

0036 - 34/301 3

144 b.

003673

GRUNDLAGEN UND GENAUIGKEITSGRENZEN

DER RINGANALYSE

VON KOHLENWASSERSSTOFFGEMISCHTEN

II

## Aufstellung III

		Molekulargewicht		
		200	400	800
%satz C in Naph- thenring struktur	Berechnet als monocyclische Verbindungen	41 %	20 %	10 %
	Berechnet als Gemisch aus Paraffinen und dicyclischen Naphthenen	35 %	17,5 %	8,8 %
	Berechnet als Gemisch aus Paraffinen und polycyclischen Sechseringnaphthenen ohne Seitenketten	32,5 %	15 %	7,3 %

Wenn auch deshalb der mögliche Maximalfehler durch die gemachte Annahme in der Ringzahl pro Molekül erheblich niedriger ist als durch die Annahme in der Ringart, so beträgt er dennoch in dem verhältnismäßig niedrigen molekularen Bereich immerhin einige Prozent. Bei zunehmendem Molekulargewicht ist der Fehler schnell kleiner. Da jedoch, so wie bereits gesagt, dieser maximale Fehler allein auftreten kann bei Gemischen, die durchschnittlich 1 Ring pro Molekül enthalten, während auch in diesem Falle noch (wenigstens bei Erdoelfraktionen) gewöhnlich nicht mit dem möglichen Maximalfehler gerechnet zu werden braucht,

wird selten oder nie der Fehler im Prozentsatz der C-Atome in Naphthenringstruktur durch die Annahme der Ringzahl pro Molekül in den Naphthenen mehr als 1 bis 2 % betragen.

Zu 5:

Bei der Analyse aromathaltiger Kohlenwasserstoffe spielte der Anilinpunkt eine große Rolle. Hierbei wird stets davon ausgegangen, daß der Anilinpunkt allein abhängig ist von der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht und nicht von anderen Isomerisationseinflüssen, wie Verzweigungen, Art der anwesenden Ringe usw.

Auch dies scheint für die einzelnen Kohlenwasserstoffe wieder nicht voll aufzugehen; so besaßen z.B. verschiedene isomere Heptane nicht denselben Anilinpunkt, ebenso wie eine Kette isomerer Oktane oder Nonane.

Hierdurch sind wir daher wieder angewiesen auf eine direkte Kontrolle der Anilinpunktlinien für die Kohlenwasserstoffgemische, die damit auch der Ringanalyse

unterzogen werden. Auf Grund der Tatsachen für die spezifische Refraktion, das Molekulargewicht und den Anilinpunkt einer großen Zahl gesättigter Erdoelfraktionen (etwa 150), die über ziemlich den gesamten Gasoel- und Schmieroelbereich verbreitet sind, kann geschlossen werden, daß der Unterschied zwischen dem direkt bestimmten und dem aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht (Zeichnung 3) abgeleiteten Anilinpunkt fast niemals mehr als 1 bis  $2^{\circ}$  C beträgt.

Nehmen wir  $2^{\circ}$  C als größte Abweichung an, so ~~bedeutet dies in dem Aromatprozentsatz, da er durch Multiplizieren der Anilinpunktsteigung bei der Hydrierung mit~~ 0,85 berechnet wurde, einen möglichen Fehler von  $2 \times 0,85 = 1,7\%$ .

Das Vorhergesagte gilt im besonderen für natürliche Kohlenwasserstoffgemische, da die für diese Untersuchungen verwandten Produkte natürlicher Herkunft waren. Für jede Gruppe besonderer Produkte wird im Prinzip daher

eine gleiche Kontrolle notwendig sein, Wenn auch auf Grund inzwischen gewonnener Erfahrungen für Polymerisationserzeugnisse (u.a. sehr verzweigter) angenommen werden kann, daß das Obenstehende dennoch in den Hauptzügen allgemein anwendbar sein wird (es sind gewisse Andeutungen vorhanden, daß im Falle der Polymere die Abweichungen gelegentlich etwas mehr als  $2^{\circ}$  C betragen können).

Zu 6:

Wurden bei der Analyse ungesättigter Kohlenwasserstoffgemische die betreffenden Produkte vollständig hydriert, so ließen sich allein die Aromatringe in einheitliche Naphthenringe überführen, ohne daß eine Ringöffnung eintrat; wenn auch die Anwendung des Analysenverfahrens, bei der die Zusammenstellung bestimmt wird ohne Ausführung der Hydrierung, im großen und ganzen auf Tatsachen beruht, die durch tatsächliche Ausführung der Hydrierung einer Anzahl Oele erzielt waren.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß es als möglich erscheint, dieser Hydrierung gerecht zu werden, ohne daß Andeutungen auftauchen für eine verhältnismäßig

umfangreiche Zerstörung oder Ringöffnung (bzw. -bildung).

Das Einsetzen von Zersetzungen muß erscheinen aus einem Niedrigerwerden des Molekulargewichtes während der Hydrierung und der Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Das Ausbleiben einer Ringöffnung wird u.a. wahrscheinlich durch eine in verschiedenen Fällen festgestellte gute Reproduzierbarkeit der Hydrierung (selbst bei Ausführung unter verschiedenen Verhältnissen), sowie auch durch die regelmäßige Veränderung der physischen Konstanten während der Hydrierung, oder durch eine langdauernde Erwärmung des zu hydrierenden Produktes in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators auf die zur Hydrierung benötigte Temperatur.<sup>+</sup> Wenn auch auf Grund der in der Literatur beschriebenen und selbst erzielten Gegebenheiten über die thermische Beständigkeit der Ringsysteme (mit 5 oder 6 C-Atomen pro Ring) eine Ringöffnung bei den gewöhnlich verwandten Hydrierungstemperaturen sehr ungewöhnlich ist, so kann doch angenommen werden, daß die in den untersuchten Produkten

<sup>+</sup> Siehe Untersuchung der polymeren Gemische, J.J. Leendertses Versuchsbericht Delft 1938, S. 76.

vorkommenden Ringe Sechseringe mit 5 oder 6 C-Atomen pro Molekül sind. Die Hydrierungstemperatur für natürliche Öle darf indessen nicht erheblich über 300 ° C hinausgehen; für Polymerisationsprodukte, die aus langmolekularen Ölen mit  $AlCl_3$  als Katalysator erzielt werden, ist diese Temperaturgrenze gewöhnlich etwas niedriger (250° bis 275° C).

Wenn auch keine ausführliche Untersuchung an-  
gestellt wird, die sich im besonderen mit der Auseinander-  
setzung der Zulässigkeit der Hydrierung befaßt, so glauben  
wir doch, aus den im Laufe der Jahre gesammelten Erfahrungen  
schließen zu dürfen, daß im allgemeinen die Hydrierung  
keinen oder nur sehr geringe Fehler in der Analyse zu ver-  
ursachen braucht.

Zu 7:

In Teil I, Seite 38, wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Annahme, daß reine Aromaten ohne Seitenketten bei der Hydrierung 7,8 % ihres Gewichtes an Wasser-

stoff aufnehmen, als Ausgang für die Berechnung des Aromatengehaltes nicht völlig genau ist. Einerseits ist die Annahme, daß alle Aromaten ohne Seitenketten 7,8 Gew.% bei der Hydrierung an Wasserstoff aufnehmen, an und für sich schon nicht vollkommen richtig. Andererseits betrachtet man in der Hauptsache das untersuchte Produkt als ein Gemisch aus reinen Aromaten (ohne Seitenketten) mit Paraffinen und Naphthenen (bzw. Paraffin-Naphthen-Verbindungen), so daß man auf diese Weise nicht den Prozentsatz der durchschnittlich pro Molekül anwesenden C-Atome in Aromatstruktur berechnet, sondern den Teil (Gew.%) , den der Aromatring + daran gebundener Wasserstoff vom Gesamtmolekulargewicht ausmacht. Die Wasserstoffmenge, die bei der Hydrierung von Aromaten ohne Seitenketten aufgenommen wird, schwankt in gewisser Beziehung mit der Art der Aromaten und der Ringzahl pro Molekül (Benzol 7,73 %, Naphthalin 7,85 %, Diphenyl 7,83 %, Anthraceen 7,9 % usw.), aber in der Tat bewegt sich diese Menge nur sehr eng um durchschnittlich

7,8 % (annähernd wird hier bei der Hydrierung pro CH stets 1 H aufgenommen).

Da nun die untersuchten Gemische anzusehen sind als Gemische von Aromaten ohne Seitenkette und Naphthene + paraffinische Seitenketten oder reine Paraffine, ist es möglich, den Prozentsatz der Aromatenringe (C+H) zu berechnen durch Teilen der 100fachen Wasserstoffaufnahme während der Hydrierung : 7,8, ohne daß hierbei merkliche Abweichungen entstehen. In Wirklichkeit wird man vor allem für die natürliche Erdoelfraktion indessen rechnen müssen mit der Wahrscheinlichkeit, daß die anwesenden Aromaten keine reinen Aromaten sind, sondern daß paraffinische Seitenketten in ihnen vorkommen, bzw. Verkettungen mit Naphthenringen. In diesem Falle werden dann auch größere Abweichungen entstehen können, da im äußersten Falle (d.h. wenn alle Wasserstoffatome der Aromatringle substituiert sind) für den aromatischen Teil des Moleküls nun pro C-Atom 1 H aufgenommen wird, was übereinstimmt mit einem

Berechnungsfehler von  $\frac{1,008}{12} \times 100 = 8,4 \%$  für reine

Aromaten.

Wenn deshalb die Aromaten in den Aromat-,  
Naphthen- und Paraffingemischen keine reinen Aromaten  
sind, dann wird der mit dem Wert 7,8 berechnete Aromat-  
ringprozentsatz höchstens  $\frac{8,4 - 7,8}{7,8} \times 100 = 7,7 \%$  vom  
absoluten Wert des Aromatenprozentsatzes zu hoch sein  
können, d.h. also bei 50 % Aromatrigen etwa 4 % zu hoch,  
bei 20 % etwa 1,5 % zu hoch usw. Das ist, wie bereits  
gesagt, der Maximalfehler; es ist mit Recht zu erwarten,  
daß nicht alle in natürlichen Kohlenwasserstoffgemischen  
vorkommenden Aromaten in dieser vollkommen substituierten  
Grenzform auftreten, so daß in der Praxis mit einem geringen  
Fehler gerechnet werden kann.

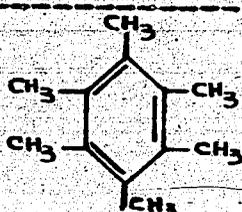
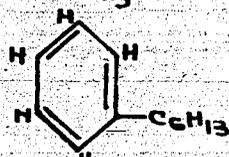
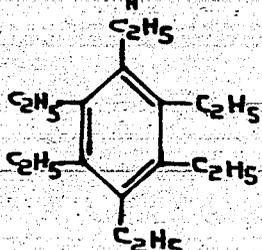
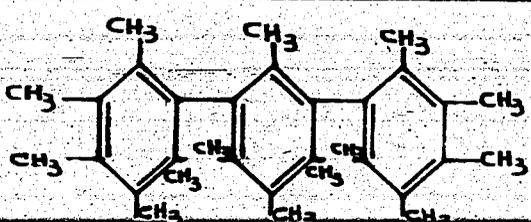
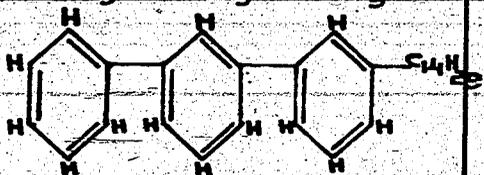
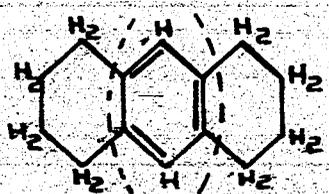
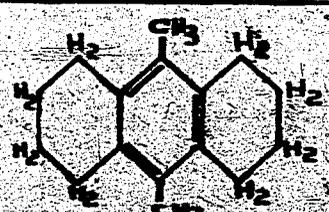
Hier wird jedoch noch über den Prozentsatz  
an Aromatrigen (C + H) gesprochen; lieber bestimmen wir  
jedoch den Prozentsatz C-Atome in Naphthenringstruktur.

Wenn man den Prozentsatz C-Atome in Aromatringstruktur maßgeblich berechnet, dann wird der Prozentsatz Aromatringe (C + H) ohne weiteres deutlich. Indessen werden diese Prozentsätze allein vollkommen gleich ausfallen, wenn das C/H-Verhältnis in dem Ring gleich dem C/H-Verhältnis im Rest des Moleküls war (paraffinische Seitenketten und Naphthenringe), was natürlich nicht der Fall ist (siehe auch Teil I, S. 23). Die stärkste Abweichung ist zu erwarten für einen Aromatring, der keinen Wasserstoff aufweist und vollständig mit paraffinischen Seitenketten substituiert ist.

In Aufstellung IV folgen einige Beispiele, die einen Eindruck geben von den möglichen Unterschieden, die bei der Berechnung nach beiden Verfahren auftreten.

Vor allem bei stark substituierten Aromaten kann der Unterschied einige Prozente betragen, insbesondere bei hohen Aromatgehalten. Der Prozentsatz C-Atome in Aromatstruktur ist stets höher. Diese Abweichung ist zumal

TABEL IV.

	% C-atomen in aromaatstruc- tuur	% aromaatring
	50 %	44.5 %
	50 %	47.5 %
	33 %	29 %
	56 %	50 %
	56 %	53.5 %
	43 %	40 %
	37.5 %	33.5 %

von Belang, weil bei der Ringanalyse von aromathaltigen Produkten der Naphthengehalt ausgedrückt wird in Prozenten der C-Atome in Naphthenringstruktur und gewöhnlich gefunden wird aus dem nach der Hydrierung erzielten Gesamtprozentsatz an C-Atomen in Ringstruktur, der um die oben erwähnte Zahl für den Aromatringprozentsatz (C + H) verringert wird. Daher werden dann tatsächlich 2 ungleiche Werte voneinander abgezogen, was lt. Vorhergehendem den endgültigen Prozentsatz C-Atome in Naphthenringstruktur um einige Prozente zu hoch ausfallen läßt (höchstens 5 bis 6 %, in vielen Fällen allerdings erheblich höher, insbesondere wenn wenig substituierte Aromaten betrachtet werden).

Wie wir schon sahen, läßt eine Abweichung von den für die Aromatringprozentsatzberechnung verwandten Werten 7,8 häufig ein zu hohes Ergebnis erwarten, das Ausdrücken der Zusammenstellung in Aromatringprozentsätzen

läßt ein zu niedriges Wertbild erwarten im Vergleich zu dem Prozentsatz C-Atome in Aromatringstruktur. Diese Fehler gleichen sich daher zum Teil aus, so daß billigerweise erwartet werden kann, daß mit Hilfe des Wertes 7,8 abgeleitete Aromatringprozentätze den tatsächlichen Prozentsatz C-Atome in Aromatringstruktur mit einer Genauigkeit von 1 bis 3 % erreichen (1 bis 3 % zu hoch).

Da, wie aus Nachfolgendem hervorgeht, die übrigen Unsicherheiten in der Berechnung der Aromatprozentätze (z.B. im Faktor 0,85) die obige Schätzung weit übertreffen, hat es zur Zeit wenig Sinn, die in Teil I, Seite 38, gegebene genaue, wenn auch wesentlich schwierigere, Berechnung der Prozentätze C-Atome in Aromatstruktur einzuführen. Wenn in Zukunft jedoch diese weiteren Unsicherheiten erheblich eingeschränkt werden können, ist es notwendig, hierauf besonders zu achten.

Zu 8:

Die Einführung des Faktors 0,85 zur Berechnung

der Aromatringprozentsätze ( $\% \text{ Aromatring} = 0,85 \times \text{Steigung}$  im Anilinpunkt bei der Hydrierung) wurde vollkommen experimentell aufgebaut auf der Bestimmung der Wasserstoffaufnahme während der Hydrierung und einer Wasserstoffaufnahme von 7,8 % für reine Aromaten (siehe unter der Anmerkung zu 7).

Um einen Eindruck von der Richtigkeit des Faktors 0,85 zu erhalten, müssen wir dem unter 7 Aufgeführten an zwei Stellen Aufmerksamkeit widmen:

- a) der Genauigkeit, mit der die Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung bestimmt werden kann;
- b) der Versuchszahl, die zur Feststellung dieses experimentellen Faktors durchgeführt wurde.

Wie wir bereits unter 7 sahen, nähert sich der aus der Wasserstoffaufnahme mit Hilfe des Wertes 7,8 für reine Aromaten bestimmte Aromatringprozentsatz in den meisten Fällen mit einer Genauigkeit von 1 bis 3 % dem wirklichen Prozentsatz C-Atome in Aromatringstruktur.

Leider ist jedoch die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme selbst noch ziemlich ungenau. In Teil III, Seite 48, wurde der mögliche Fehler im Aromatprozentsatz aus der Wasserstoffaufnahme geschätzt auf  $\pm 2$  bis  $\pm 3$  %. Daher wird allein schon aus diesem Grunde der Faktor 0,85 nur völlig sicher sein, wenn er aus mehreren Versuchen für verschiedene Oele, insbesondere auch für Oele mit hohem Aromatengehalt, erzielt wird. Tatsächlich wird er allerdings abgeleitet aus den Ergebnissen von nur einem Versuch für drei Oele aus dem Schmieroelbereich mit erheblich niedrigem Aromatgehalt<sup>+</sup>. Als Beispiel sei erwähnt, daß für ein Penna-Oel ein durchschnittlicher Wert gefunden wird aus der Wasserstoffaufnahme von 9 % Aromatringen durch eine Anilinpunktsteigung von  $10,4^{\circ}\text{C}$ , d.h. pro Grad Anilinpunktsteigung während der Hydrierung  $\frac{9}{10,4} = 0,87$  % Aromatringe. Rechnen wir jedoch mit einem Fehler von 3 %

<sup>+</sup> Die Ergebnisse für 2 dieser Oele werden in der Abhandlung von Vlугter auf den Seiten 48-51 beschrieben.

im Aromatprozentsatz (was auf Grund des Vorhergehenden nicht unbillig erscheint), so ist es auch möglich gewesen,

$$\frac{12}{10,4} = 1,15 \text{ \% Aromat pro } 1^\circ \text{ C Steigung im Anilinpunkt}$$

zu finden. Zwar waren in anderen Fällen die Verhältnisse wesentlich günstiger durch einen höheren Aromatgehalt der Öle, doch bleibt auch dort eine verhältnismäßig große Unsicherheit in den zu berechnenden Konstanten übrig.

Hierzu tritt noch, daß angenommen wird, daß bei der Hydrierung der Anilinpunkt sich vollkommen linear mit der Wasserstoffaufnahme verändert, bzw. mit dem Aromatgehalt; ferner wird angenommen, daß für Gemische mit gleichem Aromatgehalt, aber mit verschiedenem Molekulargewicht, der Unterschied im Molekulargewicht keinen Einfluß auf den Faktor 0,85 ausübt. Es ist sehr fraglich, ob dies alles tatsächlich zulässig ist.

Um einen Eindruck zu geben von dem Einfluß eines Fehlers in dem Faktor 0,85 auf den Aromatgehalt, geben wir nachfolgend eine Aufstellung für die Aromatprozentsätze,

die berechnet sind mit den (übrigens willkürlich gewählten)

Faktoren 0,7 und 1,0.

### Aufstellung V

Anilinpunkt- steigung bei der Hydrberg.	Aromatprozentsatz			
	Faktor 0,7	Faktor 0,85	Faktor 1,0	Untersch.Fak- tor 1,0 - Faktor 0,7
10	7 %	8,5 %	10 %	5 %
20	14 %	17 %	20 %	6 %
40	28 %	34 %	40 %	12 %
60	42 %	51 %	60 %	18 %
80	56 %	68 %	80 %	24 %
100	70 %	85 %	100 %	30 %

Aus Obenstehendem geht hervor, daß die Möglichkeit

offen gelassen werden muß, für das Vorhandensein erheblicher

Unterschiede zwischen den mit dem Faktor 0,85 berechneten

Aromatprozentsätzen und den wirklichen Prozentsätzen für

C-Atome in Aromatringstruktur, solange nicht durch ausdrück-

lichere experimentelle Untersuchungen die Richtigkeit die-

ses Wertes 0,85 bewiesen ist. Der mögliche Fehler steigt

mit zunehmendem Aromatgehalt. Die im Aromatgehalt befindlichen

Fehler äußern sich in gleichem Maße in dem Prozentsatz Kohlenstoff in Naphthenringstruktur, der mit Hilfe dieser Aromatwerte gefunden wird (abgesehen von den übrigen Schwierigkeiten, die im Hinblick auf den Naphthenprozentsatz unter 4 angeführt wurden).

Zu 9:

Wesentlich umfangreicher sind die Gegebenheiten, die im Laufe der Jahre in Bezug auf die Richtigkeit des Faktors 0,80 zur Vorherbestimmung der Anilinpunktsteigung während der Hydrierung, ohne letztere auszuführen, gesammelt wurden.

Für eine Reihe der in früheren Berichten bekanntgegebenen Tatsachen ist von uns der Unterschied zwischen der ohne Hydrierung vorherbestimmten und der nach der tatsächlichen Hydrierung bestimmten spezifischen Refraktion ermittelt worden. Insgesamt wurden von uns hierzu 26 Oele in Betracht gezogen mit einem Molekulargewicht über 300

und 21 Produkte mit einem Molekulargewicht von 150 - 300<sup>+</sup>. Die untersuchten Oele waren praktisch alle natürlichen Ursprungs, jedoch von verschiedener Art (auch mit verschiedenen Aromatgehalten); in den meisten Fällen enthielten sie 0,1 - 0,6 % Schwefel. Das Molekulargewicht >300 war bei einem der Oele mit 70 % Aromatrungen vertreten (berechnet mit dem Faktor 0,85), 7 30-50 %, 7 20-30 % und 11 weniger als 20 % Aromatringe. Nur für zwei der 26 Produkte mit einem Molekulargewicht >300 war die Abweichung zwischen der vorherbestimmten und der bestimmten spezifischen Refraktion nach dem Hydrieren größer als 0,001; diese Abweichungen betrugen indessen <0,002, wobei eine dieser Abweichungen gefunden wurde für ein Oel mit viel Schwefel (1,81 %).

Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß es

<sup>+</sup> In Anlehnung an die Waterman-Berichte 139, 148, 153, 155, 157, 167, 182, 188, 206, 214, 223. In den älteren Berichten wurde mit einem Faktor 0,75 anstelle von 0,80 gearbeitet. Wir benutzten bei diesem Vergleich die heute üblichen Werte und Diagramme.

im allgemeinen für aromathaltende Mineraloelfraktionen mit Molekulargewichten über 300 möglich ist, die spezifische Refraktion nach dem Hydrieren vorherzubestimmen, und zwar mit einer Genauigkeit von 0,001, ohne die Hydrierung auszuführen, d.h. daß der direkt aus der spezifischen Refraktion abzuleitende Wasserstoffgehalt eine mögliche Ungenauigkeit von etwa 0,1 % besitzt. Der gesamte Prozentsatz Kohlenstoff in Naphthenringstruktur wird hierdurch einen möglichen Fehler von 3 bis 5 % aufweisen.

Diese Unsicherheit von 0,001 in den spezifischen Refraktionen bedeutet eine Unsicherheit in der Ringzahl pro Molekül von etwa 0,2, 0,3 und 0,5 bei Molekulargewichten von 200 bzw. 400 und 800. (Bei der Berechnung dieser Abweichungen wird nicht in Rechnung gezogen der Fehler, der dadurch entsteht, daß das Molekulargewicht während der Hydrierung ansteigt und nicht vollkommen konstant bleibt, wie bei dem Vorherbestimmungsverfahren angenommen wird. Der Fehler, der demzufolge hieraus entsteht, ist jedoch

so klein, daß er vernachlässigt werden kann gegenüber dem Fehler, der entsteht durch den möglichen Unterschied zwischen der vorherbestimmten und der wahrgenommenen spezifischen Refraktion.)

Die Übereinstimmung war insgesamt stets weniger günstig für die 21 Produkte mit Molekulargewichten von 150 - 300. Für diese Produkte, von denen 3 weniger als 20 % Aromatgehalt enthielten, 11 20-30 %, 5 30-50 % und 2 50-70 %, wiesen die vorherbestimmten und wahrgenommenen spezifischen Refraktionen nach dem Hydrieren für 9 Produkte einen Unterschied auf, der kleiner war als 0,001, für 5 einen Unterschied von 0,001 - 0,002, für 5 einen Unterschied von 0,002 - 0,003, für 1 einen Unterschied von 0,003 - 0,004 und schließlich für 1 einen Unterschied von 0,0043.

Von den 11 Ölen mit Abweichungen von 0,001 - 0,004 enthielten 5 jedoch einige Prozent Olefine und zum Teil sehr viel Schwefel.

Für die aromathaltende Mineraloelfractionen mit

einem Molekulargewicht von 150 bis 300 muß bei der Vorher-  
bestimmung der spezifischen Refraktion nach der Hydrie-  
rung deshalb mindestens damit gerechnet werden, daß eine  
Ungenauigkeit von 0,002 in der vorherbestimmten Zahl auf-  
tritt. Dies bedeutet eine mögliche Ungenauigkeit in der  
Ringzahl pro Molekül und im Wasserstoffgehalt des Prozent-  
satzes C-Atome in Ringstruktur, die doppelt so groß ist  
wie die für die Produkte mit einem Molekulargewicht über  
300 oben angegebenen Werte.

Zu 10:

a) Oben wurde stets über das durchschnittliche  
Molekulargewicht von Kohlenwasserstoffgemischen gesprochen,  
indem man annimmt, daß das bei der Analyse auf kryoskopi-  
ischem Wege erzielte Molekulargewicht übereinstimmt mit  
dem mittleren Molekulargewicht des Gemisches.

Auch in dieser Beziehung sind indessen einige  
Schwierigkeiten, wie bereits von den Aufstellern des

Verfahrens angedeutet wurde.

Bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Produkten, wie z.B. Schmieroel, muß durch das hohe Molekulargewicht sehr viel Oel in dem gebräuchlichen Lösungsmittel gelöst werden, um eine noch bessere Genauigkeit zur Bestimmung der Gefrierpunktsenkung zu erzielen. Infolgedessen ist dann von einer sehr verdünnten Lösung, wofür das bei der Berechnung verwandte Raoultsche Gesetz nur gilt, keine Rede mehr. Die Folge davon ist, daß bei der Bestimmung ein zu hohes Molekulargewicht gefunden wird, das im übrigen einigermaßen abhängig ist von den Konzentration der abgewogenen Oele. Ein Molekulargewicht, daß in jedem Falle dem tatsächlichen Wert sehr nahe kommt, kann nun gefunden werden durch Bestimmung des Molekulargewichtes bei verschiedenen Oelkonzentrationen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und durch Extrapolation der so gefundenen Werte in Richtung auf eine 0-Konzentration. Da dies indessen für die Praxis ein zu lange dauerndes

und zeitraubendes Verfahren ist, wird beschlossen, zur Ausführung der Bestimmungen unter Normverhältnissen, nämlich durch die Oelkonzentration (ausgedrückt in Molekularprozenten), bei allen Bestimmungen stets ungefähr dieselbe zu wählen (das bedeutet also auch eine ungefähr gleiche Gefrierpunktsenkung bei allen Bestimmungen; bei Verwendung von Naphthalin als Lösungsmittel wird diese Senkung stets auf etwa  $1,0^{\circ} \text{C}$  gehalten). Zwar entsteht hierbei immer eine Abweichung von dem wirklichen Molekulargewicht, jedoch ist diese in derselben Richtung und vielleicht konstant für Produkte mit gleichem Molekulargewicht und gleicher Zusammenstellung. Bei Molekulargewichten von 300 bis 800 wird bei Mineraloelfraktionen im allgemeinen mit Abweichungen von 4 bis 5 % gerechnet werden müssen, bei niedrigeren Molekulargewichten sind die Abweichungen geringer: etwa 2 bis 3 bei Molekulargewichten von 200 - 300. (Für Polymerisationserzeugnisse ist mit wesentlich größeren Abweichungen zu rechnen.)

Bei Betrachtung von Zeichnung 1 scheint diese mögliche Abweichung im Molekulargewicht bei Analysen gesättigter Kohlenwasserstoffgemische indessen nur geringe Unterschiede in der durchschnittlichen Ringzahl pro Molekül und im Prozentsatz C-Atome in Ringstruktur zu verursachen (die Fehler bleiben unterhalb 0,1 Ring pro Molekül und 1 %).

Die experimentell bestimmten Anilinpunktlinien in dem Diagramm für spezifische Refraktion und Molekulargewicht (Zeichnung 3) sind ebenso wie bei der Analyse von ~~aromathaltigen Ölen angewandte Faktoren 0,80 und 0,85~~ aufgebaut auf die Verwendung des Molekulargewichtes, das gefunden wird durch eine Gefrierpunktsenkung von  $1^{\circ}$  C in Naphthalin. Daher ist auch für die Analyse aromathaltiger Öle nach dem bisher üblichen Verfahren nur ein sehr kleiner Fehler zwischen den unterschiedlichen bestimmten und den tatsächlichen Molekulargewichten zu erwarten. Allenfalls wird in der Zukunft noch die Anwendung einer (durch Versuche

zu bestimmenden) Korrektur für den gefundenen Molekulargewichtswert erwogen.

b) Wie im Vorangegangenen auseinandergesetzt wurde, ist die Ringanalyse hauptsächlich entwickelt und erprobt worden für Mineraloelfraktionen, wobei angenommen wird, daß diese praktisch keine anderen ungesättigten Kohlenstoffe als Aromaten enthalten. Tatsächlich sind auch keine Andeutungen dafür vorhanden, daß die Fraktionen, die durch nicht-destruktive Destillate aus rohen Mineralölen erzielt sind, Olefine enthalten.

Sind olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische zu untersuchen, so müssen sie zuerst auf Gemische aus Aromaten, Paraffinen und Naphthenen zurückgeführt werden (häufig ist es möglich durch teilweise Hydrierung der Olefine).

Eine Vorherbestimmung der Zusammenstellung der ungesättigten Kohlenwasserstoffgemische ohne Ausführung

der Hydrierung ist vorläufig allein dann zulässig, wenn nicht mehr als Spuren von Olefinen oder anderen von den Aromaten abweichenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen anwesend sind.

c) Bisher wurde die Möglichkeit, daß die untersuchten Kohlenwasserstoffgemische andere Elemente enthalten könnten, d.h. außer C und H, nicht erörtert. In Wirklichkeit wird man indessen bei der Untersuchung von Mineraloelfraktionen damit rechnen müssen, daß in ihnen kleine Mengen Sauerstoff, Schwefel- und Stickstoffverbindungen auftreten.

Im allgemeinen kann gesagt werden, daß die spezifische Refraktion eines schwefel-, sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches niedriger ist als die eines einheitlichen Produktes, das von diesen Nicht-Kohlenwasserstoffen befreit ist. Allgemein gültige Werte sind nicht einfach zu geben, da die Atominkremente der Elemente O, N und S abhängen von der Bindungsart, in

der sie in den Molekülen vorkommen. Einen gewissen Überblick der Größenordnung der entstehenden Abweichungen gibt die untenstehende Aufstellung, in der die spezifische Refraktion eines monocyclischen Kohlenwasserstoffes verglichen wird mit der verschiedener Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen mit verhältnismäßig gleichen Molekulargewichten und einer gleich großen Ringzahl pro Molekül.

## Aufstellung VI

	$r_D^{20}$	Gehalt an	1% S bzw. 0 oder N, gleich der Herabsetzg. in $r_D^{20}$
Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{40}$ (gesättigt)	0,3294		
Schwefelverbindung $C_{18}H_{36}S$ (S gebunden als $C-S^{II}-C$ )	0,3198	S 11,2 %	0,0009
Sauerstoffverbindung $C_{18}H_{36}O_2$ (O gerechnet als Hydroxylsauerstoff)	0,3031	O 11,2 %	0,0023
Stickstoffverbindung $C_{19}H_{39}N$ (primär Amin)	0,3240	N 5,0 %	0,0011
do. $C_{19}H_{39}N$ (sekundär Amin)	0,3247	N 5,0 %	0,0009
do. $C_{19}H_{35}N$ (Nitril)	0,3159	N 5,0 %	0,0027

Dies bedeutet daher, daß bei der Analyse gesättigter Kohlenwasserstoffe, die 1 % S, O oder N enthalten, auf Grund hiervon bereits mit einer Ungenauigkeit von 0,1 bis 0,3 % H in der Elementarzusammenstellung gerechnet werden muß (d.h. 3 bis 16 % im Naphthenprozentsatz!).

Bei Ausführung der Hydrierung aromathaltiger Kohlenwasserstoffgemische werden diese Elemente jedoch ganz oder ziemlich ganz verschwinden, wenn es auch nicht stets offensichtlich ist, inwieweit die Struktur der Moleküle sich hierbei verändert. In diesem Falle stimmt indessen ~~der Wasserstoffverbrauch nicht vollkommen überein mit dem,~~ der für den ungesättigten Zustand benötigt wird. Inwieweit der Anilinpunkt beeinflusst wird durch die O-, N- und S-Verbindungen, ist nicht bekannt. Die Vorherbestimmungsfaktoren 0,80 und 0,85 sind abgeleitet für Produkte, die meistens in jedem Falle einige 1/10 % Schwefel enthalten. Eine einigermaßen gründliche Untersuchung zur Feststellung des genauen Einflusses dieser Störungen wurde nicht durchgeführt.

Auf Grund des Vorhergehenden wird man daher gut tun, die Ringanalyse nur für Produkte anzuwenden, die keinen oder höchstens einige Prozent Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten.

d) Schließlich sei noch auf den Einfluß hingewiesen, den die allenfalls eintretende Anwesenheit von Ringen mit 3 oder 4 C-Atomen pro Ring auf die Richtigkeit der Ringanalysenergebnisse ausübt.

Aus Literaturdaten niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe, die Ringe dieser Art enthalten, kann abgeleitet werden, daß im besonderen der Cyclopropanring eine erheblich höhere spezifische Refraktion verursacht, wie aus der Elementarzusammenstellung hervorgeht; so gibt Vlугter<sup>+</sup> als Durchschnitt für 6 Cyclopropanderivate ( $C_5H_{10}$  und  $C_6H_{12}$ ) 0,3417 an, während sich aus der Zusammenstellung 0,3294

<sup>+</sup> Vlугters Abhandlung, S. 33-35.

ergeben müßten. Dieser Durchschnitt liegt näher bei der Paraffinlinie als bei der Linie der monocyclischen Sechser-ringnaphthene. Die Abweichung ist bedeutend niedriger für Ringe mit 4 C-Atomen.

Kommen diese Ringe nun auch in Erdoelfraktionen vor, so wird die Genauigkeit der Analysenergebnisse dadurch erheblich herabgesetzt. In diesem Falle war jedoch zu erwarten, daß indirekte Andeutungen gefunden würden für die Anwesenheit dieser Ringe. Cyclopropan und Homologe (und auch wohl Cyclobutan und Derivate) sind als wenig stabil bekannt. Sie verhalten sich häufig wie Olefine (nehmen leicht Brom auf unter Ringöffnung und lassen bei Vorhandensein von Nickel und Wasserstoff schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine Ringöffnung zu; dies ist dann mit einer Steigung der spezifischen Refraktion verbunden). Weder bei der früher beschriebenen Elementaranalyse verschiedener gesättigter Kohlenwasserstoffgemische noch auf andere Art und Weise wird eine Andeutung dafür gefunden,

daß diese Ringe in natürlichen Ölen vorkommen.

Die Ringanalyse wird daher zwar nicht angewandt werden dürfen für Kohlenwasserstoffgemische, in denen insbesondere Cyclopropanderivate in einigermaßen erheblichen Mengen vorkommen; die Anwesenheit großer Mengen dieser Ringe in Mineraloelfractionen ist jedoch nicht wahrscheinlich.

e) Die Ringanalyse beruht vollkommen auf den spezifischen Refraktions-Bestimmungen bei  $20^{\circ}$  C. Ursprünglich war man der Meinung, daß die Molekularrefraktion und daher auch die spezifische Refraktion völlig unabhängig von der Temperatur seien; ganz richtig ist dies jedoch nicht. <sup>+</sup>

Daher muß bei der Ausführung von Bestimmungen von  $n_D$  und  $d$  bei einer höheren Temperatur als  $20^{\circ}$  C die bei dieser Temperatur berechnete spezifische Refraktion

<sup>+</sup> Bericht Nr. 198 von H.I. Watermann

korrigiert werden auf 20° C, bevor zur Verwendung der bei der Analyse gebrauchten Diagramme übergegangen werden darf. Diese Korrektur wird experimentell festgelegt für 3 Kohlenwasserstoffe und Gemische (gewöhnlich wird zur Korrektur die bei Temperaturen höher als 20° C bestimmte spezifische Refraktion um 0,00025 pro 10° C über 20° C abgezogen).

b) Zusammenfassende Übersicht der hauptsächlichsten Einschränkungen und Genauigkeitsgrenzen, die für die Ringanalyse von Kohlenwasserstoffgemischen mit durchschnittlichen Molekulargewichten über 150 gelten

Die in Teil III gegebenen Betrachtungen über die verschiedenen Punkte, die die Reproduzierbarkeit und die reelle Bezeichnung der Ringanalysergebnisse beeinflussen, führen zu folgenden Schlüssen:

Die Ringanalyse darf vorerst allein für Kohlenwasserstoffgemische angewandt werden, die wenig oder keine Elemente wie Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthalten;

ebensowenig dürfen mehr als Spuren von Olefinen in Cyclopropan- oder Cyclobutanderivaten in den untersuchten Produkten vorhanden sein (Fraktionen, die aus Mineralölen auf nicht-destruktivem Weg erzielt worden sind, können billigerweise als frei von störenden Mengen an Olefinen oder Cyclopropan- und Cyclobutanderivaten angesehen werden).

In allen Fällen wird nun bei der Ringanalyse mit einem sicheren Reproduzierbarkeitsfehler zu rechnen sein, der, wie die Erfahrung lehrt, auf ungefähr 1 bis 2 % in dem gefundenen Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Aromatring- und Naphthenringstruktur festgestellt werden kann (bei gesättigten Gemischen meistens noch etwas weniger, d.h. höchstens 1 %).

Außer den Reproduzierbarkeitsfehlern sind noch verschiedene andere Faktoren vorhanden, die in mehr oder weniger starkem Maße eine Unsicherheit in der reellen Bezeichnung der Analysenergebnisse erstehen lassen. Eine Aufzählung dieser Faktoren ist auf Seite 56/57, Teil III,

gegeben; sowohl für die Analyse gesättigter Kohlenwasserstoffgemische als auch für die meisten gebräuchlichen Ausführungsformen der Ringanalyse für aromathaltige Kohlenwasserstoffgemische mit einem Molekulargewicht über 150 werden die Faktoren, die den größten Einfluß ausüben, hierunter zusammengefaßt.

### 1) Analyse gesättigter Kohlenwasserstoffgemische

a) Verhältnismäßig sehr genau ist die Bestimmung der Elementarzusammenstellung mit Hilfe der spezifischen Refraktion (maximale Unsicherheit etwa 0,2 % Wasserstoff, d.h. 0,3 bzw. 0,5 und 1 Ring pro Molekül bei den Molekulargewichten 200 bzw. 400 und 800 oder 7 bis 10 % im Prozentsatz der C-Atome in Naphthenringstruktur). Diese Genauigkeitsgrenze ist nicht auf Mineraloelprodukte beschränkt.

b) Weit unsicherer ist die reelle Bezeichnung des Wertes, den man für den Prozentsatz der C-Atome in Naph-

thenringstruktur (bzw. Paraffin-) erzielt, falls nähere Daten über die in den untersuchten Produkten vorkommende Ringart fehlen. Wenn man auch annimmt, daß allein Fünfer- oder Sehserringe vorhanden sind, so sind noch bei Anwendung der gangbaren Berechnungsverfahren im äußersten Falle Fehler möglich von etwa 5 bis 10 % bei einem Naphthengehalt von 20 %, 15 bis 25 % bei einem Naphthengehalt von etwa 50 %, 20 bis 35 % bei einem Naphthengehalt von 70 % (bei Paraffin beträgt die letzterwähnte Abweichung 0 %). Der mögliche Fehler hängt ab vom Molekulargewicht des Gemisches und dem mehr oder weniger stark cyclischen Charakter.

Bei stark naphthenischen Produkten ist er bei weitem am größten.

Im Zusammenhang mit dem unter a) Gesagten wird im äußersten Falle die unter b) beschriebene Abweichung im Prozentsatz der C-Atome in Naphthenringstruktur noch um 7 oder 10 % erhöht werden müssen.

Es ist jedoch nicht logisch, ohne weiteres in allen Fällen mit diesen extremen Abweichungen zu rechnen.

Insbesondere bei der Analyse von Produkten, die aus Mineralöl gewonnen wurden, ist aller Grund vorhanden zu der Annahme, daß die tatsächliche Abweichung sehr viel niedriger ist oder sogar völlig verschwindet.

Hierüber herrscht jedoch keine absolute Gewißheit; in jedem Falle ist es unmöglich, mit einiger Sicherheit die tatsächliche Grenze der möglichen Fehler anzugeben.

2) Analyse aromathaltiger Produkte ohne Hydrierung

(Sundry Methods Book E 18)

a) Ist einmal die spezifische Refraktion des Kohlenwasserstoffgemisches nach der Hydrierung berechnet (aus den physischen Konstanten vor dem Hydrieren), dann gilt für die gesamte Ringzahl pro Molekül, für die Elementarzusammenstellung und für den gesamten Prozentsatz der C-Atome in Naphthenring(und Paraffin-)struktur dasselbe,

wie unter 1) für gesättigte Kohlenwasserstoffe beschrieben wurde.

b) Die Vorherbestimmung der spezifischen Refraktion nach der Hydrierung aus den Konstanten vor der Hydrierung (die ziemlich allein für Mineraloelfraktionen mit Aromatgehalten bis zu etwa 40 % untersucht worden ist) bringt indessen noch eine weitere Unsicherheit mit sich. Für Molekulargewichte über 300 kann diese auf etwa 0,1 % Wasserstoff in der Elementarzusammenstellung festgelegt werden, d.h. 0,2, 0,3 und 0,5 Ring pro Molekül bei einem Molekulargewicht von 200 bzw. 400 und 750 oder 3 bis 5 % im Prozentsatz der C-Atome in gesamter Naphthen- (bzw. Paraffin-) struktur. Für Molekulargewichte 150 - 300 betragen die möglichen Unterschiede mindestens das Doppelte hiervon.

Deshalb wird auch hier der reelle Wert der Analysergebnisse für die Prozentsätze der C-Atome in Paraffin- bzw. Naphthenringstruktur am meisten gefährdet durch unsere

mangelhaften Kenntnisse der vorkommenden Ringart. Die gesamte Ringzahl pro Molekül ist mit größerer Genauigkeit als der Prozentsatz an Naphthen und Paraffin vorherzubestimmen.

c) Der Prozentsatz an C-Atomen, die sich vor der Hydrierung in Naphthenringstruktur befinden, wird gefunden durch die nach der Hydrierung erzielten gesamten Prozentsätze in Naphthenringstruktur, von denen die Aromatprozentätze abzuziehen sind. Daher besteht die Unsicherheit im endgültigen Naphthenprozentatz aus der unter b) beschriebenen Unsicherheit für den gesamten Naphthenprozentatz plus dem möglichen Fehler im Aromatgehalt.

Die reelle Bezeichnung der Prozentsätze C-Atome in Aromatringstruktur wird am meisten beeinträchtigt durch die Unsicherheit des bei der Analyse verwandten Faktors 0,85. Wenn man z.B. diesen Faktor mit 0,15 als Fehler ansehen würde (was sicher nicht zu den unmöglichen Gegeben-

heiten gerechnet zu werden braucht), dann bedeutet dies einen Fehler im Aromatprozentsatz von 2 % bei etwa 10 % Aromaten, 5 % bei etwa 30 %, 7 % bei etwa 40 % und 15 % bei 85 %.

Aus Obenstehendem folgt, daß der mögliche Fehler im absoluten Wert des Prozentsatzes C in Paraffin-, Aromatring- und Naphthenringstruktur noch bei weitem am niedrigsten ist für Produkte mit wenig Aromaten und Naphthenen. Damit muß deshalb die Anwendung dieser Ausführungsform der Ringanalyse beschränkt werden auf Produkte, die aus Mineralölen gewonnen wurden, und zwar einerseits weil die experimentelle Untersuchung für den größten Teil des Verfahrens allein hierfür stattfand, andererseits aber weil der wahrscheinliche Fehler für diese Produkte zum größten Teil viel niedriger ist als der oben betrachtete mögliche Fehler.<sup>+</sup> Dennoch wird

<sup>+</sup> Daß der mögliche Fehler höher als der wirkliche Fehler ist, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil dieser mögliche Fehler von einer ganzen Reihe selbständiger Faktoren beeinflusst wird. Es wird schon etwas besonderes sein, wenn all diese Faktoren in derselben Richtung sich geltend machen.

man bei Berücksichtigung dieser Einschränkungen zweifels-  
ohne mit einem Fehler von einigen Prozenten in den Prozent-  
sätzen C in Paraffin-, Aromatring- und Naphthenringstruktur  
rechnen müssen.

2) Analyse aromathaltiger Produkte durch Hydrierung

Für die Unsicherheit in der Zusammenstellung die-  
ses Produktes, das durch Hydrieren erzielt wird, gilt  
das gleiche wie für die gesättigten Kohlenwasserstoffe  
(siehe unter 1).

Die Unsicherheit im Prozentsatz für C-Atome  
in Naphthenringstruktur vor der Hydrierung hängt daher  
von der Unsicherheit im Naphthenprozentsatz nach der  
Hydrierung auch wieder ab von dem möglichen Fehler in  
der Aromatbestimmung.

Da diese Ausführungsform verhältnismäßig wenig  
angewandt wird, genügt die Bemerkung, daß die Unsicherheit  
im Aromatprozentsatz stets einige Prozent beträgt, gleich

welches Verfahren man auch zu seiner Ermittlung wählt.

Die Verfahren, die mit der Wasserstoffaufnahme während

der Hydrierung arbeiten, werden in der Genauigkeit am

meisten beeinflusst durch den direkten Analysenfehler, der

in diesem Falle höher war (siehe Reproduzierbarkeit,

S. 48). Macht man darüberhinaus noch Gebrauch von der An-

nahme, daß 100-%ige Aromaten 7,8 % Wasserstoff aufnehmen,

so kann dies auch einen Fehler von einigen Prozenten ver-

ursachen. Für die Verwendung des Faktors 0,85 zur Berech-

nung des Aromatgehaltes aus der Anilinpunktsteigung bei

der Hydrierung gilt dasselbe, wie unter 2) für den Einfluß

möglicher Unrichtigkeiten dieses Faktors gesagt wurde.

Wenn auch vielleicht die Ergebnisse dieses

Verfahrens stets weniger unsicher sind als die des Verfahrens

ohne Hydrierung, so bleibt auch hier ein möglicher Fehler

von mehreren Prozenten bestehen.

#### SCHLUSSFOLGERUNG

Aus Oberstehendem kann gefolgert werden, daß

die Ringanalyse von Kohlenwasserstoffgemischen mit einem Molekulargewicht über 150 in jedem Falle die Möglichkeit gibt zu einer sehr genauen Bestimmung der Ringzahl, die durchschnittlich pro Molekül in dem Gemisch anwesend ist. Das gilt sowohl für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische im allgemeinen (auch für die durch Hydrierung ungesättigter Gemische zu gesättigten) als auch für Aromaten enthaltende Kohlenwasserstoffgemische, die aus Mineralölen gewonnen wurden, ohne daß im letzteren Falle eine Hydrierung durchgeführt worden wäre. Die Produkte dürfen indessen nur geringe Mengen Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff, Olefine, Cyclopropan und Cyclobutanderivate enthalten, während im übrigen die experimentelle Untersuchung für die Analyse aromathaltiger Produkte ohne Hydrierung sich zur Hauptsache beschränkt auf Produkte mit einem Aromatgehalt unterhalb 50 %.

Wenn man jedoch die erzielten Tatsachen auf die bei der Ringanalyse gebräuchliche Art und Weise um-

setzt in den Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur, so werden Werte gefunden, die in äußersten Fällen selbst um mehrere 1/10 % von der tatsächlichen Zusammenstellung abweichen können. Beschränkt man sich hierbei auf Produkte, die in Mineralölen ihren Ursprung hatten, so besteht aller Grund dazu, anzunehmen, daß mit derartig großen Abweichungen nicht gerechnet zu werden braucht; ein Fehler von mehreren Prozenten ist jedoch auch dann noch nicht ausgeschlossen, solange nicht verschiedene Faktoren, die eine Unsicherheit in der reellen Bezeichnung der Analysenergebnisse zuwege bringen, einer eingehenderen experimentellen Untersuchung unterworfen werden.

Die obenerwähnten möglichen Fehler übertreffen sehr weit die direkten Analysenfehler, mit denen bei der Ausführung der Ringanalyse zu rechnen ist.<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Bei Benutzung der Ringanalyse überzeuge man sich stets, ob die verwandten Diagramme ausreichend groß und genau gezeichnet sind für den beabsichtigten Zweck.