

3. WERT DER RINGANALYSE FÜR DIE UNTERSUCHUNG VON KOHLEN-
WASSERSTOFFGEMISCHEN MIT MOLEKULARGEWICHTEN ÜBER 150

In Anbetracht der Unsicherheitsquellen in der reellen Bezeichnung der Ringanalysenwerte ist es nicht verwunderlich, daß bei Anwendung der Ringanalyse häufig Ergebnisse gefunden werden, die unmöglich richtig sein können. So werden z.B. in manchen Fällen sehr stark negative Werte für den Prozentsatz Kohlenstoff in Naphthenringstruktur erzielt.⁺ Im Zusammenhang hiermit schlug Labout u.a. vor, den für die Berechnung des Prozentsatzes der C-Atome in Aromatringstruktur gebräuchlichen Faktor 0,85 durch 0,50 zu ersetzen⁺. In einem anderen Falle wurde von Verver festgestellt ⁺⁺, daß bei Mischung eines stark aromatischen Produktes mit einem weniger aromatischen Oel ungefähr des gleichen Molekulargewichtes Gemische erzielt wurden, die in ihrer Zusammenstellung nach der

⁺ Vergleiche Amsterdamer Progress Research Report, Abschnitt "Asphalt", Jan. - April 1937, S. 86-94.

⁺⁺ Do., Abschnitt "Oel", 1939 II (Juni - Sept.), Betreff 5157.

Ringanalyse um mehrere Prozent abwichen von der Zusammenstellung, die man auf Grund des Mengenverhältnisses und der Ringanalyse der Komponenten in dem Gemisch berechnet hatte.

Es ist also auch nicht zu verwundern, daß man leicht geneigt ist, die Schlußfolgerung zu ziehen, die Verwendung der Ringanalyse für die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen sei im allgemeinen wenig bedeutungsvoll.

Dieser Schluß ist indessen in seiner Allgemeinheit sicher nicht richtig. Um dies näher auseinanderzusetzen, werden im Folgenden einige Möglichkeiten gegeben, bei denen die Ringanalyse gute Dienste leisten wird und dies zum Teil auch bereits getan hat.

Es werden ferner einige Beispiele erwähnt, bei denen die reelle Bezeichnung der Analysenergebnisse jetzt noch nicht völlig feststeht, um sonst auf Grund der Werte als solche auf der Hand liegende Schlüsse zu ziehen.

Dann wird kurz die Richtung angegeben, die bei weiterer

experimenteller Untersuchung dieses Gegenstandes eingeschlagen werden kann, um die reelle Bezeichnung der Analyseergebnisse genauer festzulegen.

a) Einige Beispiele von Fällen, in denen die Ringanalyse in der bestehenden Form erfolgreich bei der Untersuchung zu verwenden ist.

1) Von Bedeutung ist hierbei vor allem, daß die Ringanalyse die Zusammenstellung (insofern als der Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur in Betracht kommt) auf schnell und gut reproduzierbare Art und Weise festlegt in Werten, die zwar mehrere Prozent von der tatsächlichen Zusammenstellung abweichen können, jedoch zweifellos einen orientierenden Wert besitzen hinsichtlich der wirklichen Zusammenstellung.

Vielleicht besser als irgendein anderes Verfahren

bietet die Ringanalyse mit ihren Ergebnissen die

Möglichkeit, auf schnelle Art und Weise ungefähr festzustellen, wie es um das gegenseitige Verhalten der Kohlenstoffmenge in Aromat-, Naphthen- und Paraffinstruktur in den untersuchten Kohlenwasserstoffgemischen bzw. die Art der Kohlenwasserstoffgemische, die man untersucht hat, steht. In gewissem Maße hängt hiermit auch die Möglichkeit zusammen, die Herkunft einer willkürlichen Kohlenwasserstofffraktion eindeutig festzulegen (und zwar anhand einer Anzahl zur Verfügung stehender Analyseergebnisse für Produkte bekannter Herkunft).

- 2) Eine zweite bedeutungsvolle Möglichkeit zur Verwendung der Ringanalyse zeigt sich dort, wo man die Zusammenstellung der Kohlenwasserstoffgemische als Ausgang für die Eigenschaften der Produkte ansehen will.

Wenn auch noch gegebenenfalls die Ringanalyse nicht genau den Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-,

Naphthen- und Aromatringstruktur angibt, so wird es trotzdem in gewissem Umfange möglich sein, durch systematische Untersuchung einer Anzahl Oele verschiedener Art und mit verschiedenen Molekulargewichten sich jetzt ein Bild machen zu können, inwieweit und auf welche Art und Weise die einzelnen Eigenschaften beeinflußt werden durch die tatsächliche Zusammenstellung, die in diesem Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur zum Ausdruck kommt (d.h. in Verbindung mit dem Molekulargewicht). Dieser Umstand kann gegebenenfalls wiederum von erheblichem Nutzen sein für die Auswahl der Grundstoffe für die Herstellung von Produkten mit bestimmten gewünschten Eigenschaften. Es ist sogar denkbar, daß man, abgesehen von der wirklichen Richtigkeit der Analysenwerte, eine direkte Wechselbeziehung findet zwischen den Analyseergebnissen und den betrachteten Eigen-

schaften.

Beispiele hierfür werden vorläufig schon gefunden bei der zur Zeit nicht mehr weitergeführten Untersuchung in Richtung auf die Struktur der Viskositätspolhöhe von Schmierölen und der Cetanzahl von Dieseloelen.

Wenn bei der Suche nach einer solchen Beziehung zwischen der Zusammenstellung und den Eigenschaften der Produkte große Unregelmäßigkeiten auftreten würden, dann ist hierin eine Andeutung zu sehen, daß auch andere Faktoren als der Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur einen erheblichen Einfluß in dem betreffenden Falle ausüben. Auch das kann eine besondere Bedeutung haben.

3) — Maßgeblich ist auch die Tatsache, daß die Ringanalyse in jedem Falle die Möglichkeit bietet, für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische verhältnis-

mäßig genau die Elementarzusammensetzung und die Ringzahl pro Molekül zu finden, für aromathaltige Kohlenwasserstoffe natürlicher Herkunft mit nicht sehr hohem Aromatgehalt die Ringzahl pro Molekül ohne weiteres (d.h. unter Beachtung der früher erwähnten Einschränkungen des Verfahrens).

Für aromathaltige Kohlenwasserstoffgemische besteht kein anderes Verfahren, das auf so einfache und schnelle Art und Weise (aus den physischen Konstanten der Produkte als solche) die Ermittlung der Ringzahl pro Molekül ermöglicht. Für gesättigte Kohlenwasserstoffgemische wird gegebenenfalls die Ringanalyse noch zu ersetzen sein durch die direkte Elementaranalyse; diese erfordert jedoch sehr viel mehr Sorgfalt und Erfahrung und zeitigt darüber hinaus bei gewöhnlicher Ausführung Werte, die bedeutend weniger reproduzierbar sind.

Es sind einige Fälle anzuführen, in denen eine

genaue Kenntnis des cyclischen Charakters, ausgedrückt in der Ringzahl pro Molekül, wichtig ist.

So ist z.B. bei den Versuchen, deren Zweck darin liegt, eine Cyclisierung oder Ringerweiterung hervorzurufen (oder zu unterdrücken) eine nähere

Bestimmung der Ringzahl pro Molekül (bzw. der Zahl der in den Produkten insgesamt anwesenden Ringe)

- unter Inbetrachtziehung des Molekulargewichtes -

häufig notwendig einerseits zur Untersuchung, ob

man den gesetzten Zweck erreicht hat, andererseits

aber zur Feststellung der Grundstoffe, die für die

Versuche in Betracht kommen. Beispiele einer erfolg-

reichen Anwendung der Ringanalyse finden wir in

diesem Zusammenhang u.a. bei der Untersuchung der

Hydrierung und destruktiven Hydrierung von Schmieröl-

fraktionen zur Verbesserung der Viskositätspolhöhe

(u.a. kann auch für einige Grundstoffe durch

Annäherung im voraus bestimmt werden, welche höchste

Viskositätspolhöhenverbesserung durch Hydrieren

erreichbar sein würde); bei Versuchen zur Herstellung synthetischer Schmieröle durch Polymerisation; in verschiedenen Fällen durch Verkracken (z.B. Verkracken in der Dampfphase naphthenreicher Leichtöle) und Extrahieren von Erdölprodukten, bei der Aromatherstellung aus Paraffinen usw.

- 4) Infolgedessen sei noch darauf hingewiesen, daß Unterschiede in der Zusammenstellung zweier nach der Ringanalyse analysierter Kohlenwasserstoffe in einigen Fällen weit sicherer sind, d.h. hinsichtlich ihrer reellen Bezeichnung, als die Zusammenstellungswerte der untersuchten Produkte. Dieser Fall tritt ein beim Vergleich von Produkten, von denen erwartet werden kann, daß die Ursachen, die die Unsicherheiten in der reellen Bezeichnung der Analysenwerte zuwege bringen, in allen Fällen einen ungefähren Einfluß in gleicher Richtung aus-

üben würden. Ein Beispiel hierfür finden wir in der Analyse zweier auf einigermaßen verschiedene Art und Weise aus derselben Erdoelfraktion erzielter Paraffine.

b) Einige Beispiele für Fälle, in denen Schlußfolgerungen erschwert werden dadurch, daß die reelle Bezeichnung der Ringanalysenergebnisse nicht völlig feststent

Zweifellos treten auch sehr viele Fälle auf,

in denen die Kenntnis vom Gehalt der Ringzahl pro Molekül

und vom Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthen-

ring- und Aromatringstruktur von erheblicher Bedeutung

ist, wo aber die Ringanalyse zur Zeit noch zu wenig ver-

läßliche Werte zeitigt, um sie erfolgreich anwenden zu

können. So könnten z.B. kleine Mengen cyclischer Verbindungen

in Paraffinen (sagen wir 1 bis 3% der C-Atome in Ring-

struktur) nicht mit einiger Sicherheit nachgewiesen werden;

es ist nicht möglich, naphthenische Verbindungen in

stark aromatischen Gemischen mit Sicherheit (d.h. von

einigen %) nachzuweisen.

Ein gutes Beispiel für einen Fall, in dem auf Grund der Ringanalysenergebnisse als solche stark auf der Hand liegende Schlüsse nicht gezogen werden infolge der Unsicherheit, die die reelle Bezeichnung der Werte für den Prozentsatz der C-Atome in Paraffin-, Naphthenring- und Aromatringstruktur verursacht, wird gefunden bei der Extraktion von Moeara-Oel mit Furfural.

Die auf die übliche Art und Weise erzielten Analysenwerte weisen auf, daß bei dieser Extraktion keine oder praktisch keine Naphthenringe mit extrahiert werden (allein Aromat + paraffinische Seitenketten); zieht man dabei die möglichen Abweichungen in Rechnung, dann muß jedoch die Möglichkeit für eine erhebliche Naphthenmenge im Extrakt offen gelassen werden. Wenn man nun glaubt, die erstgenannte Schlußfolgerung beibehalten zu können, dann würde sich hierdurch die Einsicht in den Aufbau dieser Oele um einen ganz erheblichen Schritt weiterbringen lassen.

c) Möglichkeiten für die experimentelle Untersuchung zur weiteren Bestimmung der Bezeichnung der Ringanalysenergebnisse

Ohne Zweifel wird durch weitere Untersuchung auf diesem Gebiet die reelle Bezeichnung der Ringanalysenwerte mühelos in vielen (wenn auch nicht allen) Punkten näher festgelegt werden können.

Wir denken hierbei in erster Linie an eine kritische Betrachtung der Lage der spezifischen Refraktionslinien in Zeichnung 1 t/m 3, der Lage der Anilinpunktlinien in Zeichnung 3, der Faktoren 0,80 und besonders 0,85. Vor allem wird eine derartige Untersuchung darin bestehen müssen, eine systematischere Sammlung der genauen Gegebenheiten für die Fraktionen mit ansteigendem Molekulargewicht zu schaffen, d.h. aus einer Anzahl von Mineralölen mit voneinander abweichender Zusammenstellung.

Zur Kontrolle der absoluten Richtigkeit der Lage der Linien für die spezifische Refraktion ist das genaue Reproduzieren einer in der Literatur beschriebenen Elemen-

- taranalysemethode notwendig, wobei eine Genauigkeit von einigen Hundertstel Prozent erzielbar sein würde (wenigstens nach der Literatur). Der Nutzen eines derartigen genauen Analysierverfahrens wird sich im übrigen nicht beschränken auf eine nähere Bestimmung der Ringanalyseergebnisse.

Die Unsicherheit in den Analyseergebnissen

wird jedoch erst restlos beseitigt werden können, wenn man auch ein Verfahren findet, mit dem es möglich wird, die Ringart der in den Produkten vorkommenden cyclischen Verbindungen zu bestimmen. Bis jetzt ist es noch nicht offensichtlich, in welcher Richtung eine einfache Lösung dieses Punktes zu suchen ist. Es wäre schon von einiger Bedeutung, wenn man nur die Sicherheit im Aromatgehalt der Produkte wesentlich vergrößern würde (Faktoren 0,80 und 0,85) im Zusammenhang mit dem großen Einfluß, den die Aromaten in vielen Fällen auf die Eigenschaften der Oele ausüben.

Jedoch ist es nicht Zweck der Abhandlung, ein
vollständiges Arbeitsprogramm einer allenfalls vorzunehmenden
weiteren Untersuchung zu entwickeln.