

TEIL IV

DIE ANALYSE GESÄTTIGTER BENZINE + + +(Sundry Methods Book C 40)

Bei der Analyse von Benzenen wird das spezifische Refraktionsverfahren allein für den gesättigten Teil dieser Produkte angewandt, das heißt also in Gemischen, die ausschließlich Paraffine und Naphthene enthalten. (In Benzin vorkommende Olefine und Aromaten werden bestimmt und im voraus auf anderem Wege entfernt ++). Die Anwendung ist überdies beschränkt auf Benzine mit einem Siedepunkt, das nicht über $180 - 190^{\circ} \text{C}$ (besser aber noch 150°C) liegt, so daß billigerweise angenommen werden kann, daß zum mindesten keine dicyclischen Sechseringnaphtene oder so gut wie keine anwesend sind. Darüberhinaus werden gewöhnlich die Benzine für die Untersuchung bis auf 50° abdestilliert, in der Absicht, die bei der Analyse viele

Schwierigkeiten ergebenden, sehr flüchtigen Produkte im

+) Siehe Bericht Nr. 6472 von J.C. Vlughter.

++) Siehe z.B. H. Hoog und H. Eichwald, Rec. Trav. Chim. 58, 481 (1939).

+++) Vergleiche auch Emeryville Bericht Nr. S 4155 (A'Dam Nr. 7400) von R.M. Deanesly.

voraus zu entfernen; die Benzine werden dann mit Rücksicht auf die gewöhnlich nur in geringen Mengen auftretenden sehr flüchtigen Produkte als rein paraffinisch betrachtet (obgleich hierin z.B. Cyclopentan vorkommen kann).

Bei Fehlen dicyclischer Verbindungen ist es bei weitem das einfachere, den Gehalt an Naphthenverbindungen zu bestimmen. Man kann indessen in diesem Falle sicher sein, daß zu jedem Ring pro Molekül, der nach der spezifischen Refraktion gefunden wird, wirklich auch ein Molekül der Naphthenverbindung gehört. Der Gehalt an Naphthenverbindungen und Paraffinen ist deshalb direkt zu finden durch den Gesamtunterschied in der spezifischen Refraktion für Paraffine und monocyclische Naphthene mit demselben Molekulargewicht wie das des Benzins; dieser Unterschied ist zu teilen durch den Unterschied zwischen der wahrgenommenen spezifischen Refraktion und der spezifischen Refraktion von Paraffinen, die ein Molekular-

gewicht gleich dem der Benzine aufweisen. (Zur Erleichterung ist Zeichnung 4 angelegt worden, die aus Bericht Nr. 6472 übernommen wurde.)

Auch bei diesem Verfahren muß ernsthaft mit der Tatsache gerechnet werden, daß die Molekularrefraktion (bzw. die spezifische Refraktion) für einheitliche Kohlenwasserstoffe nicht allein abhängt von dem Kohlenwasserstoffverhältnis, sondern u.a. auch in gewissem Maße beeinflusst wird durch den Verzweigungsgrad und die Stelle der Verzweigungen in den Molekülen. Aufstellung VII zeigt dies deutlich für die Reihen der Paraffine. In Bezug auf die zu berechnende spezifische Refraktion werden sowohl Abweichungen nach oben als nach unten vorkommen (ausgedrückt im Prozentsatz Naphthen betragen sie meistens 5 bis 10 % für die einzelnen Kohlenwasserstoffe). Einen sehr ungünstigen Fall bilden die stark verzweigten Paraffine. Sie geben einen viel zu niedrigen Wert; vor allem eine Substitution der Hauptketten an zwei nebeneinander lie-

genden Kohlenwasserstoffatomen scheint sehr ungünstig zu sein. Auch die Substitution auf dem dritten Platz erscheint ungünstig. Dieser Umstand legt dem Verfahren eine feststehende Beschränkung auf, wenn auch auf Grund der zwecks Zusammenstellung der Benzine erzielten Verfahren diese Verbindungen nur in besonderen Fällen in von unserem Standpunkt aus betrachtet - gefährlichen Mengen auftreten würden.

Konnten bei den Paraffinreihen jedoch die anhand der Atomrefraktionen von Eisenlohr berechneten Linien der spezifischen Refraktion noch festgelegt werden, so stand für die monocyclischen Naphthene die berechnete spezifische Refraktion weniger gut in Übereinstimmung mit der spezifischen Refraktion, die in dem betrachteten Molekulargewichtsbereich im allgemeinen experimentell für Fünfer- und Sechseringnaphthene gefunden wird. Für eine ganze Anzahl (etwa 40) dieser Naphthene wurden Literaturangaben gewählt; die spezifische Refraktion schien

AUFSTELLUNG VII

KOHLENWASSERSTOFFE nach Rec. Trav. Chim. 58, 329 (1939)

(J.P. Wibaut, H. Hoog, S.L. Langedijk, J. Overhoff und J. Smittenberg)

Kohlenwasserstoff	Spez. Refraktion 20° ++)		Naphthengehalt berechnet aus der spezifischen Refrakt. +
	Berechnet aus n_D^{20} u. d 20/4	Nach Eisenlohr	
n.Pentan	0,3504	0,3508	+ 2 %
2-Methylbutan	0,3508	0,3508	0
n.Hexan	0,3471	0,3473	+ 1
2-Methylpentan	0,3476	0,3473	- 2
3-Methylpentan	0,3459	0,3473	+ 8
2,2-Dimethylbutan	0,3475	0,3473	+ 1
2,3-Dimethylbutan	0,3460	0,3473	+ 8
n.Heptan	0,3450	0,3448	- 1
2-Methylhexan	0,3452	0,3448	- 3
2,2-Dimethylpentan	0,3455	0,3448	- 5
2,3-Dimethylpentan	0,3426	0,3448	+ 15
2,4-Dimethylpentan	0,3454	0,3448	- 4
3,3-Dimethylpentan	0,3426	0,3448	+ 15
2,2,3-Trimethylbutan	0,3431	0,3448	+ 12
n.Oktan	0,3433	0,3431	- 2
3-Methylheptan as.	0,3424	0,3431	+ 6
2,3-Dimethylhexan as.	0,3414	0,3431	+ 13
2,5-Dimethylhexan	0,3437	0,3431	- 5
3,4-Dimethylhexan as.	0,3402	0,3431	+ 23
2,2,3-Trimethylpentan	0,3408	0,3431	+ 18
2,2,4-Trimethylpentan	0,3438	0,3431	- 6
3-Methyl 3-Athyl-Pentan	0,3391	0,3431	+ 31
n.Nonan	0,3418	0,3415	- 4

+) Spezifische Refraktion für monocyclische Naphthene 0,3304

++) Eigene Berechnung

sich stets mit nur kleinen Abweichungen dem Wert 0,3304 zu nähern, der denn auch für die Naphthenbestimmung festgehalten wurde.

Im allgemeinen wird man von dem beschriebenen Verfahren sehr gute Ergebnisse erwarten können bei der Analyse natürlicher und anderer Benzine, die nicht wesentlich von der gewöhnlichen Art abweichen; insbesondere auch deshalb, weil hierbei mehr mit Kohlenwasserstoffgemischen gearbeitet wird, so daß billigerweise eine Kompensation möglicher Abweichungen zu erwarten ist. +

Durchweg wird die Genauigkeit der Ergebnisse z.B. bestimmt mindestens + 5 % betragen. Man wird höchstens eine größere Unsicherheit erwarten können von der Tatsache, daß angenommen wird, daß keine dicyclischen Verbindungen vorhanden sind. Bei Anwesenheit dieser Verbindungen würden die auf oben beschriebene Art und Weise erzielten Werte

*) Gute Ergebnisse scheinen ebenfalls hydrierte Polymergemische zu liefern.

höher ausfallen als der wirkliche Naphthengehalt. Dicyclische Sechseringnaphthene haben in der Tat alle ein Siedeende oberhalb 180°C . Dicyclische Fünferingnaphthene passen jedoch sehr gut in den oben bei der Benzinanalyse betrachteten Siedebereich $50 - 190^{\circ}\text{C}$ und insbesondere in den Bereich oberhalb 150°C . Auch dicyclische Kohlenwasserstoffe der Terpenart können in diesem Bereich auftreten. Hierdurch ist es praktisch besser, die Benzinanalyse auf eine Siedegrenze zwischen $50 - 150^{\circ}\text{C}$ festzusetzen (daher ungefähr übereinstimmend mit dem Bereich der Siedepunkte für Flugbenzin).

Würde die Anwesenheit dicyclischer Verbindungen den Naphthengehalt zu hoch ausfallen lassen, dann könnten die anwesenden monocyclischen Cyclopropan- und allenfalls auch Cyclobutanderivate die Analysenergebnisse zu niedrig ausfallen lassen. Aus denselben Gründen wie bei der Analyse hochmolekularer Produkte ist jedoch wenig Aussicht darauf vorhanden, daß diese in erheblichen Mengen in den Benzinen

vorhanden sein sollten.

Zum Schluß wollen wir noch auf die weit verbreitete Verwendung hinweisen, deren sich das beschriebene Analysenverfahren für Benzine im allgemeinen erfreut. Im besonderen wird die Analyse auch mit Erfolg verwandt bei der Dehydrierungs- und Cyclisierungsuntersuchung.

Als besondere Kontrolle auf die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung des Paraffin- und Naphthengehaltes in Benzin, die außer diesen Verbindungen auch alifatische und cyclische Olefine und Diolefine enthalten, sei erwähnt, daß von Eichwald und van Hoog ein Werk herausgegeben wurde; sie fanden für einige selbst zusammengestellte Benzine, daß die Analysenergebnisse für Paraffin- und Naphthengehalt innerhalb von 0 - 4 % übereinstimmen mit den tatsächlichen Gehalten dieser Verbindungen.