

Kritische Nachprüfung des Ringanalyseverfahrens für Schmierölkohlenwasserstoffe

Von Gg. R. Schultze und J.-C. Nicolas

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Vortrag, gehalten auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung in Wien, am 13. Dezember 1940

Die Kenntnis der prozentualen Zusammensetzung eines Öls und ein Einblick in die chemische Konstitution der Einzelkomponenten wäre bei Kraftstoffen und Schmierölen von größter Bedeutung. Denn die praktische Güte und technische Eignung eines Benzins, Dieselkraftstoffs oder Schmieröls sind konstitutionsgebunden¹⁾. Leider aber ist die Konstitutionsermittlung bei Ölkohlenwasserstoffen außerordentlich erschwert²⁾; denn einmal handelt es sich — besonders bei höheren Kohlenwasserstoffen — um sehr kompliziert zusammengesetzte Stoffe, deren Bau an sich schwer zu erkennen ist; zum anderen sind bereits die niedrigeren Komponenten (und erst recht die höheren) so nahe miteinander verwandt, daß spezifische Reaktionen hier kaum existieren; und drittens wird die Analyse angesichts der exponentiell anwachsenden Zahl von isomeren Vertretern³⁾ eine nahezu hoffungslose Angelegenheit. Es ist daher kaum verwunderlich, daß nicht einmal die Gruppenanalyse von Ölen einwandfrei durchgeführt werden kann; möglicherweise existieren neben den bekannten drei charakteristischen Stoffklassen der Paraffine, Cycloparaffine und Aromaten noch weitere Gruppen im Öl, deren grundsätzliche chemische Konstitution bisher völlig unbekannt geblieben ist⁴⁾.

Als wichtigstes Reagens zur Entfernung und Bestimmung von Olefinen und Aromaten hat die aus der Raffinations-technik in die methodische Analyse übernommene Schwefelsäure jahrzehntelang Verwendung gefunden; sie wird auch heute noch in allen Öllaboratorien zur Analyse verwandt, obwohl man sich über ihre Mängel allgemein im klaren ist. Durch Wahl bestimmter Temperaturen, durch Änderung der Säurekonzentration, Zusatz von Stoffen wie Phosphor-pentoxid, Borsäure oder Silbersulfat hat man versucht, die Reaktionen mit Schwefelsäure auf bestimmte Kohlenwasserstoffklassen zu beschränken. Aber erst langsam setzt sich die Erkenntnis durch, daß gewisse Überschneidungen in der Reaktionsfähigkeit eine einwandfreie Gruppenanalyse mit Schwefelsäure ausschließen. Da die Bestimmung auf Grund der Volumenänderung nach der Sulfurierung vorgenommen wird, spielt auch die partielle Löslichkeit der Sulfosäuren, die man in der Ölschicht mit verdünntem Alkohol nachweisen kann, eine Rolle; die hierdurch mögliche Verfälschung der Analyse ist wenig oder gar nicht berücksichtigt worden⁵⁾.

Auch die Möglichkeit induzierter Reaktion zwischen an und für sich reaktionsträgen Einzelkohlenwasserstoffen, z. B. Paraffinen, kann gegen die Schwefelsäure ins Feld geführt werden. Man hat der analytischen Bedeutung dieser Reaktionen bisher kaum eine Beachtung geschenkt, obwohl die Schwefelsäure heute ein technisch wichtiger Katalysator zur Gewinnung von Alkylierungsprodukten ist. Schwefelsäure als spezifisches Reagens scheidet also weitgehend aus. Neben ihr sind zahlreiche andere Reagenzien in Vorschlag gebracht worden, z. B. Quecksilberacetat für Olefine⁶⁾, Schwefelchlorid, S_2Cl_2 , für ungesättigte Kohlenwasserstoffe⁷⁾, Antimonpentachlorid für tertiäre Wasserstoffatome⁸⁾, Pikrinsäure⁹⁾ für aromatische Kohlenwasserstoffe. Aber keine der in dieser Richtung entwickelten Methoden kann als exakt angesehen werden.

Trotz dieser ablehnenden Haltung wird zugestanden, daß die Suche nach spezifisch-chemischen Reagenzien viel zu wenig betrieben worden ist und daß deren Verwendung eine nicht zu unterschätzende Bedeutung selbst bei dem heutigen mangelhaften Entwicklungsstande hat.

Gegenüber allen chemischen Analysenmethoden haben nun physikalisch-chemische Verfahren eine Reihe beachtlicher Vorzüge; häufig ist das Arbeiten mit sehr kleinen Stoffmengen möglich; physikalische Kennzahlen lassen sich oft schneller messen als chemische; durch eine physikalische Messung wird im Gegensatz zu einer chemischen Analyse die Stoffe-Natur des Analysematerials meist nicht verändert.

Ansätze zur Ausbildung exakter, physikalisch-chemischer Verfahren sind in reicher Zahl vorhanden. U. v. Weber¹⁰⁾ hat versucht, auf Grund einer Siedeanalyse und auf Grund physikalisch-chemischer Überlegungen zu einer neuartigen Bestimmung der Verzweigungszahlen bei Kohlenwasserstoffen zu kommen. Besondere Erwartungen dürfen an die Ausarbeitung optischer Methoden geknüpft werden. So untersucht F. Jostes¹¹⁾ das Adsorptionsspektrum von Kohlenwasserstoffen im Ultraviolett und F. W. Rose jun.¹²⁾ im Infrarot. J. Goubeau hat in einer Reihe von Arbeiten¹³⁾ gezeigt, daß das Ramanspektrum die Entwicklung einer hervorragenden Analysenmethode für Kohlenwasserstoffe verspricht. Immerhin stehen die genannten Methoden noch völlig im Stadium der Entwicklung, so daß bisher allenfalls Teilergebnisse zu erwarten sind. Lediglich die sog. Ring-

1) Vgl. z. B. L. A. Mikeska, *Ind. Engng. Chem.* **28**, 970 [1936]. J. Müller u. Pilat, *Brennstoff-Chem.* **17**, 461 [1936]. B. J. Mair u. C. B. Willingham, *Bur. Standards J. Res.* **17**, 923 [1936]. B. J. Mair u. S. T. Schickanz, *Ind. Engng. Chem.* **28**, 1446 [1936]. Milwaukee Tagung, Amer. Chem. Soc., Petrol. Div. Sept. 1938, S. 341/83.

2) R. T. Leslie u. J. D. White, *Bur. Standards J. Res.* **15**, 211 [1934]. E. D. Rossini, *Oil Gas J.* **33**, Nr. 52, 61, 73 [1936]. E. D. Rossini, *Oil Gas J.* **34**, Nr. 6, 41, 55 [1936]. E. Waldmann: „Erdölbestandteile“, Österr. Petr. Inst. Nr. 9 [1937]. Wien. Vgl. auch die Arbeiten von Briau u. Mitarb., *Bur. of Stand., Washington D. C.*

3) Vgl. H. R. Henze, Ch. M. Blair u. Mitarb., *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 3077/85 [1931] — 55: 252/53 u. 680/86 [1933].

4) Vgl. Gurwitsch: *Wiss. Grundlagen der Erdölverarbeitung*, 2. Aufl., S. 21 u. 25- und S. Landa u. V. Machacek, *Tschsch. Comm.* **5**, 1 [1933].

5) Namestkin u. Robinson, *Z. angew. Chem. [russ.]* **12**, 1378/86 [1939]. Vgl. ferner Literatur bei F. Jostes: *Öl u. Kohle* **14**, 1013 [1938].

6) Danaila u. Mitarb., *Verh. d. Ver. f. Gewerbefl.* 1887, 637.

7) Faragher u. Mitarb., *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **2**, 18 [1930].

8) Schaarshmidt u. Marder, *Angew. Chem.* **46**, 151 [1933].

9) Holde: „Kohlenwasserstoffe“, 7. Aufl., 523, 526 [1933].

10) U. v. Weber, *Angew. Chem.* **52**, 607/10 [1939].

11) F. Jostes, *Öl u. Kohle* **14**, 1012 [1938]. Vgl. E. Vellinger u. B. Thomas, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **209**, 882—884 [1939]. *Brennstoff-Chem.* **22**, 36 [1941].

12) F. W. Rose, *Bur. Standards J. Res.* **20**, 125 [1938].

13) *Angew. Chem.* **53**, 531 [1940], vgl. auch *Chem. Ztbl.* 1939 I, 3150; *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **47**, 150 [1941].

analyse¹⁴⁾ von Waterman scheint völlig durchentwickelt zu sein und dementsprechend zuverlässige Aufschlüsse über den Paraffin-, Naphthen- und Aromatengehalt eines Öles zuzulassen. Bei der grundsätzlichen Bedeutung, die jedem Verfahren zugemessen werden muß, das allgemein anwendbar erscheint, ist eine kritische Nachprüfung der Methode gerechtfertigt.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, durch Untersuchung von Schmierölen verschiedener Herkunft zu ermitteln,

1. ob die Ringanalyse in sich geschlossene Ergebnisse zeitigt;
2. ob die experimentell bestimmten Größen zu objektiv richtigen Angaben über die Ölzusammensetzung führen;
3. ob das von den holländischen Autoren angegebene Näherungsverfahren in jedem Falle anwendbar ist.

stoffanteil. Es ist also weder in seinem chemischen Verhalten (d. h. etwa gegenüber Schwefelsäure) noch in seinen physikalischen Eigenschaften einer bestimmten Kohlenwasserstoffklasse ohne weiteres zuzuordnen.

Zum Verständnis der Analyse wollen wir nun im Öl eine Vielzahl aromatischer, naphthenischer und paraffinischer Bestandteile annehmen.

Durch schonendste Hydrierung kann man aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffreste in Naphthene überführen. Der verbrauchte Wasserstoff oder die durch die Hydrierung hervorgerufene Anilinpunkterhöhung liefern ein Maß für den Aromatengehalt.

Bei einer bestimmten Annahme über die Größe des Ringes ist die Ringanalyse an dem hydrierten Öl sehr einfach, wenn man das Molekulargewicht und die Elementaranalyse kennt. Das Molekulargewicht¹⁵⁾ liefert die durchschnittliche Größe der Ölmoleküle und die Bestimmung von Kohlenstoff

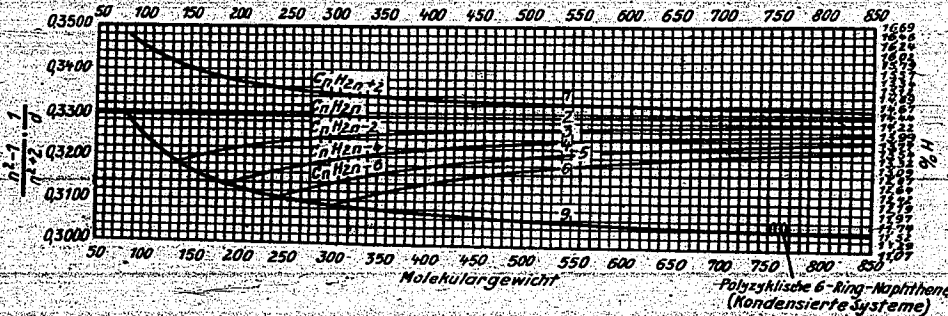


Abb. 2: (stark verkleinert) Abhängigkeit der spez. Refraktion vom Molekulargewicht (nach Waterman)

Das Ringanalyseverfahren

Mit Ausnahme einer kurzen Veröffentlichung von Pilat¹⁶⁾ ist bisher keine Darstellung des Ringanalyseverfahrens in deutscher Sprache erfolgt. Es sei daher eine kurze Beschreibung der Methode gebracht, um eine Einsichtnahme in die umfangreichen englischen Originalarbeiten zu ersparen. Die „Ringanalyse“ bezweckt die Bestimmung des Gehalts an Ringkohlenwasserstoffen, d. h. an Naphthenen und Aromaten neben Paraffinen. Die drei Stoffgruppen lassen sich prozentual ermitteln mit Hilfe von vier leicht zu bestimmenden Kennzahlen: Dichte, Lichtbrechung, Molekulargewicht und Anilinpunkt. Dabei ist eine Trennung der Kohlenwasserstoffe in die drei genannten Gruppen weder nötig noch möglich. Nötig ist sie nicht, weil nur der Verbindungstypus über die Qualität eines Schmieröls entscheidet. Möglich ist eine Trennung nicht, weil in ein und derselben Verbindung u. U. alle drei Verbindungstypen gleichzeitig vorliegen.

Die Unmöglichkeit einer Trennung sei an einem Beispiel erläutert, ohne Rücksicht darauf, ob diesem Stoff Schmierölcharakter zukommt oder nicht.

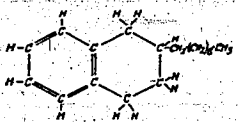


Abb. 1: Oktyltetrahydronaphthalin

Das Oktyltetrahydronaphthalin besteht gewichtsmäßig zu 31,1% aus einem aromatischen, zu 22,6% aus einem naphthenischen und zu 46,3% aus einem paraffinischen Kohlenwasser-

und Wasserstoff die durchschnittliche Verteilung dieser Elemente auf Ringe und Ketten.

Wenn man von Elementaranalyse spricht, so denkt man zunächst an die Verbrennung der organischen Substanz. Aber auch ohne Verbrennung ist eine Elementaranalyse möglich mit Hilfe der Lorenz-Lorentz-Gleichung für die spezifische Refraktion

$$R_D = \frac{1}{d} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$$

Da wir ein hydriertes Öl vor uns haben, so treten irgendwelche Exaltationen für Doppelbindungen nicht auf, und es besteht infolge der Additivität der Atomrefractionen¹⁷⁾ eine lineare Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion. Diese Beziehung ist in Abb. 2 durch die Ordinaten rechts und links direkt gegeben. Dabei können wir die spezifische Refraktion bei Kenntnis der Dichte und des Brechungsindex unmittelbar errechnen.

In welcher Weise die beiden eben genannten Kenngrößen (spezifische Refraktion und Elementarzusammensetzung; Ordinaten) vom Molekulargewicht (Abszisse) abhängen, zeigen die Kurven der Abb. 2.

¹⁴⁾ J. C. A. J. J. Waterman u. H. A. van Westen, J. Instn. Petrol. Technologists 18, 735 [1932] und 21, 681-701 [1935]. - Vgl. weiter Waterman u. Mitarb., Chem. Weekbl. 37, 454 [1940] Chim. et Ind. 44, 91 [1940] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 1040 [1939]; J. Inst. Petrol. Technologists 22, 333 [1936]; Congr. Chim. Ind., Paris 17, 1, 59c/64c [1937]; Chem. Ztrbl. 1938 II, 1892; J. Inst. Petrol. Technologists 24, 16 [1938], 25, 32, 89, 801 [1939]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 139 [1935]; 54, 725 [1935]; Trans. Faraday Soc. 32, 251 [1935].

¹⁵⁾ Beilage zu „Petroleum“ 10, Nr. 2, 2-4 [1937].
¹⁶⁾ H. T. Rall u. H. M. Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edic. 3, 824, 436 [1936].
¹⁷⁾ Vgl. aber auch H. V. Große, Refiner natur. Gasoline Manufactur 18, 149 [1939].

Für die Aufstellung dieses Diagramms war es entscheidend, daß die spezifische Refraktion aus dem Quotienten Σ Atomrefraktionen/Molekulargewicht berechnet werden kann. So z. B. erhält man für Dekalin $C_{10}H_{18}$ mit dem Molekulargewicht 138:

$$10 \times C = 10 \times 2,418 = 24,18$$

$$18 \times H = 18 \times 1,1 = 19,8$$

Atomrefractionen: = 43,98

$$43,98 : 138 = 0,3187.$$

Man kann also die Kurven der Abb. 2 einmal rein rechnerisch festlegen, zum anderen natürlich auch experimentell ermitteln. Wenn man alle mono-, di-, tricyclischen Verbindungen miteinander durch Kurven verbindet, so erhält man die Kurvenzüge 2, 3, 4 usw., ohne Rücksicht auf die Struktur der Verbindungen. Die fehlenden Kurven 7 und 8 entsprechen den Cyclohexyl- und Cyclopentylverbindungen. Alle isomeren Kohlenwasserstoffe fallen natürlich in einen

Bei der Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe²⁰⁾ muß nämlich der A.P. ansteigen und die spezifische Refraktion fallen und diese Tatsache liefert ein Maß für den Gehalt an ursprünglich vorhandenen Aromaten:

Rein empirisch wurde von den holländischen Autoren festgestellt, daß bei dieser Hydrierung 1^o A.P.-Erhöhung je 0,85 Gew.-% an aromatischen Ringen entspricht, so daß z. B. für 10^o A.P.-Erhöhung 8,5 Gew.-% Aromate von dem nach der Hydrierung gefundenen Naphthengehalt abziehen wären. Aber auch diese Vereinfachung der Aromatbestimmung genügt noch nicht, denn sie erfordert in jedem Falle noch eine Hochdruckhydrierung. Man kann aber die Hochdruckhydrierung vermeiden, weil sich aus den physikalischen Kennzahlen des unhydrierten Öles die Eigenschaften des hydrierten ableiten lassen.

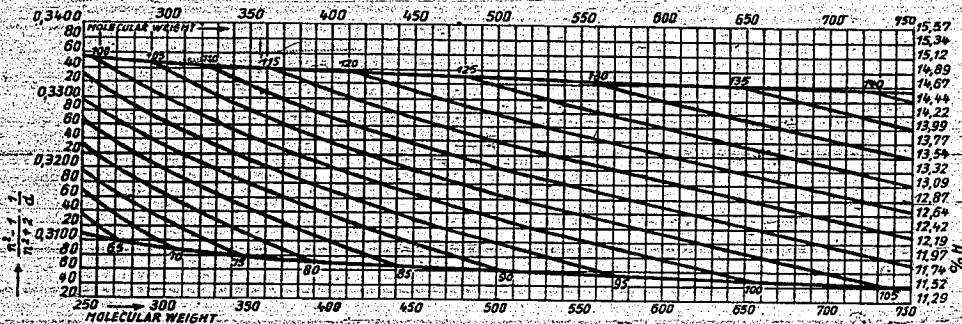


Abb. 3: (stark verkleinert). Abhängigkeit des Anilinpunktes von der spez. Refraktion und dem Molekulargewicht (nach Waterman)

Punkt zusammen. Der für Dekalin gefundene Punkt (Schnittpunkt von Kurve 2 und 6) gilt demnach auch für folgende Verbindungen:



Die Kurven 1 und 9 gelten für paraffinische einerseits und naphthenische, polycyclische 6-Ring-Kohlenwasserstoffe andererseits.

Nimmt man nun an, daß in dem hydrierten Öl neben paraffinischen Kohlenwasserstoffen ausschließlich 6-Ring-Naphthenen¹⁾ vorhanden sind, so kann man bei gegebenem Molekulargewicht für alle diejenigen Öle linear zwischen den Kurven 1 und 9 interpolieren, deren spezifische Refraktion zwischen den beiden Grenzkurven liegt. Das aber setzt die Gültigkeit der Mischungsregel voraus.

Die Analyse kommt also darauf hinaus, daß man ein Paraffin-Naphthengemisch analysiert. Den Aromatengehalt erfaßt man durch quantitative Hydrierung unter schonendsten Bedingungen, in der zunächst unbewiesenen, aber heute allgemein vertretenen Annahme, daß eine Hydrierung ohne Spaltung durchführbar sei¹⁹⁾.

Das Näherungsverfahren

Den durch die Hydrierung aufgenommenen Wasserstoff quantitativ zu bestimmen, ist aber sehr schwierig. Man kann diese Bestimmung umgehen, wenn man zusätzlich den Anilinpunkt (A.P.) vor und nach der Hydrierung mißt.

Diese Vorhersage geschieht ebenfalls mit Hilfe des A.P., der in einem neuen Diagramm, Abb. 3, auf Grund zahlreicher experimenteller Einzelmessungen zwischen die Grenzkurven der Abb. 2 eingetragen worden ist, selbstverständlich für aromatenfreie Öle.

Bestimmt man jetzt das Molekulargewicht und die spezifische Refraktion, so kann man den zu dem gegebenen Molekulargewicht gehörigen A.P. für ein gesättigtes Öl ablesen: Dieser A.P., den das Öl haben sollte (Soll-A.P.), wird wegen des Aromatengehalts nicht erreicht. Die Differenz zwischen ihm und dem wirklich gemessenen A.P., multipliziert mit dem rein empirischen Faktor 0,80, gibt die A.P.-Erhöhung, die bei tatsächlich durchgeführter Hydrierung eintreten würde. Damit kann man den A.P. des hydrierten Öles („Hydr. A. P.“) berechnen und hat auf diese Weise wieder alle Daten, die zur Berechnung des Aromatengehaltes erforderlich sind.

Durchrechnung eines Beispiels

Watersman gibt folgendes Beispiel²¹⁾, das von uns im einzelnen durchgerechnet werden soll, um das Verständnis der Methode zu erleichtern. Folgende Daten sind experimentell bestimmt worden:

19) Darin liegt eine gewisse Willkür, die aber nur hinsichtlich der möglicherweise in größerer Konzentration auftretenden 5-Ring-Naphthene eine gewisse Bedeutung hat. Vgl. besonders die Arbeiten von Zelinski, S. 627 dieser Arbeit, aber auch H. V. Große, Fußnote 17.

¹⁹⁾ Vgl. hierzu S. 624 ff. dieser Arbeit.

²⁰⁾ Vgl. zur Frage der Anilinpunkte: Evans, J. *Instn. Petrol. Technologists* **28**, 220 [1937]. Ferner: *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **9**, 202 [1937]. Sachanen u. Wirabianz, *Erdöl u. Teer* **9**, 172 [1933].

²¹⁾ J. Instrn. Petrol. Technologists **21** 672 [1935].

Zahlentafel 1. Ein Beispiel für die Methode zugrunde liegende Berechnungsweise

Öl	M.G.	d_4^{20}	r_D^{20}	r_D^{30}	A.P. gef.
Vor der Hydrierung	349	0,9690	1,5420	0,3248	52,6
Nach der Hydrierung	352	0,9235	1,4989	0,3179	90,3

A. Berechnung der Zusammensetzung unter Zugrundelegung der Daten der Hydrierung.

1. Berechnung des Naphthengehaltes für das völlig hydrierte Öl:

a) Für das Molekulargewicht M.G. = 352 ergibt sich aus Abb. 2 der Wert $r_D^{20} = 0,3337$ für reine Paraffine und der Wert $r_D^{30} = 0,3078$ für reine 6-Ring-Naphthene.

b) Durch Interpolation zwischen beiden Werten ergibt sich für den gefundenen Wert der spez. Refraktion (0,3179) ein Naphthengehalt von

$$\frac{0,3337 - 0,3179}{0,3337 - 0,3077} \cdot 100 = 61\% \text{ Naphthen.}$$

2. Berechnung des Aromatengehalts für das Öl vor der Hydrierung:

a) Die Differenz der Anilinpunkte des hydrierten und unhydrierten Öls beträgt: „Hydr. A.P.“ — „A.P. gef.“ = 90,4 — 52,6 = 37,8.

b) Durch Multiplikation mit dem empirischen Faktor 0,85 wird der Aromatengehalt gefunden:

$$37,8 \cdot 0,85 = 32\% \text{ Aromate.}$$

3. Berechnung des Naphthen- und Paraffingehalts für das nicht hydrierte Öl:

a) Vor der Hydrierung waren also vorhanden: 61 — 32 = 29% Naphthene.

b) Der Paraffingehalt ergibt sich als Restbetrag von 100: 100 — (32 + 29) = 39% Paraffine.

B. Berechnung der Zusammensetzung unter Zugrundelegung des Nährungsverfahrens.

1. Berechnung von „Hydr. A.P.“ (vgl. S. 619 im Text):

a) Ein Öl des Molekulargewichts M.G. = 349 und der spez. Refraktion $r_D^{20} = 0,3248$ sollte nach Abb. 2 einen Anilinpunkt von 100,5 haben. „Soll A.P.“ = 100,5.

b) Die Differenz zwischen „Soll A.P.“ = 100,5 und dem gefundenen „A.P.“ = 52,6 beträgt 47,9; „Diff.“ = 47,9.

c) „A.P. gef.“ + („Diff.“ $\times 0,80$) = „Hydr. A.P.“ Also 52,6 + (47,9 $\times 0,80$) = 90,9 im Vergleich mit dem durch Hydrierung gefundenen „Hydr. A.P.“ = 90,4.

2. Berechnung des Naphthengehalts des „auf dem Papier“ hydrierten Öls und Berechnung des aus Aromaten entstandenen Naphthens:

a) Aus Abb. 2 wird für M.G. = 349 und für „Hydr. A.P.“ = 90,9 eine spez. Refraktion $r_D^{20} = 0,3180$ entnommen.

b) Durch Interpolation zwischen dem bei M.G. = 349 für reine Paraffine abgelesenen Wert $r_D^{20} = 0,3338$ und dem für reine 6-Ring-Naphthene geltenden Wert $r_D^{20} = 0,3078$ findet man:

$$\frac{0,3338 - 0,3180}{0,3338 - 0,3078} \cdot 100 = 61\% \text{ Naphthen.}$$

c) Wie oben unter A 2b) findet man die Aromaten durch Multiplikation von („Hydr. A.P.“ — „A.P. gef.“) mit 0,85. Dabei ist zu beachten, daß nach B 1c) „Hydr. A.P.“ — „A.P. gef.“ = „Diff.“ $\times 0,80$ ist. Demnach: „Diff.“ $\times 0,85 \times 0,80$ = „Diff.“ $\times 0,67$ = gesuchte % Zahl Aromaten. Also 47,9 $\times 0,67$ = 32% Aromaten.

d) Vor der Hydrierung waren also vorhanden (vgl. A 3a): 61 — 32 = 29% Naphthene.

e) Der Paraffingehalt ergibt sich als Restbetrag von 100 (vgl. A 3b):

$$100 - (32 + 29) = 39\% \text{ Paraffine.}$$

Die Gewinnung der Meßdaten

Wie schon gesagt, ist für die Ringanalyse die Bestimmung von vier Daten eines Öles erforderlich.

Der Brechungsindex konnte mit dem Abbé-Refraktometer (Zeiss), dessen Prismen durch thermostatisiertes Wasser auf 20° gehalten wurden, auf 1 Einheit der vierten Dezimale genau gemessen werden. Die Eichung des Instruments wurde häufiger nachgeprüft.

Die Dichtebestimmung der Öle erfolgte mit Hilfe eines mit Wasser bei 20° geeichten Pyknometers, dessen Thermometer eingeschiffen und besonders geeicht war. Diese Messungen erfordern größte Sauberkeit, da die geringsten schwer zu entfernenden Öhläuten an der Außenwand des Gefäßes recht erhebliche Fehler verursachen können. Die Schwankungen der Werte betragen bei viermaligem Messen 0,0002 g. Die Bestimmung des A.P. verlangt größte Reinheit und Wasserfreiheit des Anilins²²⁾.

Das von uns verwendete Anilin wurde mindestens 12 h mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, dekantiert und unter Verwerfen eines Vorlaufs bei 181,5° (unkorrigiert, aber konstant) destilliert. Es war völlig farblos und hatte einen Schmelzpunkt von 5,9°. Anilin, das länger als einen Arbeitstag gestanden hatte, wurde redestilliert. Gemessen wurde der Anilinpunkt („A.P. gef.“) an einem Gemisch gleicher Teile Öl und Anilin (also nicht der „maximale A.P.“), als Entmischungstemperatur der beiden Komponenten, mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer. Die Anilinpunktmessungen waren innerhalb von 1/10° reproduzierbar. Durch das Eindringen von Luftfeuchtigkeit stiegen die Anilinpunkte bei mehrfacher Wiederholung ein und derselben Messung leicht an.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Öle bereite die meisten Schwierigkeiten unter den übrigen, einfach zu bestimmenden Meßgrößen. Benutzt man ein Lösungsmittel mit großer Molekulardpression, so verschwindet der „Haltepunkt“ in der Abkühlungskurve, da wegen der reziproken Abhängigkeit von molekularer Gefrierpunktniedrigung und Schmelzwärme nur ein kleiner thermischer Effekt am Schmelzpunkt erwartet werden kann. Verwendet man andererseits ein Lösungsmittel, das bei relativ großer Schmelzwärme einen guten „Haltepunkt“ zeigt, so ist die Molekulardpression so klein, daß die Temperaturablesung fehlerbehaftet ist. Als Lösungsmittel wurden Benzol, Naphthalin und Campher²³⁾ benutzt.

Die Bestimmungen mit resublimierten Campher²³⁾ waren ganz unbrauchbar. Trotz aller Versuche, ein homogenes Gemisch zu erhalten, traten immer wieder leichte Entmischungen ein. Auch intensives Schütteln (der in einem Röhrchen eingeschmolzenen Probe) gestattete nicht die Gewinnung einer einwandfreien Durchschnittsprobe für die eigentliche Molekulargewichtsbestimmung im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen. Die Werte streuten so, daß bei Mittelung aller Einzelmessungen nie dieselben Werte wie mit Benzol und Naphthalin erreicht wurden. Die Werte aus der Benzol- und Naphthalinbestimmung stimmten gut überein, und da die Benzolbestimmung leichter durchzuführen war, wurde später nur noch diese angewandt. Die später angegebenen Molekulargewichte wurden stets durch Mittelung einer Reihe von Einzelmessungen (mit wechselnden Einwaagen) erhalten. Leider traten aber auch beim Benzol mitunter Streuungen auf, die sich dann als sehr störend erwiesen, ohne daß eine Ursache angegeben werden konnte. Die Schwierigkeiten der Molekulargewichtsbestimmung von Ölen sind auch sonst bekannt²⁴⁾. Da die Streuungen sich nicht durch Berücksichtigung der Konzentration beseitigen ließen, wurde durch systematische Versuche in dieser Richtung festgestellt. Eine Extrapolation auf die Konzentration Null führte also meist nicht zu besseren Ergebnissen.

Fast sämtliche Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden mit drei ihrer Herkunft nach verschiedenen Ölen durchgeführt: Öl I war ein Texasaffinat, Öl II ein raffiniertes, rein synthetisches Öl, Öl III ein Raffinat pennsylvanischer Herkunft. Die Öle befanden sich in verschlossenen gehaltenen Vorratsgefäßen bei Zimmertemperatur. Von den Ölen wurden je drei Proben entnommen, und zwar von der

²²⁾ Ormandy u. Graven, J. Instn. Petrol. Technologists 12, 89 [1926].

²³⁾ Vgl. H. Böhm u. E. Schneider, Angew. Chem. 52, 58 [1939].

²⁴⁾ H. T. Rall u. H. M. Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 324, 436 [1936]. Vgl. auch R. Linke, Angew. Chem. 54, 260 [1941].

Oberfläche, aus der Mittelschicht und vom Boden der Gefäße; diese drei Proben unterschieden sich bei jedem Öl nicht wesentlich voneinander, so daß die Wiedergabe jeweils einer Meßreihe genügt. Wohl aber änderten sich die Molekulargewichte eindeutig im Laufe der Zeit wie aus Zahlentafel 2 ersichtlich ist, und zwar in einem für Raffinate überraschenden Ausmaß.

Zahlentafel 2: Änderung des mittleren Molekulargewichts mit der Zeit⁽²⁾

Öl	1937	1938	1939	1940	Zunahme %
I	402,0	419,0	—	429,1	6
II	468,0	532,0	—	555,5	18
III	456,0	—	503,0	509,8	11

Wie das Molekulargewicht, so änderten sich auch die anderen Werte. Das zeigen Zahlentafel 3 und 4. Es ist beachtlich, daß das synthetische Öl und nächst ihm das pennsylvanische Öl größere prozentuale Änderungen aufwiesen als das Texasöl.

Zahlentafel 3: Änderung der Öle im Verlauf von vier Jahren

Öl	Jahr	n_D^{20}	d_4^{20}	V.A.P. gef. ⁽¹⁾	M.G.
I	1937	1,4976	0,8390	98,4	402,0
	1940	1,4974	0,9002	98,0	429,1
II	1937	1,4774	0,8562	118,4	468,0
	1940	1,4775	0,8582	118,0	555,5
III	1937	1,4931	0,8841	114,2	456,0
	1940	1,4928	0,8845	113,3	509,8

In Zahlentafel 3 sind die für die Ringanalyse benötigten Werte der drei Ausgangsöle zusammengestellt, und zwar aus den Jahren 1937 und 1940. Die Zahlentafel 4 bringt die zur Ringanalyse benötigten Werte, wie sie aus Abb. 2 entnommen wurden. Zahlentafel 5 zeigt schließlich die Zusammensetzung der Öle nach der Näherungsmethode (d. h. ohne Hydrierung).

Bei dem Texasöl I überrascht ein Gehalt an Aromaten nicht, wohl aber bei dem synthetischen Öl II und bei dem pennsylvanischen Öl III. Das Ergebnis ist in dieser Hinsicht sicher zutreffend.

Sehr viel zweifelhafter erscheint die gefundene Cyclisierung und Aromatisierung. Sie dürfte zum Teil vorgetäuscht sein durch die in vier Jahren eingetretene Bildung asphaltähnlicher, zunächst völlig öllösllicher Stoffe, die erfahrungsgemäß schon innerhalb weniger Wochen am Nachdunkeln erkannt werden können. Falls diese Annahme zutrifft,

Zahlentafel 4: Zusammenstellung der für die Ringanalyse erforderlichen Daten⁽²⁾

Öl	I		II		III	
Jahr	1937	1940	1937	1940	1937	1940
n_D^{20}	0,8257	0,3263	0,3302	0,3295	0,3288	0,3284
Soll-A.P.	108,7	110,8	120,9	126,2	118,4	121,8
A.P. gef.	98,4	98,0	118,4	118,0	114,2	113,3
Diff.	10,3	12,8	2,5	8,2	4,2	8,5
Hydr.-A.P.	106,6	108,2	120,4	124,6	117,6	120,1
n_D^{20}	0,3331	0,3331	0,3329	0,3322	0,3327	0,3326
d_4^{20}	0,3064	0,3065	0,3060	0,3055	0,3059	0,3058
d_4^{20}	0,3244	0,3234	0,3238	0,3281	0,3284	0,3271
% Naphth. nach voll. Hydrierung	32,6	36,5	11,5	15,4	16,0	20,52

spricht ein dadurch verursachtes Fehlergebnis nicht gegen die Brauchbarkeit der Ringanalyse, da diese nur auf reine

Kohlenwasserstoffgemische angewandt werden kann. Immerhin bedeutet es eine Einschränkung für die Anwendbarkeit der Methode, daß grundsätzlich durch Vorversuche festgestellt werden muß, ob das untersuchte Öl Asphaltstoffe, Schwefelverbindungen oder andere (durch die Refinement möglicherweise eingeschleppte) Fremdstoffe enthält. Das gleiche gilt hinsichtlich des Gehalts an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, mit deren Gegenwart namentlich bei synthetischen Ölen zu rechnen ist⁽²⁾. Diesen Einschränkungen ist bisher keinesfalls die erforderliche Beachtung geschenkt worden.

Da die weitaus größte Anzahl der durchgeführten Messungen in die Jahre 1939 und 1940 fällt, so wurden bei allen späteren Analysen und Vergleichen die in diesen Jahren gemessenen Daten zugrunde gelegt.

Zahlentafel 5: Zusammensetzung der drei Ausgangsöle

Öl	Jahr	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
I	1937	7,0	25,6	67,4
	1940	8,7	27,8	63,5
II	1937	1,7	9,8	88,5
	1940	5,6	9,8	84,6
III	1937	2,9	13,1	84,0
	1940	5,78	14,74	79,48

Prüfung des Verfahrens durch Entaromatisierung

Den im folgenden durchgeführten Versuchen lag die Absicht zugrunde, ein an sich unbekanntes Öl in bekannter Weise zu verändern und an Hand der Resultate zu prüfen, ob die Ergebnisse der Ringanalyse in sich selbst schlüssig sind. Zunächst wurde die Entaromatisierung der Öle durch Behandlung mit Schwefelsäure angestrebt.

Die Durchführung dieser Versuche bereitete große Schwierigkeiten. Die entaromatisierten Öle zeigten infolge der Gegenwart von gelösten Sulfosäuren sehr stark zur Emulsionsbildung. Als diesem Grunde war die Nachbehandlung weder durch Waschen mit Wasser noch mit Lauge, noch auch mit verdünnter Schwefelsäure möglich. Auch durch Erwärmen waren die bei der Nachbehandlung auftretenden Emulsionen nicht zu brechen. Es wurde schließlich wie folgt gearbeitet: Nachdem das Öl 15 min lang mit der Säure (Oleum + 10% SO_3 Zusatz) geschüttelt worden war, ließen wir das Gemisch mehrere Tage absetzen. Dann wurde die oben aufschwimmende Ölschicht dekantiert und mit etwa ein Drittel des Volumens an festem, entwässertem Barium versetzt, das etwa Linsenkorngroße hatte. Nach häufigem Schütteln wurde dreimal abzentrifugiert. Man kann auf diese Weise, wenn auch unter großen Verlusten — eine kleinere Menge Öl im Laboratorium schwefelsäurefrei⁽³⁾ und trocken erhalten. Die Anwendung von Aktivierern, wie man sie in der Technik benützt, war wegen der Gefahr der Mitentfernung höherer Paraffine und Naphthene nicht ratsam.

Die so entaromatisierten Öle wurden nun nach der Ringanalyse untersucht. Die Zahlentafeln 6 und 7 bringen die gemessenen und aus Abb. 3 entnommenen Werte sowie die Zusammensetzung der entaromatisierten Öle.

⁽²⁾ Die Daten der Jahre 1937 und 1938 wurden in der Abt. Dr. G. R. Schützler von den Herren Dr. R. Maehs, Dr. M. Schützler, Dr. H. Leichter, cand. chem. Hansel oder cand. chem. Kapitza gelegentlich anderer Arbeiten und bei Vorversuchen zu der vorliegenden Mitteilung gewonnen. Allen Herren sei an dieser Stelle für ihre Mitarbeit gedankt.

⁽³⁾ Die benutzten Symbole sind auf S. 620 erklärt.

⁽⁴⁾ Möglicherweise beruhen die später besonders für das synthetische Öl gefundenen Abweichungen wenigstens z. T. auf dem Gehalt an ungesättigten Verbindungen.

⁽⁵⁾ Es wurde nicht geprüft, ob möglicherweise noch gebundener Schwefel im Raffinat vorhanden ist; seine Menge dürfte allerdings gering sein und stört sicher nicht.

003708

Zahlentafel 6: Zusammenstellung der für die Ringanalyse gemessenen und aus Abb. 3 entnommenen Werte

	I.	II.	III.
n_D^{20}	1,4894	1,4769	1,4852
d_4^{20}	0,8879	0,8849	0,8714
A.P. gef.	108,0	130,5	118,0
M.G.	402,0	458,8	447,5
n_D^{25}	0,8263	0,8306	0,8290
Soll-A.P.	108,8	121,4	118,5
Diff.	0,8	0,5	0,5
Hydr.-A.P.	108,6	121,3	118,4
n_D^{30}	0,8331	0,8333	0,8327
n_D^{35}	0,83070	0,8361	0,8361
n_D^{40}	0,8261	0,8306	0,8294
% Naphthalin nach voll. Hydrierung	26,8	8,2	12,4

Es ist bemerkenswert, daß trotz der sehr intensiven Behandlung der Öle mit rauchender Säure eine gewisse Minimalkonzentration an Aromaten erhalten bleibt. Es zeigt dies (ebenso wie später die Extraktion), daß es praktisch nicht leicht möglich ist, die Aromaten restlos²⁹⁾ aus den Schmierölen zu entfernen.

Zahlentafel 7: Zusammensetzung der Öle nach der Entaromatisierung mit Schwefelsäure

Öl	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
I	0,6	26,3	73,2
II	0,4	7,8	51,8
III	0,4	12,0	87,6

Jedenfalls ergibt dieser geringe Prozentsatz an zurückgebliebenen Aromaten, daß es unmöglich ist, eine genaue Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe verschiedener Säurekonzentrationen durchzuführen; denn bei den hier verwandten Konzentrationen werden selbstverständlich schon Naphthene angegriffen, obwohl die Aromate noch nicht völlig entfernt sind. Das ist auch aus den Daten der Zahlentafel 7 im Vergleich mit den Werten der Zahlentafel 5 zu ersehen.

Wenn auch durch die Entaromatisierung mit Schwefelsäure kein eindeutiger Rückschluß auf die Richtigkeit der Ringanalyse erwartet oder erreicht wurde, so lassen jedenfalls die Ergebnisse in der erwarteten Richtung und führten nicht zu Widersprüchen. Durch mehrfache Schwefelsäurebehandlung wäre eine völlige Entaromatisierung zu erreichen gewesen; sie wurde in diesen, mehr orientierenden, Versuchen nicht angestrebt. Trotzdem scheint der Schluß gerechtfertigt, daß die Kurven der Abb. 2 und 3 als Grenzwerte für Öle, die erschöpfend mit Schwefelsäure behandelt wurden, richtig sind.

Das gleiche Ergebnis lieferte ein uns zur Verfügung stehendes Paraffinium liquidum unbekannter technischer Herkunft, dessen Daten in Zahlentafel 8 angegeben sind.

Zahlentafel 8: Analyse eines flüssigen Paraffins unbekannter Herkunft

n_D^{20}	d_4^{20}	A.P. gef.	M.G.	Aromate %	Naphth. %	Paraffine %
1,4832	0,8829	108,8	428	0	35,34	64,66
			433			
			439			

Es zeigte sich, daß der aus dem Molekulargewicht und der spezifischen Refraktion berechnete A.P. mit dem aus Abb. 3 abgelesenen A.P. übereinstimmt, so daß das Paraffinöl als aromatenfrei angesehen werden kann.

Prüfung der Analyse durch Mischung von Ölen

Zur weiteren Prüfung wurden gleiche Volumina zweier Öle gemischt und die Mischung nach der Ringanalyse untersucht. Die in den folgenden Zahlentafeln unter der Rubrik „berechnet“ angeführten Zahlenwerte sind unter der Annahme der Gültigkeit der Mischungsregel gefunden worden. Geringe Unterschiede im spezifischen Gewicht der Öle blieben unberücksichtigt. Es wurden folgende Mischungen hergestellt:

- a) Mischung der drei Ausgangsöle untereinander.
- b) Mischung der Ausgangsöle mit Diphenylmethan im Verhältnis 1:1.
- c) Mischung von Öl II mit Diphenylmethan im Verhältnis 1:2, 1:1, 2:1.
- d) Mischung von Öl I mit einem Öl IIe (Öl IIe hat einen sehr geringen Aromatengehalt. Vgl. Zahlentafel 24).

a) In den Zahlentafeln 9 und 10 finden sich die gemessenen und aus Abb. 3 entnommenen Werte für die Bestimmung der Öle, die sich aus den Mischungen der drei Ausgangsöle ergaben. Die Bestimmung des Gemisches von Öl III mit Öl II zeigt durch Vergleich der aus den früheren Zahlentafeln (besonders Zahlentafel 3) „berechneten“ mit den hier „gefundenen“ Werten, wie störend sich die Schwankungen in der Molekulargewichtbestimmung auf das Gesamtbild auswirken können. Zwar liegen die Daten der Einzelöle nicht weit auseinander, aber das Molekulargewicht des Gemisches kann selbstverständlich nicht tiefer liegen als das der beiden Komponenten. Auch die beachtlichen Abweichungen der A.P. sind (wiederum besonders bei Gemischen mit Öl II als der einen Komponente) von Einfluß auf das Endergebnis. Der Fehler macht sich in Zahlentafel 10 stark bemerkbar.

Zahlentafel 9: Gegenüberstellung der für bekannte Öligemische berechneten und durch Messung gefundenen Daten

	III: II		II: I		I: II	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
n_D^{20}	1,4849	1,4863	1,4951	1,4953	1,4877	1,4876
d_4^{20}	0,8706	0,8701	0,8918	0,8915	0,8778	0,8776
A.P. gef.	116,6	116,3	166,2	166,3	107,8	108,4
M.G.	462,0	462,0	420,0	420,0	495,0	495,0
n_D^{25}	0,8291		0,8272		0,8283	
Soll-A.P.	116,5		112,6		113,2	
Diff.	2,9		6,4		6,3	
Hydr.-A.P.	117,9		111,3		112,9	
n_D^{30}	0,8330		0,8329		0,8339	
n_D^{35}	0,8362		0,8363		0,8362	
n_D^{40}	0,8288		0,8282		0,8270	
% Naphth. nach voll. Hydrierg.	15,7		25,2		22,1	

Zahlentafel 10: Vergleich der für Öligemische „berechneten“ und „gefundenen“ Zusammensetzung

Öl-gemisch	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
III: II			
gef.	2,0	13,7	84,3
ber.	2,3	11,5	86,3
III: I			
gef.	4,4	30,8	74,8
ber.	4,8	19,3	75,7
I: II			
gef.	4,3	17,8	77,9
ber.	4,3	17,7	77,9

Um jedem Einwand zu begegnen, sei hervorgehoben, daß von der Untersuchung derartiger Gemische nicht eigentlich ein neues Kriterium für die Richtigkeit der Ringanalyse erwartet wurde³⁰⁾. Es sollte hierbei vor allem der durch-

²⁹⁾ Vgl. auch F. Joates, *Oil u. Kohle* 14, 1013 [1938].
³⁰⁾ Wohl aber gestatten derartige Versuche eine Beurteilung der Methode hinsichtlich ihrer Schlüssigkeit in sich selbst.

schmittliche Fehler festgestellt werden, dessen Größe aus den Daten der Zahlentafel 10 ersehen werden kann.
b) Setzte man Diphenylmethan (mit 8,3% paraffinischem und 91,7% aromatischem Anteil als Repräsentant gemischt-zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe) den Ölen im Vol.-Verhältnis 1:1 zu, wobei das Gemisch bis zur völligen Auflösung des bei Zimmertemperatur kristallinen Diphenylmethans leicht erwärmt wurde, so zeigte sich, daß die Analysenmethode eindeutig versagt. Zahlentafeln 11 und 12 lassen erkennen, daß die gefundenen Aromatengehalte weit hinter den erwarteten zurückblieben. Man sollte zum mindesten erwarten, daß die Aromatengehalte zwischen den in Zahlentafel 5 gefundenen Werten der reinen Öle und den für Diphenylmethan erwarteten lagen, aber nicht einmal das trat ein.

Zahlentafel 11: Gemische der Öle mit Diphenylmethan im Verhältnis 1:1 (D = Diphenylmethan)

	I + D	II + D	III + D
np ²⁰	1,5351	1,5258	1,5330
d ₄ ²⁰	0,9505	0,9302	0,9426
A.P. gef.	63,9	83,9	84,4
M.G.	233,0	231,7	234,3
rd ₂₀ ²⁰	0,3274	0,3298	0,3292
Soll-A.P.	82,5	85,5	85,1
Diff.	18,6	1,6	0,7
Hydr.-A.P.	78,78	85,18	84,96
rd ₂₀ ²⁰	0,3361	0,3362	0,3360
rd ₂₀ ²⁰	0,3111	0,3112	0,3110
rd ₂₀ ²⁰	0,3253	0,3296	0,3291
% Naphthene nach voll. Hydrierung	43,20	26,40	27,60

Zahlentafel 12: Analyse der Ölgemische mit Diphenylmethan (1:1)

Ölgemisch	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
I + D	12,65	30,55	56,80
II + D	0,99	25,41	73,60
III + D	0,48	27,12	72,40

Man könnte vielleicht einwenden, daß das Diphenylmethan nicht zur Klasse der Schmierkörper zu zählen ist. Wenn das auch zutrifft, so gehört das Diphenylmethan doch zu den reinen Kohlenwasserstoffen, die durch das Verfahren nachweisbar sein sollten.

c) In dieser Versuchsreihe wurden Gemische aus Öl II mit Diphenylmethan im Vol.-Verhältnis 1:2, 1:1, 2:1 untersucht. Es bestand die Möglichkeit, daß irgendwelche systematischen Beziehungen aufgefunden werden konnten. Durch Änderung des Mischungsverhältnisses war es vielleicht möglich, additive Fehler auszuscheiden. Die Ergebnisse der Untersuchungen an diesen Gemischen sind in den Zahlentafeln 13 und 14 zusammengestellt.

Zahlentafel 13: Öl II und Diphenylmethan in verschiedenen Mischungsverhältnissen (Öl: D)

	1:2	1:1	2:1
np ²⁰	1,5429	1,5261	1,5095
d ₄ ²⁰	0,9569	0,9311	0,9067
A.P. gef.	72,9	83,9	93,5
M.G.	215,5	234,5	276,8
rd ₂₀ ²⁰	0,3297	0,3297	0,3296
Soll-A.P.	82,5	85,5	95,5
Diff.	9,6	1,9	2,0
Hydr.-A.P.	80,58	85,4	95,1
rd ₂₀ ²⁰	0,3365	0,3360	0,3349
rd ₂₀ ²⁰	0,3117	0,3112	0,3094
rd ₂₀ ²⁰	0,3291	0,3296	0,3293
% Naphthene nach voll. Hydrierung	29,84	25,81	21,96

Zahlentafel 14: Analyse der Gemische von Öl II mit wechselnden Zugaben von Diphenylmethan

Öl: D	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
1:2	6,52	23,32	70,16
1:1	1,29	24,52	74,19
2:1	1,36	20,60	78,04
Öl II zum Vergleich	5,6	9,8	84,6

Aus den Ergebnissen geht ebenfalls eindeutig hervor, daß der Diphenylmethanzusatz weder qualitativ noch quantitativ durch die Ringanalyse erfaßt wird. Das liegt hier, wie vorher, zum großen Teil an der ganz unerwarteten Herabsetzung des Molekulargewichts durch Diphenylmethanzusatz, vielleicht infolge einer Zerstörung von Molekül-assoziationen²¹⁾. Das heißt aber nichts anderes, als daß die Mischungsregel nicht anwendbar ist. Damit fällt eine wesentliche Voraussetzung für die Ringanalyse, zumindest in dem vorliegenden Einzelfall.

d) Wie später bei der Besprechung der Versuche über die Hochdruckhydrierung berichtet wird, waren wir im Besitz von größeren Mengen eines aus Öl II hervorgegangenen Produktes IIc, das für uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen²²⁾, unter schonendsten Bedingungen an hochaktiven Katalysatoren aufhydriert worden war. Die Jodzähl, die, wie bereits betont, einen nicht unerheblichen Anteil an den Abweichungen haben dürfte, war hierbei von 95,2 auf 3,1 gesunken. Die eingetretene Viscositätsminderung von 9,0 auf 5,5²³⁾ E/50° C war nach Angaben der I. G. Farbenindustrie A.-G. nicht auf die Neubildung niedrig siedender Anteile, sondern auf das normale Absinken der Viscosität als Folge der Hydrierung zurückzuführen. Die Siedeanalyse bestätigte das innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Dieses Öl, das sich in seiner Zusammensetzung weitgehend von dem Öl I unterschied, wurde mit Öl I im Vol.-Verhältnis 1:1 gemischt. Trotz der großen Verschiedenheit der beiden Gemischkomponenten, die aus den Zahlentafeln 5 und 24 ersichtlich ist, ist die Mischungsregel erfüllt. Wie Zahlentafel 15 zeigt, stimmen berechnete und gemessene Werte innerhalb der normalen Fehlergrenzen überein.

Zahlentafel 15: Mischung von Öl I mit dem völlig durchhydrierten Öl IIc

	Gef.	Ber.		Gef.
np ²⁰	1,4837	1,4835	Diff.	5,8
d ₄ ²⁰	0,8739	0,8736	Hydr.-A.P.	114,7
A.P. gef.	110,8	110,1	rd ₂₀ ²⁰	0,3328
M.G.	452,6	473,4	rd ₂₀ ²⁰	0,3062
rd ₂₀ ²⁰	0,3272	0,3273	rd ₂₀ ²⁰	0,3265
Soll-A.P.	115,9		% Naphth. n. voll. Hydr.	23,69

Aus Zahlentafel 15 ergibt sich die Zahlentafel 16.

Zahlentafel 16: Zusammensetzung des Ölgemisch (Öl I + Öl IIc)

	Gefunden %	Berechnet %
Aromate	3,94	4,72
Naphthene	19,75	19,89
Paraffine	76,31	75,38

²¹⁾ Vgl. R. Linke, Fußnote 24.

Prüfung durch Entmischen von Ölen (Extraktion)

Nachdem in den vorhergehenden Versuchen verschiedene Öle miteinander gemischt wurden, sollte nun zur weiteren Prüfung der Analysemethoden das gegenteilige Verfahren angewandt werden. Die Ausgangsöle wurden jetzt extrahiert und dann Extrakt und Raffinat der Ringanalyse unterworfen.

110 cm³ Öl wurden 5 min lang mit der 1¹/₂-fachen Menge wasserfreien Acetons intensiv geschüttelt. Nach Abtrennung der den Extrakt enthaltenden Phase wurde das hinterbleibende Öl erneut mit Aceton in der angegebenen Weise behandelt und dies solange wiederholt, bis sich die Ölschicht um die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens verringert hatte. Um die die Extraktion soweit zu treiben, mußte das Aceton 7-bis 8-mal erneuert werden. Das Raffinat wurde durch langsame Erwärmung im Vakuum (15 mm Hg) auf 70° bis 90° von dem gelösten Aceton befreit und dann den erforderlichen Messungen unterworfen. Auf die gleiche Weise wurden sämtliche vereinigten Extrakte behandelt und dann untersucht.

Alle drei Ausgangsöle wurden extrahiert und die gemessenen und aus Abb. 3 ermittelten Werte in den Zahlentafeln 17 und 18 zusammengestellt.

Zahlentafel 17: Die für den Acetonextrakt E und das Raffinat R gefundenen Analysendaten

	I		II		III	
	R	E	R	E	R	E
nd ³⁰	1,4841	1,4978	1,4761	1,4759	1,4877	1,4971
d ₄ ²⁰	0,8803	0,9166	0,8584	0,8584	0,8791	0,8918
„A.P. gel.“	115,4	89,4	123,6	103,3	128,6	92,7
„M.G.“	472,6	399,4	604,1	423,1	666,2	356,0
nd ³⁰	0,8250	0,8251	0,8286	0,8285	0,8275	0,8281
„Soll.-A.P.“	114,3	107,6	128,8	114,8	131,4	106,3
Diff.	0,9	24,2	5,2	12,5	2,8	13,6
Hydr.-A.P.“	114,1	102,8	127,8	112,9	130,84	103,6
nd ³⁰	0,8328	0,8333	0,8321	0,8323	0,8319	0,8338
nd ³⁰	0,8069	0,8068	0,8051	0,8065	0,8045	0,8075
% Naphth. nach	0,3249	0,3219	0,3279	0,3267	0,3272	0,3263
völl.-Hydrierg.	29,37	43,02	15,56	24,35	17,15	28,52

Zahlentafel 18: Zusammensetzung der Extrakte (E) und Raffinate (R)

	Öl	Aromate		Naphthene		Paraffine	
		%		%		%	
I	R	0,61		28,76		70,63	
	E	16,6		26,52		56,98	
II	R	3,54		12,02		84,44	
	E	8,60		15,85		75,65	
III	R	1,90		15,25		82,85	
	E	9,25		19,27		71,48	

Die Mittelwerte (M) aus den Zahlentafeln 17 und 18 bringt Zahlentafel 19. Die Gegenüberstellung mit den Daten der Originalöle (O) zeigt für das Öl I gute, für Öl III leidliche und für Öl II sehr schlechte Übereinstimmung. Geringe Abweichungen von dem für eine hälftige Extraktion erwarteten Mittelwert lassen sich dadurch erklären, daß das Raffinat seinerseits ebenfalls etwas Aceton aufnimmt. Es kann also erst nach der Entfernung des Acetons im Vakuum festgestellt werden, wie genau eine hälftige Scheidung erreicht wurde. Auch ging während der zahlreichen Operationen ein geringer Prozentsatz der Öle verloren. Aber die großen Unterschiede der für Öl II gefundenen Daten sind hierdurch nicht zu erklären. Die Abweichungen der Brechungsindizes und der A.P. von den erwarteten Mittelwerten sind reell, zumal sich beide Meßdaten mit großer Genauigkeit gewinnen lassen. Der wahrscheinlichste Grund für die Abweichung liegt hier wie auch sonst im Gehalt an ungesättigten Verbindungen und in den Schwankungen der Molekulargewichte.

Zahlentafel 19: Vergleich der aus den Zahlentafeln 17 und 18 errechneten Mittelwerte mit den Daten der Originalöle aus den Zahlentafeln 3 und 5

	O I		O II		O III	
	M		M		M	
nd ³⁰	1,4974	1,4959	1,4775	1,4760	1,4928	1,4924
d ₄ ²⁰	0,9002	0,8984	0,8582	0,8584	0,8845	0,8854
„A.P. gel.“	98,0	98,4	118,0	112,9	113,3	110,6
„M.G.“	429,1	436,0	555,5	543,1	609,8	611,1
% Aromate	8,7	8,6	5,6	6,0	5,78	5,6
% Naphthene	27,8	27,6	9,8	13,4	14,74	17,3
% Paraffine	63,6	63,8	84,6	80,1	79,48	77,2

Die Möglichkeit einer Veränderung der Öle (siehe II, aber auch III) durch die Extraktion ist angesichts der Stabilität normaler Raffinatschmieröle gering. Andererseits ist eine Umsetzung des Acetons mit sich selbst oder mit Ölkörpern denkbar, zumal sich die letzten Reste des Acetons selbst im Vakuum erst bei Temperaturen von etwa 100° entfernen ließen. Die Ausfällung eines öln unlöslichen Niederschlages beim Erhitzen von Öl mit Aceton wurde bei einer Wiederholung dieses Versuches tatsächlich beobachtet, doch war seine Menge so gering, daß eine Analyse nicht möglich erschien. Jedenfalls ist auch hier die Mischungsregel schlecht erfüllt. Bei Öl II fiel auf, daß sich eine hälftige Extraktion nur durch nahezu doppelt so viele Einzeloperationen erreichen ließ wie bei den anderen Ölen.

Prüfung durch Hydrierung der im Öl enthaltenen Aromaten
Die bisherigen Versuchsreihen haben keine eindeutige Entscheidung ermöglicht. Zwar erwiesen sich die Angaben der Abb. 2 und 3 als in sich schlüssig, aber die Gültigkeit der Mischungsregel schien in manchen Fällen durchbrochen zu sein.

Zur weiteren kritischen Nachprüfung der Ringanalyse war es vor allem wichtig, durch direkte Aufhydrierung von Ölen die Zulässigkeit des Nährungsverfahrens unter Beweis zu stellen. Nach den allgemein geltenden Vorstellungen ist es möglich, durch vorsichtige Hydrierung bei relativ niedrigen Temperaturen und hohen Wasserstoffdrücken eine Spaltung aliphatischer und cyclischer Bindungen völlig zu vermeiden. Durch den aufgenommenen Wasserstoff werden ausschließlich aromatische Ringsysteme in naphthenische überführt. Zunächst sollte in allen Fällen entsprechend der Wasserstoffaufnahme eine geringfügige Steigerung des Molekulargewichts eintreten. Eine Abnahme des Molekulargewichts deutet dagegen im Sinne dieser Vorstellungen immer auf eine hydrierende Spaltung hin.

Es stand uns ein Ruhrautoklav des Bauart Andreas Hofer, Mülheim (Ruhr), aus Chromnickelstahl für Betriebsdrücke bis zu 300 atü zur Verfügung. Obwohl dieser Autoklav völlig neu war, konnte bald festgestellt werden, daß das von der Lieferfirma verschriebene Schmieröl aus der Spezialtopfbuchse in die Autoklavfüllung gelangte und so die Ergebnisse der Hydrierung verfälschte. Als die üblichen Maßnahmen zur Abhilfe erfolglos blieben, wurde die Schmierung der gleitenden Teile des Autoklavs mit dem jeweiligen Versuchsalöl vorgenommen. Leider aber erwiesen sich die Öle als nicht ausreichend viscos bei höheren Temperaturen, so daß die Rührachse infolge des schnellen Durchlaufens vom Öl nach einigen Stunden regelmäßig fest wurde. Da die Hydrierung angesichts der verhältnismäßig tiefen Hydrierungstemperaturen über viele Stunden, ja Tage laufen mußte, war schließlich nach mühseligen Versuchen zur Behebung des Konstruktionsfehlers ein Ausbau der Lagerung und eine Umkonstruktion der Öffangvorrichtung erforderlich, die sich dann in der Folgezeit gut bewährt hat.

Nachdem diese Schwierigkeiten behoben waren, wurden in einer besonderen Versuchsreihe die experimentellen Bedingungen für die Hydrierung festgestellt. Als Ergebnis dieser Versuche zeigte sich, daß die von Waterman angegebenen

Temperaturen von 300° — zumindest bei unseren Ölen — in jedem Falle zu einer hydrierenden Spaltung führten. Erst unterhalb 265° schien die Spaltung — am einfachsten gemessen am Abfall des Molekulargewichts — auf ein Minimum herabgedrückt zu sein. Ganz war eine Spaltung, trotz der entgegenstehenden allgemeinen Ansicht, offenbar nicht zu vermeiden. Das gilt auch für die Experimente, in denen ausnahmsweise Betriebsdrücke von über 300 atü bei Anfangsdrücken von 170 bis 180 atü Wasserstoff erzeugt werden konnten. Auch bei den für uns von der I. G. Farbenindustrie A.-G. hydrierten Ölen (siehe unten) ließ sich eine Abnahme des Molekulargewichts eindeutig feststellen.

Zugleich mit diesen Versuchen wurden verschiedene Katalysatoren ausprobiert. Da uns keine giftigsten Katalysatoren zur Verfügung standen, wurde von vornherein besonderer Wert auf hohe Aktivität gelegt. Am besten geeignet erwies sich ein Katalysator aus Nickel, der aus dem Formiat durch Reduktion im Wasserstoffstrom bei 200° bis 250° gewonnen worden war. Der Katalysator war so aktiv, daß er sich bei Berührung mit der Luft unter lebhaftem Glühen oxydierte. Er wurde deshalb unter reinstem Stickstoff aufbewahrt. Bei der Hydrierung wurde dem Öl jeweils 1% seines Gewichtes an Katalysator zugegeben. Da der Katalysator nicht giftig war und das Öl geringe Mengen von Schwefelkörpern enthielt, mußte die Hydrierung nach jeweils 24 h abgebrochen werden. Die Entnahme des hydrierten Öls geschah mit Hilfe eines besonders konstruierten Druckfilters von möglichst geringen Ausmaßen, so daß sich größere Ölverluste vermeiden ließen. Die Konstruktion des Filters, durch das das abgekühlte Öl (40° bis 80°) mit etwa 7 bis 8 atü direkt aus dem Autoklaven abgedrückt wurde, ist aus Abb. 4 ersichtlich.

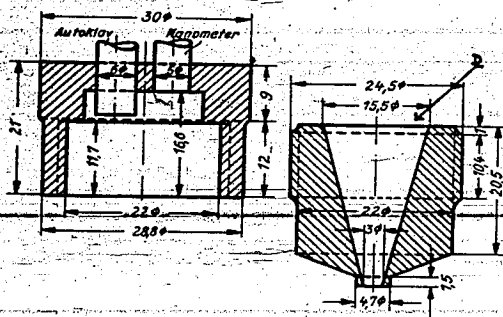


Abb. 4: — Druckfilter. (Bei D befand sich ein Drahtnetz mit 1600 Maschen je cm². Auf dieses Drahtnetz wurden 2 dicke Druckfilter aufgelegt)

Auf diese Weise gelang die Entfernung des vergifteten Katalysators schnell und unter sauberen Bedingungen, so daß das Öl — mit frischem Katalysator versetzt — von neuem der Hydrierung unterworfen werden konnte. Zur Überwachung des Fortschritts der Hydrierung wurde bei jeder Unterbrechung eine Probe von 30 cm³ zurück erhalten und analysiert.

Zur Erreichung des erwünschten Wasserstoffdruckes stand leider kein Hochdruckkompressor zur Verfügung. Wir mußten uns deshalb mit dem normalen Druck handelsüblicher, vorrätiger Wasserstoffflaschen begnügen. In der Mehrzahl der Versuche wurden 170 atü, mitunter aber auch 300 atü und darüber als Betriebsdruck erreicht. Relativ

geringe Drücke bedingten entsprechend längere Hydrierungszeiten.

Die erste Hydrierung mußte nach 76 Betriebsstunden abgebrochen werden. Die Temperatur war während des Versuches auf etwa 300° angestiegen. Eine leichte Spaltung hatte eingesetzt. Die letzte Probe vor dieser Störung war nach 48 Arbeitsstunden entnommen worden. Die für sie geltenden Daten finden sich in den Zahlentafeln 20 und 21.

Die zweite in den Zahlentafeln 20 und 21 wiedergegebene Versuchsreihe verlief ohne Störung. Es zeigte sich, daß der Wert für den A.P. — wie erwartet — ständig stieg und sich dem berechneten „Hydr.-A.P.“ des Ausgangsöles näherte. Gleichzeitig aber fiel das Molekulargewicht leicht ab und zeigte damit eine beginnende Spaltung an, die sich nicht vermeiden ließ. Man kann ersehen, daß diese Spaltung auf Kosten der Aromate bzw. Naphthene vor sich geht.

Zahlentafel 20: Stufenweise Hochdruckhydrierung des Öls II bei 260° und 170 atü.

Arbeitsstunden	1. Hydrierung		2. Hydrierung			
	24	48	24	48	72	96
nd ²⁰	1,4764	1,4763	1,4750	1,4742	1,4740	1,4740
d ²⁰	0,8573	0,8578	0,8562	0,8553	0,8551	0,855
„A.P. ref.“	120,3	121,4	122,5	123,4	123,6	124,21
„M.G.“	549,6	550,7	544,6	537,3	533,2	524,4
rd ²⁰	0,3292	0,3291	0,3287	0,3287	0,3287	0,3287
„Soll.-A.P.“	126,35	126,4	124,6	124,1	123,85	123,5
„Diff.“	6,05	5,0	2,1	0,7	0,25	—
„Hydr.-A.P.“	125,14	125,4	124,18	123,96	123,80	—
rd ²⁰	0,3323	0,3322	0,3323	0,3323	0,3324	—
rd ²⁰	0,3054	0,3054	0,3055	0,3055	0,3054	—
rd ²⁰	0,3297	0,3292	0,3281	0,3284	0,3286	—
% Naphth. nach voll. Hydrierg.	9,67	11,19	15,67	14,55	14,07	—

Durch das Absinken des Molekulargewichts, das in Abb. 3 die grundlegende, unabhängige Variable ist, kommt man schließlich zu negativen Werten für die Differenz zwischen dem aus Abb. 3 für das gegebene Molekulargewicht und die berechnete spezifische Refraktion abgelesenen „Soll.-A.P.“ einerseits und andererseits dem tatsächlich gemessenen A.P. Das heißt aber nichts anderes, als daß die in Abb. 3 gegebenen A.P.-Kurven überschritten werden, also nicht einen asymptotisch erreichten Endwert für das völlig aufhydrierte Öl darstellen. Im Sinne der Ringanalyse werden also negative Aromatengehalte gefunden. Dies ist eine Unmöglichkeit. Aus diesem Grunde wurde die Hydrierung des Öles nicht fortgesetzt, nachdem der erwartete A.P. überschritten worden war.

Zahlentafel 21: Analysendaten des stufenweise hydrierten Öles II

Arbeitsstunden	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
I. 24	4,11	5,56	90,33
48	3,40	7,79	88,81
II. 24	1,43	14,24	84,33
48	0,48	14,07	85,45
72	0,17	13,90	85,93
96	—	—	—

Es war immerhin möglich, daß die Überschreitung der A.P.-Kurven, die für eine Hydrierung bei 300° bis zu 2° betrug, durch die in unseren Versuchen, selbst bei 260°, nicht zu vermeidende minimale Spaltung der Öle hervorgerufen wurde. Da wir nicht über Katalysatoren verfügten, die diese Spaltung zu vermeiden gestatteten, wandten wir uns an Herrn Dr. Dr. Dr. e. h. M. Pier, I. G. Farben-

Industrie A.-G., Ludwigshafen²²), mit der Bitte, uns eine Probe des Öles II unter möglichster Vermeidung einer Spaltung völlig aufzuhydrieren. Das Ergebnis der unter verschiedenen Bedingungen an hochaktiven Katalysatoren durchgeführten Hydrierung führte zu drei, in Zahlentafel 22 wiedergegebenen Hydrierungsprodukten: IIa, IIb und IIc.

Zahlentafel 23: Daten der von der I. G. Farbenindustrie A.-G. an drei Ölproben gefundenen Ergebnisse

	Öl II	IIa	IIb	IIc
d_{40}^{20}	0,858	0,830	0,844	0,846
A.P. gef.	118	120	123	122
Viscosität * E/50° C	9,0	3,2	5,78	5,5
Jodzahl	95,2	0,81	3,2	3,1
Siedeverhalten: (Gew.-% Engler)				
Kp. ° C	290	115	—	—
% bis 180°	—	1,6	—	—
% bis 200°	—	2,2	—	—
% bis 325°	1,2	8,4	3,1	—
% bis 350°	6,8	11,6	6,7	—

Wie aus dem Siedeverhalten ohne weiteres ersichtlich, ist bei den Ölen IIa und IIb eine Spaltung eingetreten. An Öl IIb ist die Überschreitung des maximal erwarteten A.P. deutlich zu erkennen, aber auch das Öl IIc ist in geringem Maße gespalten, wie sich aus dem von uns gemessenen Molekulargewicht eindeutig ergab. Die von uns zur Durchführung der Ringanalyse gemessenen Daten der Öle IIa bis IIc sind in den Zahlentafeln 23 und 24 zusammengestellt.

Zahlentafel 23: Ringanalyse dreier Ölproben, die aus Öl II durch schonendste Hydrierung erhalten wurden

	IIa	IIb	IIc
n_D^{20}	1,4648	1,4692	1,4697
d_{40}^{20}	0,837	0,844	0,847
A.P. gef.	119,8	129,7	122,2
M.G.	458,0	492,2	517,7
n_D^{20}	0,3302	0,3302	0,3303
Soll-A.P.	120,1	122,75	123,3
Diff.	0,3	0,05	1,1
Hydr.-A.P.	120,04	122,74	123,1
n_D^{20}	0,3329	0,3327	0,3334
n_D^{20}	0,3061	0,3058	0,3057
n_D^{20}	0,3301	0,3302	0,3290
% Naphthene nach völl. Hydrierung	10,45	9,29	12,73

Obwohl im Falle des Öles IIc noch immer ein geringer Aromatengehalt durch die Ringanalyse ausgewiesen ist, hat trotzdem die Spaltung bereits eingesetzt.

Zahlentafel 24: Zusammensetzung dreier Ölproben, die aus Öl II durch völlige Hydrierung erhalten wurden

Öl	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
IIa	0,204	10,25	89,75
IIb	0,034	9,26	90,71
IIc	0,75	11,98	87,27

Man ist also zu dem wichtigen Schluß gezwungen, daß die feinsten Unterschiede wegen der stets einsetzenden Spaltung nicht mehr völlig eindeutig erfaßt werden können. Auch die von Waterman und Mitarb. in Tafel IV ihrer 2. Veröffentlichung²³) „berechneten“ und „gefundenen“ A.P. lassen diesen Schluß zu. Wahrscheinlich wurden die Kurven maximaler A.P., wie sie in Abb. 3 für völlig aromatenfreie Öle eingezeichnet wurden, durch Extrapolation der bei stufenweiser Entaromatisierung (durch Hydrierung bzw. Schwefelsäureraffination) gefun-

denen experimentellen Werte festgelegt. Dieser Weg erscheint auch uns als die zurzeit beste Methode. Jedenfalls wirkt sich die Unsicherheit in der Erfassung des richtigen Endwertes bei der Entaromatisierung besonders stark auf die A.P.-Kurven in Abb. 3 aus. Ihre Lage wurde von den holländischen Autoren²⁴) bereits wesentlich abgeändert. Diese Korrektur bringt die A.P.-Kurven dem wahren Wert näher, scheint aber etwas zu groß zu sein. Die Notwendigkeit einer erneuten Festlegung der A.P.-Kurven stellt selbstverständlich keinen Einwand gegen die grundsätzliche Richtigkeit des Verfahrens dar. Die praktische Ausführung der erforderlichen Bestimmungen ist aber sehr schwierig, solange eine spaltungsfreie Hydrierung nicht durchgeführt ist. Sie soll in weiteren Versuchen bei etwa 600 atü Wasserstoffdruck und 200° mit entsprechenden Katalysatoren versucht werden. Auch der Vergleich der Zahlentafeln 20 und 23 bzw. 21 und 24 zeigt eine leichte Spaltung an, denn die spezifische Refraktion stieg hier bei fallendem Molekulargewicht an, und nicht nur der Aromatengehalt, sondern auch der Naphthengehalt fielen zugunsten des Paraffingehalts.

Als Schlußfolgerung aus der Hochdruckhydrierung ergibt sich demnach die Feststellung, daß sich trotz einsetzender Spaltung ein Öl vollkommen aufhydrieren läßt, daß aber nicht umgekehrt ein Öl hydriert werden kann, ohne daß nicht gleichzeitig eine geringe Spaltung auftritt. Die Spaltung erstreckt sich in der Hauptsache auf die Sprengung naphthener Ringe und ist nur im geringen Umfang mit einer Verkleinerung des Molekulargewichts verknüpft.

Diskussion der Ergebnisse

A. Rein rechnerisch können durch die Unsicherheit der graphischen Interpolation bei der Auffindung von A.P. aus Molekulargewicht und spezifischer Refraktion Fehler von $\pm 0,2$ auftreten. Wird n_D^{20} aus A.P. und M.G. berechnet, so sind Fehler von $\pm 0,0002$ Einheiten möglich. So ergibt sich beispielsweise je nach der Interpolation aus denselben Daten der Zahlentafel 3 für das Öl II:

n_D^{20}	Soll-A.P.	A.P. gef.	Diff.	Hydr.-A.P.	n_D^{20}
0,3302	121,3	118,4	2,9	120,8	0,3327
0,3302	120,9	—	2,5	120,4	0,3329

n_D^{20}	n_D^{20}	Naphth. n. voll. Hydr. %	Aromate %	Naphthene %	Paraffine %
0,3060	0,3299	10,5	2,0	8,5	89,5
0,3060	0,3298	11,5	1,7	9,8	88,5

Stark fehlerempfindlich ist der „Sollwert“ des A.P., dessen genauer Ablesung in Abb. 3 große Bedeutung beizulegen ist. Andererseits hat es keinen Sinn, hier zu genau vorzugehen, da die Schwankungen der Meßdaten Fehler derselben Größenordnung ergeben und da die A.P.-Kurven der Abb. 3 vorläufig noch fehlerbehaftet sind. Fehler in der Bestimmung des A.P. können sich empfindlich auswirken, zumal methodische Fehler bei Anwesenheit geringer Feuchtigkeitsmengen auftreten können. Die Schwankungen des

²²) Es sei uns gestattet, Herrn Dir. Dr. Dr.-Ing. v. h. M. Pier für sein bereitwilliges Eingehen auf unsere Wünsche hinsichtlich der Hydrierung des Öls verbindlichst zu danken.

²³) J. Instn. Petrol. Technologists 21, 670 [1935].

²⁴) Vgl. J. Instn. Petrol. Technologists 18, 745 [1932], und ebenda 21, 667 [1935].

Brechungsindex und der Dichtebestimmung sind gering und spielen bei der Auswertung eine untergeordnete Rolle. Das Molekulargewicht läßt sich kaum genauer als auf 5 bis 10% nach den üblichen Methoden bestimmen. Das liegt daran, daß für so hohe Molekulargewichte die Gefrierpunktsdepressionen bereits recht klein sind; dadurch treten Fehler in den Temperaturmessungen stark hervor. Versucht man durch Benutzung eines Lösungsmittels mit großer Molekulardepression die Gefrierpunktniedrigung zu vergrößern, so ist der Gefrierpunkt der Lösung sehr viel schwerer zu bestimmen, da die Haltepunkte der Abkühlungskurve verschwinden, wie oben auf Seite 620 näher erläutert worden ist. Da das Molekulargewicht als unabhängige Variable in alle Berechnungen eingeht, ist die Verfeinerung der Molekulargewichtsbestimmung grundsätzlich wünschenswert. Sie würde sich auch auf die Festlegung der A.P.-Kurven vorteilhaft auswirken.

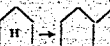
B. Während die rechnerisch und meßtechnisch bedingten Fehler der Ringanalyse gering sind, ist eine kritische Beurteilung der methodischen Richtigkeit sehr viel schwieriger.

Die Ringanalyse stützt sich entscheidend auf die Richtigkeit der Eisenlohrschen Werte der Atomrefraktion³⁵⁾ und auf die Gültigkeit der Mischungsregel. Inwieweit die für kleine Moleküle zulässige Berechnung der spezifischen Refraktion aus dem Quotienten der additiv berechneten Molekularrefraktion und dem Molekulargewicht auch bei hochmolekularen Stoffen statthalt ist, kann zunächst nicht nachgeprüft werden. Weiterhin muß als erwiesen gelten, daß die Mischungsregel in einigen typischen Fällen versagt³⁶⁾. Da irgendwelche Gründe hierfür zunächst nicht angegeben werden können, wird die allgemeine Anwendbarkeit der Methode in unvorhersehbarer Weise eingeschränkt.

Man kann die grundsätzliche Richtigkeit der Watermanschen Diagramme mit Sicherheit dann voraussetzen, wenn die Analysenmethode als Integralverfahren Verwendung findet. Damit wäre das Versagen der Methode bei Zusatz von individuellen Kohlenwasserstoffen (z. B. bei Diphenylmethan) oder synthetisch aus bekannten Komponenten zusammengesetzten Ölgemischen verständlich, wenn auch nicht unbedingt notwendig.

Sehr erschwert wird die Beurteilung des Analysenverfahrens durch die vorläufig in ihrer Bedeutung schwer abzuschätzenden Mängel der Schwefelsäurebehandlung. Da die den Watermanschen Kurven zugrunde gelegten Meßdaten zum großen Teil an mit Schwefelsäure entaromatisierten Ölen enthalten wurden, ist es denkbar, daß ganz bestimmte, durch ihre leichte Reaktion mit Schwefelsäure charakterisierten Kohlenwasserstoffe naphthenischen oder vielleicht sogar paraffinischen Charakters bei einer völligen Entaromatisierung mitbeseitigt worden sind. Ein derartiger systematischer Fehler wird sich bei der ungeheuren Vielzahl der im Öl vorhandenen Einzelkohlenwasserstoffe nicht finden lassen. Er muß sich aber auf die Lage der Kurven auswirken und charakterisiert das ganze Verfahren ebenfalls als Integralmethode, wie bereits hervorgehoben worden ist. Auf den Schwierigkeiten der Schwefelsäurebehandlung beruht auch die mögliche Fehlerhaftigkeit des empirischen Faktors 0,85. Wenn für 0,85% mit Schwefelsäure entfernter Aromate eine Erhöhung des A.P. um 1° eintreten soll³⁷⁾, so muß man umgekehrt bei Zugabe bekannter Mengen aromatisierter Stoffe eine entsprechende Erniedrigung des A.P. erwarten. Schon aus den Versuchen mit Diphenylmethan geht hervor, daß der Absolutwert des angegebenen Faktors noch nicht völlig richtig ist.

Ähnlich wie bei der Schwefelsäure wird die Beurteilung der Abb. 2 und 3 weiterhin durch die Tatsache erschwert, daß die Hochdruckhydrierung offenbar nicht zu einem völlig gesättigten Produkt führt, ohne daß schon vor der Hydrierung der letzten, reaktionsträgstesten Aromate auch leichter spaltbare, naphthenische Ringe angegriffen werden. Hierdurch können möglicherweise — und werden wahrscheinlich auch — naphthenische Kohlenwasserstoffe ohne wesentliche Änderung ihres Molekulargewichts in paraffinische Kohlenwasserstoffe verwandelt. Auch das muß bei der Aufstellung der Abb. 2 und 3 zu einem systematischen Fehler geführt haben, der sich besonders stark auf die A.P.-Kurven auswirkt. Mit diesen Fragen steht in einem gewissen Zusammenhang die Möglichkeit einer Isomerisierung³⁸⁾ unter dem Einfluß von Temperatur, Wasserstoff und Katalysator, die zu Veränderungen der Ringgröße, z. B. nach dem

Typus  führen kann. Die Methode, die aus-

drücklich auf das Vorliegen von 6-Ringnaphthenen beschränkt worden ist, erfährt damit weitere Einschränkungen. Solange über den Umfang derartiger Reaktionen, wie überhaupt über die Zahl der in Schmierölen vertretenen Naphthentypen, so wenig wie bisher bekannt ist, wird man den dadurch bedingten Fehler der Methode kaum abschätzen können.

Eine weitere Beschränkung, der die Methode unterliegt, ist dadurch gegeben, daß weder ungesättigte noch sauerstoff- oder schwefelhaltige Öle untersucht werden können. Wenn auch der Schwefelgehalt meist gering ist³⁹⁾, so kann der Sauerstoffgehalt bei gealterten Ölen schon eine wesentliche Rolle spielen, und der Gehalt an ungesättigten Körpern ist in den für Deutschland wichtigen synthetischen Schmierölen besonders groß⁴⁰⁾. Dieser Tatsache ist bisher nicht immer Rechnung getragen worden; ihre Bedeutung für die Ringanalyse wurde auch von uns erst im Verlauf der Untersuchung im vollen Umfange gewürdigt. Wir verdanken Herrn Dr. Uraß, Hamburg, den Hinweis darauf, daß sich durch selektive Katalyse die Analyse möglicherweise auf ungesättigte Verbindungen ausdehnen läßt. Diese Möglichkeiten werden zurzeit geprüft.

Hinsichtlich der eigenen Versuche hat sich im Verlauf der Arbeit herausgestellt, daß Aceton nicht als das hier beste Extraktionsmittel anzusehen ist und daß man zweckmäßig die Extraktion nicht bis zur häufigen Scheidung der Ölsubstanz treibt, sondern vorher unterbricht, sobald die aromatischen Körper abgetrennt sind. Diese und ähnliche Erwägungen sollen bei der Fortführung der Versuche ihre Berücksichtigung finden.

Wenn hiervon auch eine weitere Klärung des Problems erwartet werden kann, so liegt es doch in der Natur der Sache, daß sich manche Mängel der Ringanalyse nicht eher werden feststellen lassen, als bis es auf dem mühseligen Wege der Synthese einzelner, wohldefinierter Schmieröl-Kohlenwasserstoffe gelungen ist, den Integralcharakter

³⁵⁾ Vgl. A. V. Große, Fußnote 17, betr. Ausnahmen.

³⁶⁾ Siehe R. Linke, Fußnote 24.

³⁷⁾ Tizad u. Marshall, J. Soc. Chem. Ind. 40, 20 T [1921] geben 1,1% je Grad A.P.-Erhöhung an. Vgl. auch Carpenter, J. Instn. Petrol. Technologists 12, 518 [1926]; 14, 466 [1928], und E. B. Evans, J. Instn. Petrol. Technologists 23, 220 [1937].

³⁸⁾ Vgl. Egloff, Komarewski u. Hulla: Tagung der Am. Chem. Soc., Baltimore [1939]. — H. J. Waterman u. C. v. Vlodrop, Chem. Weekbl. 33, 91 [1941].

³⁹⁾ Vgl. dazu Waterman u. Mitarb., J. Instn. Petrol. Technologists 18, 743 [1932].

⁴⁰⁾ Vgl. H. Zorn, Angew. Chem. 50, 791 [1937]; 51, 847 [1938].

eines normalen, handelsüblichen Schmieröls durch Mischung nachzuahmen. Vorbildlich und richtungsweisend sind hier die eingangs erwähnten Arbeiten von Mikeska sowie die Untersuchungen von A. W. Schmidt⁴¹⁾, deren Nacharbeitung und Erweiterung bei der großen Bedeutung für das gesamte Schmierproblem von hervorragender Wichtigkeit ist.

Zusammenfassung

1. Die Waterman-Methode wurde durch Mischung und Entmischung von Ölen (Extraktion) und Vergleich der „gefundenen“ Werte mit den „berechneten“ geprüft. Es zeigte sich im allgemeinen gute Übereinstimmung. In einigen Fällen war die Mischungsregel schlecht erfüllt. Dadurch ergaben sich größere Fehler für die Ringanalyse.
2. Der Versuch, durch Entaromatisierung von Ölen mit Schwefelsäure die Ringanalyse nachzuprüfen, führte zur Bestätigung der Kurvendigramme für rein naphthenisch-paraffinische Kohlenwasserstoffgemische.
3. Die katalytische Hydrierung gestattete näherungsweise eine Bestätigung der Watermanschen Angaben. Infolge einsetzender Spaltung macht die Hydrierung nicht bei der Absättigung der aromatischen Kohlenwasserstoffe halt und führt damit zur Überschreitung der von Waterman angegebenen A.P. Wahrscheinlich müssen die A.P.-Kurven erneut eine Korrektur erfahren. An der grundsätzlichen Richtigkeit des Verfahrens wird hierdurch nichts geändert.
4. Die Methode hat eine größere Variationsbreite als andere Methoden, die meist nur für enge Fraktionen Gültigkeit haben.
5. Die Analyse ist bei weitem einfacher und mit weniger Material durchzuführen als alle bisher angewandten Methoden.

6. Die Ringanalyse ist als Integralmethode für die Bestimmung der Zusammensetzung komplizierter Kohlenwasserstoffgemische von besonderer Bedeutung. Sie ist in Spezialfällen nicht immer anwendbar; die Gründe für ihr Versagen können zurzeit nur vermutet werden.

7. Eine Erweiterung der Methode zwecks Bestimmung der in synthetischen Ölen vertretenen olefinischen Kohlenwasserstoffe scheitert durch Anwendung selektiver Katalysatoren möglich zu sein.

8. Eine endgültige Entscheidung über die Brauchbarkeit der Methode und ihre Abwandlungen ist erst dann möglich, wenn die Schmierölsynthese aus strukturell bekannten Einzelkohlenwasserstoffen gelungen ist. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Die Durchführung dieser Arbeit geschah auf Veranlassung des Oberkommandos des Heeres, das durch Bereitstellung von Sachmitteln, insbesondere durch Anschaffung des Hochdruck-Autoklavens, die Arbeit entscheidend gefördert hat. Für die Möglichkeit, eine Reihe von Apparaten der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Reichsamts für Wirtschaftsausbau zu benutzen, sind wir diesen Stellen zu Dank verpflichtet. Schließlich sei dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. P. A. Thiele, für die Möglichkeit der Durchführung dieser Untersuchungen in seinem Institut unser besonderer Dank ausgesprochen.

⁴¹⁾ Vgl. z. B. A. W. Schmidt u. Mitarb.: Ber. dtsch. Chem. Ges. 72, 1892 [1939]; 73, 359, 930 [1940]; 74, 1313 [1941]; Bdsch. dtsch. Techn. 18, 9 [1938]; R. Linke, Fußnote 24; Kraftstoff 17, 213 [1941].

Buchbesprechungen

Über Gewinnung und Untersuchung von festen bituminösen Produkten aus estländischem Ölschiefer. Von Dipl.-Chem. E. v. Pelzdorf. Berlin-Charlottenburg 1939. Verlag R. Kiepert DIN C 5, 79 S., 10 Abb., 48 Tafeln. Geh. RM. 3.—

Der Aufschluß und die industrielle Entwicklung der estländischen Ölschiefervorkommen haben zahlreiche Forscher auf die chemische Forschung der in diesem Zusammenhang gewinnbaren Erzeugnisse gelenkt, wiewohl dies aus zahlreichen Veröffentlichungen hervorgeht. Auch die vorliegende Arbeit liegt in diesem Rahmen und beschreibt mehrere Versuche, die sich insbesondere auf die Gewinnung eines für den Straßenbau brauchbaren Ölschiefererzeugnisses beziehen. Die ermittelten Ergebnisse sind in zahlreichen Tabellen zusammengestellt, so daß die kritische Schlussfolgerungen hinsichtlich der Möglichkeit einer Übertragung der Versuche auf den praktischen Betrieb zulassen.

Das Buch ist in zwei Teile mit 6 Hauptabschnitten gegliedert, wobei im ersten Teil die Schieferalpeche, ihre Eigenschaften und ihre Vermischung mit bituminösen Erzeugnissen anderer Herkunft besprochen sind. Bemerkenswert sind dabei Versuche, durch Einblasen von Luft in geschmolzenes Pech dessen Beschaffenheit zu verändern, ein Verfahren, das man bei uns auch versuchsweise angewandt hat, um den Pechgehalt des Teeres zu erhöhen, als besondere Verhältnisse dies erforderten. Der Einfluß der Luft auf das Ölschieferpech geht aus den Ergebnissen deutlich hervor. Der zweite Teil des Buches befaßt sich überwiegend mit der Gewinnung von Ölschieferasphalt durch Erhitzen des Schiefers in Gegenwart von Ölschieferölen bei gleichzeitiger thermischer Zersetzung der abgehenden Öldämpfe, wobei die angewandte Versuchseinrichtung an Hand von Skizzen und Lichtbildern erklärt wird. Mit diesem Verfahren geht infolge der herbeigeführten thermischen Zersetzung der Öldämpfe eine Leichtölgewinnung einher, während die Ausbeute an Bitumen und der in ihm enthaltenen unlöslichen Bestandteile von dem Schmelzpunkt des Asphalts abhängig sind. Schließlich werden auch Versuche zur Extraktion des Ölschieferasphalts besprochen, wobei die dafür angewandte Einrichtung als Zeichnung und im Lichtbild wiedergegeben ist. Die auf Trockenschiefer bezogenen Ausbeuten sind in einer

Schlussbetrachtung zusammengestellt. Das Buch muß als eine für den Bitumenchemiker sehr bemerkenswerte Abhandlung angesprochen werden, die manche Anregung zu weiteren Versuchen auf diesem Gebiete gibt.

A. Thau

VDI-Jahrbuch 1940. Die Chronik der Technik. Herausgegeben im Auftrage des Vereins deutscher Ingenieure im NS-Bund Deutscher Technik von J. Leitner VDI. Berlin 1941. VDI-Verlag G. m. b. H. DIN A 5, 319 Seiten, Brosch. RM. 4.50, für VDI-Mitglieder RM. 3.15.

Das VDI-Jahrbuch, das in diesem Jahre etwas später als sonst vorliegt, hat seit seinem erstmaligen Erscheinen im Jahre 1935 eine solche Verbreitung gefunden und ist in Fachkreisen so bekannt und beliebt, daß sich eine besondere Empfehlung erübrigt. Auch in dem das Jahr 1940 umfassenden 6. Hauptabschnitt der 87 verschiedenen Teilgebiete bearbeitet. Als Neuerung ist den zahlreichen Schrifttumsstellen diesmal der Name des Verfassers vorangestellt, was insofern zu begrüßen ist, als es die Beurteilung des betreffenden Aufsatzes vor vornherein erleichtert. Der Leser dieser Zeitschrift wird der Hauptabschnitt „Betriebsstoffe“ mit dem angegliederten Abschnitt „Schmiermittel“ besonders interessieren, der in drei Unterabschnitten die festen, flüssigen und gasförmigen Kraftstoffe hinsichtlich der neueren auf diesen Gebieten erschienenen Arbeiten behandelt. An Hand der ausführlichen Stichwortverzeichnis am Schluß des Buches läßt sich jedes gewünschte Gebiet schnell auffinden, und auf Grund der angeführten Veröffentlichungen kann man sich über die vorliegenden Fragen ausführlich unterrichten. Im Anhang des Buches ist eine die Grundlagen technischen Schriftstums würdende Rede von Generalinspektor Prof. Dr. Todt wiedergegeben. Daran schließen sich als Rückschau auf das Jahr 1939 Gedanken der Technik an, die auch bedeutende politische Geschehnisse einschließen, deren Zahl in dem genannten Zeitraum auf Rücksicht auf das Zeitgeschehen besonders umfangreich ist. Es handelt sich bei diesem Werk um ein sehr nützliches, die neuesten Veröffentlichungen jedes Fachgebietes berücksichtigendes handliches Nachschlagewerk, das man immer mit Nutzen zu Rate ziehen wird.

A. Thau