichnung 1).