

Beiträge zur Analytik von Erdölprodukten. IV

Zerlegung eines Schmierölextraktes aus Tuimasa—Rohöl

Analyse der Kohlenwasserstoffgruppen¹⁾

Von M. FINKE und G. HEINZE

Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Analyse hochmolekularer Produkte der Erdölverarbeitung erfordert wegen des komplexen Charakters dieser Produkte einen großen Aufwand an Trennleistung und -güte. Im vorliegenden Beitrag wird die intensive Zerlegung der bei der chromatographischen Gruppentrennung eines Phenolextraktes aus Neutralöl I (Tuimasa) erhaltenen KW-stoffgruppen beschrieben. Über die Gewinnung des Ausgangsproduktes und dessen chromatographische Gruppentrennung sowie über die angewendeten Methoden der Strukturgruppenanalyse wurde bereits berichtet¹⁾²⁾.

1. Die Zerlegung des aliphatischen Anteils (JO I)

Wie bei der Gruppentrennung des Rohextraktes gezeigt werden konnte¹⁾, werden mit Isooktan von Silikagel zwei Substanzberge eluiert. Der erste Berg (JO I) enthält ausschließlich aliphatische Verbindungen ohne Heteroatome. Die weitere Zerlegung dieses Anteils in n-Paraffine, iso-Paraffine und Naphthene erfolgte nach dem in Abb. 1 gezeigten Trennschema. Als erstes wurde durch Harnstoffaddition eine Trennung in einen addierbaren Anteil (vorwiegend n-Paraffine und langkettige, endständig verzweigte Iso-paraffine) und einen nichtaddierten Anteil (vorwiegend Isoparaffine und Naphthene) durchgeführt. Der addierbare Anteil wurde durch Kristallisation und Destillation zu reinen n-Paraffinen aufgearbeitet, der nichtaddierbare Anteil durch intensive Chromatographie weiter zerlegt.

¹⁾ 3. Mitt. M. FINKE u. G. HEINZE, Journ. prakt. Chem. [4] **20**, 304 (1963).

²⁾ P. BORNEMANN, M. FINKE u. G. HEINZE, Chem. Techn. **14**, 292 (1962).

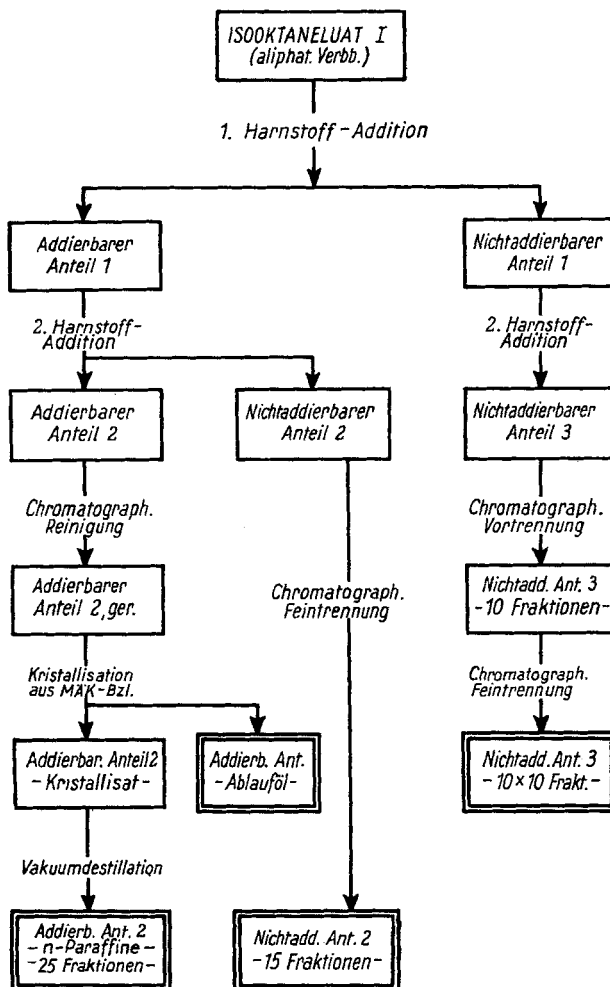


Abb. 1. Trennschema Isooktaneluat I

1.1. Die Harnstoffaddition

Die Methode der Harnstoffaddition hat in den Jahren ihrer Bearbeitung die mannigfaltigsten Variationen durchgemacht und kann je nach Produkt geändert werden. Im vorliegenden Fall wurde die Addition mit festem Harnstoff in einer Petrolätherlösung durchgeführt, wobei pro kg Harnstoff 50 bis 60 ml Methanol als Aktivator zugesetzt wurden. In Vorversuchen war festgestellt worden, daß die Verwendung von gesättigter methanolischer Harnstofflösung zu einem dreiphasigen System führte (Addukt [fest], Naphthene [flüssig] und Naphthen-Benzol-Methanol-Lösung), was durch die Anwen-

derung von festem Harnstoff in Petroläther vermieden wurde. Über die Durchführung der Addition am JO I siehe Beispiel in ²⁾.

Die bei der ersten Addition erhaltenen Anteile wurden getrennt einer zweiten Addition unter den gleichen Bedingungen unterworfen. Dabei wurde

Tabelle 1
Ausbeuten bei der Harnstoffaddition des Isooktaneluats I

	Ausbeute [%] bezogen auf JO I	Ausbeute [%] bezogen auf Extrakt
Addierbarer Anteil 2	18,50	6,11
Nichtaddierbarer Anteil 2	3,85	1,27
Nichtaddierbarer Anteil 3	64,20	21,25
Summe	86,55	28,63

von dem zuerst addierten Anteil nochmals eine geringe Menge als nichtaddierbar abgetrennt. Die Ausbeuten der erhaltenen drei Anteile (vgl. Abb. 1) gibt Tab. 1 wieder.

Die Verluste treten hauptsächlich bei der Nachaddition auf und rühren von einer intensiven Emulsionsbil-

dung bei der Aufarbeitung der Produkte her, die möglicherweise auf das von D. FISCHER³⁾ beobachtete Schaumbildungsvermögen von α -Methylparaffinen zurückzuführen ist. Die Kennzahlen der beiden Hauptprodukte

AA 2 und NA 3 sind der Tafel 4 in ²⁾ zu entnehmen. Aus diesen Kennzahlen wird die selektive Trennwirkung der Harnstoffaddition ebenso deutlich wie aus der in Abb. 2 gezeigten Einordnung der Produkte in das Strahlendiagramm nach TERRES⁴⁾. Während das Einsatzprodukt (JO I) zwischen den Strahlen der Cyclohexane und der Dekaline liegt (Alkylbenzolstrahl entfällt wegen $\%C_A = 0$), rückt der zweimal addierte Anteil (AA 2) ganz in die Nähe der Strahlen für geradkettige Verbindungen; der zweimal nichtaddierte Anteil (NA 3) liegt im Bereich der Zweiringverbindungen.

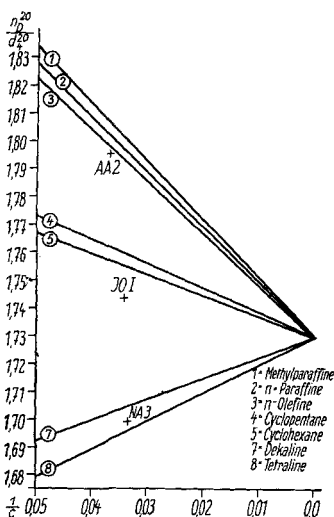


Abb. 2. Produkte der Harnstoffaddition im Strahlendiagramm (Ausschnitt)

1.2. Aufarbeitung des addierbaren Anteils

Der bei der Harnstoffaddition erhaltene addierbare Anteil (AA 2) enthält vorwiegend die im Gesamtextrakt vorhandenen n-Paraf-

³⁾ D. FISCHER, Dissertation, Karlsruhe 1954.

⁴⁾ E. TERRES, Brennst.-Chem. **39**, 97 (1958).

fine. Da die Addition nicht stoffspezifisch für n-Paraffine ist, sondern auch verzweigte bzw. alkylierte Verbindungen addiert werden können, wenn der gerade Teil der Kette lang genug ist⁵⁾ und ⁶⁾, müssen diese Verbindungen vor der zur Kettenlängenbestimmung der n-Paraffine durchzuführenden Vakuumdestillation nach HAGER⁷⁾ abgetrennt werden. Das geschah in der vorliegenden Arbeit durch eine Kristallisation des chromatographisch gereinigten Produktes aus Methyläthylketon-Benzol (33:7 Vol/Vol) bei + 10°C.

Dazu wurden 200 g des Paraffins in 3300 ml Methyläthylketon und 700 ml Benzol gelöst und die 40°C warme Lösung über Nacht langsam auf + 10°C abgekühlt. Die ausgefallene Kristallmasse wurde bei 10°C abgesaugt und mit 300 g reinem kaltem Methyläthylketon nachgewaschen. Die verbleibenden silbrigweiß glänzenden Blättchen wurden im Vakuumexsikkator an der Ölpumpe getrocknet. Aus dem Filtrat wurde nach dem Entfernen der Lösungsmittel das Ablauföl als eine gelbliche halb feste Kristallmasse gewonnen. In Tab. 2 sind die Ausbeuten und die Kennzahlen der beiden Produkte zusammengestellt. Man sieht, daß sie sich bis auf den $E_{p_{rot}}$ nur wenig unterscheiden, was auf die große Ähnlichkeit beider Produkte hinweist (n-Paraffine und niedrighschmelzende entständig verzweigte Isoparaffine).

Tabelle 2

Ausbeuten und Kennzahlen der Produkte aus der Kristallisation bei + 10°C

	Ausbeute [%]	n_D^{20}	d_4^{20}	MG	$E_{p_{rot}}$	BrZ	% C	% H
Kristallisat	69,5	1,4510	0,8004	382	56,5	0,4	85,40	14,96
Ablauföl	28,5	1,4527	0,8067	339	34,5	0,3	84,91	14,98

Zur Zerlegung der fast reinen n-Paraffine nach Kettenlängen wurden 130 g des Kristallisates in der von HAGER⁷⁾ beschriebenen Apparatur im Vakuum von 0,02 bis 0,08 mm Hg destilliert. Dabei

⁵⁾ R. SCHIESSLER u. D. NEISSWENDER, J. org. Chem. **22**, 697 (1957).

⁶⁾ E. TERRES u. S. N. SUR, Brennst.-Chem. **38**, 330 (1957).

⁷⁾ W. HAGER, Dissertation, Leipzig 1955; Journ. prakt. Chem. **3**, 26 (1955).

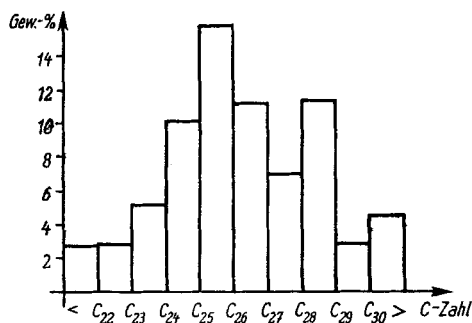


Abb. 3. Kettenlängenverteilung der n-Paraffine im Phenol-extrakt aus Neutralöl I-Tuimasa (nach n_D^{20})

konnten 72,8% zwischen 153°—235°C überdestilliert werden, die in 5-ml-Fractionen in gewogene Kolben abgenommen wurden. Der Destillationsrückstand betrug 11,8%, die Differenz zur Einwaage (15,4%) setzt sich aus Verlusten und dem von der Kolonnenfüllung zurückgehaltenen Anteil zusammen. Von den Fractionen wurden Erstarrungspunkt und n_D^{70} bestimmt und durch Vergleich der Kennzahlen mit Literaturwerten⁸⁾ für reine n-Paraffine die Kettenlängenverteilung bestimmt. Abb. 3 zeigt die Verteilung nach dem n_D^{70} . Danach besteht die Hauptmenge des Destillates

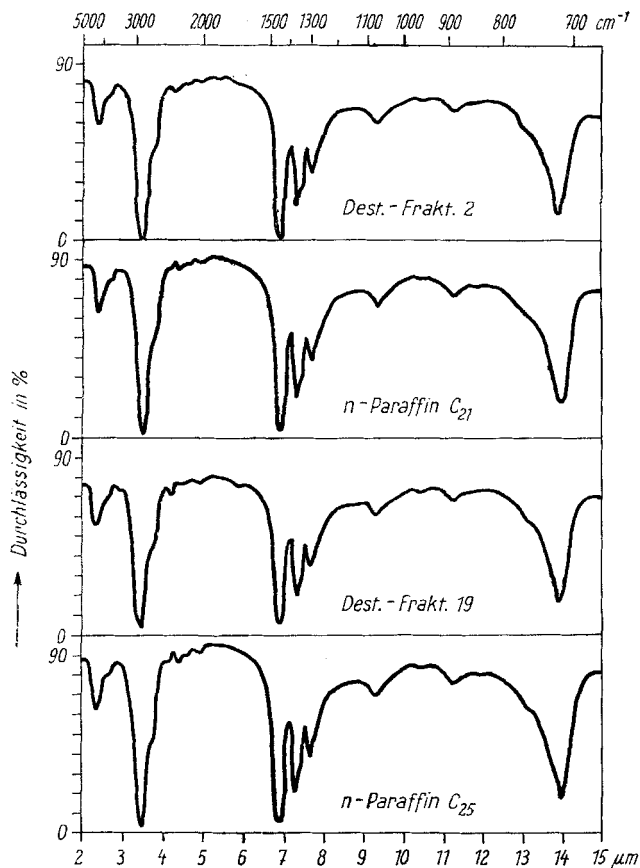


Abb. 4. IR-Spektren von Destillat-Fractionen und synth. n-Paraffinen

aus n-Paraffinen C_{22} — C_{30} ; zu Beginn der Destillation sind geringe Mengen unter C_{22} , in den letzten zwei Fractionen sowie im Rückstand noch Paraffine über C_{30} enthalten. Die Reinheit der n-Paraffine wurde auch IR-

⁸⁾ A. A. SCHAEFER, J. Amer. chem. Soc. 77, 2017 (1955).

spektroskopisch geprüft; Abb. 4 zeigt die Spektren von zwei Destillatfraktionen gemeinsam mit denen zweier reiner n-Paraffine, die vollkommen miteinander übereinstimmen.

1.3. Zerlegung der nichtaddierbaren Anteile

Diese Anteile enthalten die Hauptmenge der Naphthene und Isoparaffine. Sie sollten durch Adsorptionschromatographie an Silikagel weiter zerlegt werden (vgl. Abb. 1). Für die Chromatographie dieser und weiterer Produkte werden die früher beschriebenen 18-m-Chromatographiesäulen benutzt⁹⁾. Als Adsorptionsmittel diente in jedem Fall Supergel (VEB Farnefabrik Wolfen) der Korngröße 0,1–0,4 mm, das bei 400 °C aktiviert und dann in das jeweils verwendete Lösungsmittel eingeschlämmt wurde. Als Elutionsmittel diente Isooktan oder Benzol; das Eluat wurde im Durchflußverdampfer kontinuierlich vom Lösungsmittel befreit.

1.3.1. Nichtaddierbarer Anteil 2 (NA 2)

Dieser Anteil liegt an der Grenze der Additionsfähigkeit mit Harnstoff, muß also Verbindungen mit relativ langen n-Alkylketten oder endständigen Verzweigungen enthalten. Wegen seiner geringen Menge (etwa 4% des JO I) wurde es einmal an der 18-m-Säule mit 30 mm \varnothing chromatographiert, wobei mit 15 l Isooktan als Elutionsmittel 14 Substanzfraktionen zu 6 ml erhalten wurden. Aus Kennzahlen und Strukturgruppenanalyse ergibt sich, daß die Fraktionen aus Isoparaffinen, Alkylcyclohexanen mit 20–24 und Alkyldekalinen mit etwa 17 Seitenketten — C-Atomen bestehen.

1.3.2. Nichtaddierbarer Anteil 3 (NA 3)

Dieses Produkt umfaßt mit 64% des JO I die Hauptmenge der aliphatischen Verbindungen, vorwiegend Naphthene. Es wurde durch zweimalige Chromatographie zerlegt,

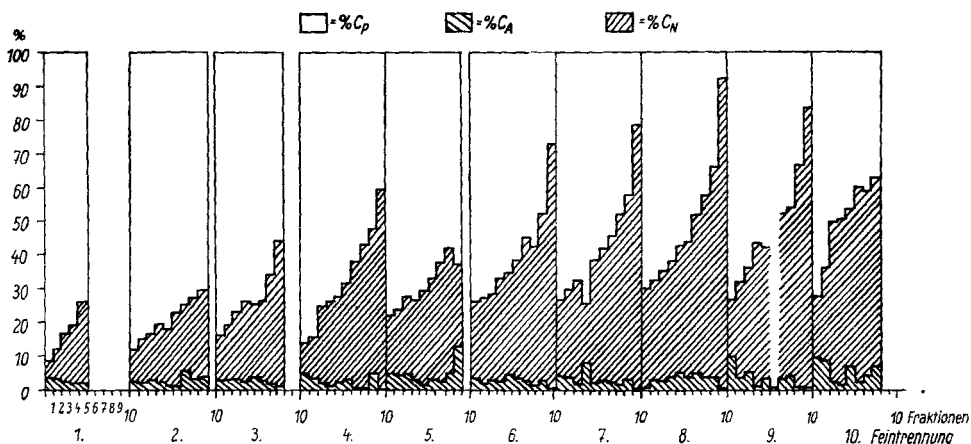


Abb. 5. Kohlenstoffverteilung der Fraktionen des Isooktaneluates I nichtaddierbarer Anteil 3 nach der n-d-M-Methode

⁹⁾ M. FINKE u. G. HEINZE, Chem. Techn. 14, 299 (1962).

wobei zuerst 600 ml Substanz an der 50-mm-Säule in 10 Fraktionen zu 60 ml, diese 10 Fraktionen dann einzeln an der 30-mm-Säule in je 10 Fraktionen zu 6 ml getrennt wurden (vgl. 9)). Von allen 100 Fraktionen wurden Dichte, Refraktion, Molgewicht und Bromzahl sowie die Strukturgruppenverteilung bestimmt. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse der n-d-M-Methode¹⁰⁾. Hier, wie auch bei den Kennzahlen, ist noch eine starke Überschneidung zwischen den

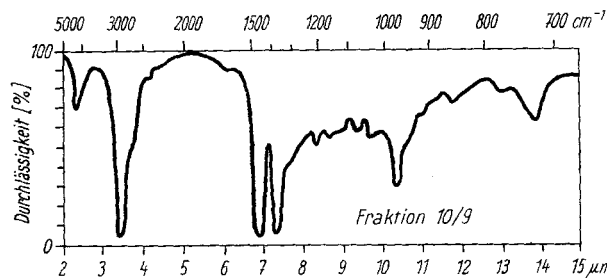


Abb. 6. IR-Spektrum der Fraktion 10/9 des nichtaddierbaren Anteils 3

in den letzten Fraktionen der Chromatogramme 7 bis 9 jedoch hydrierte Ringsysteme mit bis zu 4 Ringen pro Durchschnittsmolekül vorhanden sein müssen. Ein endgültiger Beweis für die Gegenwart derartiger Ringsysteme konnte allerdings nicht erbracht werden.

Die Lage der Fraktionen im Strahlendiagramm nach Terres umfaßt einen engen Kohlenstoffbereich, strukturell jedoch den großen Bereich von Isoparaffinen bis zu Dreiringverbindungen. Für höhere Ringsysteme ist hiernach kein Anhaltspunkt zu finden. Auch aus den IR-Spektren sind solche kondensierten Naphthene nicht zu erkennen. Lediglich eine Intensitätsabnahme der Bande der $-\text{CH}_2-$ Rocking-Schwingung bei $13,8 \mu$ läßt auf eine Abnahme der aliphatischen CH_2 -Gruppen schließen. Auffällig ist in den Spektren eine Bande bei $10,35 \mu$, die in den Endfraktionen der Chromatogramme 9 und 10 deutlich auftritt und die bis jetzt nicht eindeutig zugeordnet werden konnte (Abb. 6). Über eingehendere infrarotspektroskopische Untersuchungen, die zum Teil noch in Arbeit sind, soll später ausführlich berichtet werden.

2. Zerlegung des Isooktaneluates II (JO II)

Die aus der Gruppentrennung des Rohextraktes (vgl. 1) erhaltene Übergangsfraction JO II (vgl. auch 2), Bild 2) enthält erwartungsgemäß steigende Anteile aromatischer Verbindungen. Im Gegensatz zum JO I, das keine aromatischen Verbindungen, keinen Schwefel und keinen Stickstoff enthält und völlig farblos ist, ist das JO II zunehmend gelblich gefärbt, besitzt einen deutlichen Schwefel- und Stickstoffgehalt und zeigt im Spektrum ausgeprägte Banden aromatischer Strukturen (Abb. 7 sowie Tafel 1 in 2)).

Da diese Fraktion mit 15% des Gesamtextraktes nur einen kleinen Teil ausmacht, wurde sie durch einmalige Chromatographie an einer 18 m-Stahl-

¹⁰⁾ K. VAN NES u. H. A. VAN WESTEN, „Aspects of the Constitution of Mineral Oils“, Amsterdam — New York 1951.

einzelnen Chromatogrammen zu beobachten. Allgemein nimmt % C_N gegen Ende jedes Chromatogramms auf Kosten von % C_P zu. Die Berechnung der Ringzahlen ergibt für R_N steigende Werte von 0,4 bis etwa 4 in den letzten Fraktionen. Das würde bedeuten, daß in den ersten Fraktionen neben Naphthenen auch noch Isoparaffine vorhanden sind,

säule mit 50 mm Durchmesser in 10 Fraktionen zerlegt. Einsatz und Fraktionsgröße entsprachen den in ⁹⁾ angegebenen Bedingungen. Eluiert wurde hier mit 110 l Isooktan und zum Schluß mit 30 l Benzol. Die Chromatographie dieses Produktes dauerte etwa 5 Tage. Die erste Substanz erschien nach etwa 25 l Vorlauf, der Anfall der Fraktionen erstreckte sich über etwa 96 Std. Den Substanzanfall/Zeit und die Ausbeuten bei der Chromatographie zeigt Tab. 3; die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,93 l/Std., entsprechend 1,26 ml/cm³ Min.

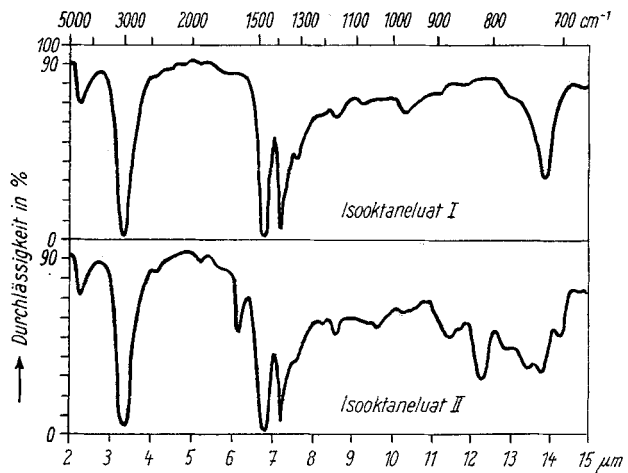


Abb. 7. IR-Spektren von Isooktaneluat I und II

Die erste Fraktion neigt zur Kristallisation, die weiteren Fraktionen sind flüssig mit zunehmender Gelbfärbung. Die Kennzahlen der 10 Fraktionen sowie die Ergebnisse der Kohlenstoffverteilung nach der n-d-M- sowie E-d-M-Methode¹⁰⁾¹¹⁾ sind in Abb. 8 zusammengestellt. Refraktion und Dichte steigen stetig an, während das Molekulargewicht absinkt. Dem starken Ansteigen der S-Werte steht ein deutlicher Abfall der C- und H-Werte gegenüber. Der Vergleich der Kohlenstoffverteilung nach den beiden Methoden zeigt deutlich eine Zunahme von % C_A auf Kosten von % C_P. Das wird auch bei der Berechnung der Ringgehalte deutlich,

Tabelle 3
Verlauf der Chromatographie des Isooktaneluates II

Frakt. Nr.	Anfall in Min.	Ausbeute [g]	Ausbeute [%]
JO II — 1	1440	64,3	11,7
2	320	51,6	9,5
3	310	48,1	8,8
4	355	49,1	9,0
5	460	51,5	9,5
6	630	50,6	9,3
7	825	52,4	9,6
8	1085	53,4	9,8
9	85) mit	54,1	9,9
10	255) Bzl.	56,2	10,3
Gesamt	5765 Min.	531,3 g	97,4%

¹¹⁾ H. HRAPIA, Freib. Forsch. Hefte A 221, 23 (1962).

die einen Anstieg von Zwei- auf Dreiringssysteme anzeigen. Allerdings ist jeweils nur ein Ring davon aromatisch. Die Einordnung der Fraktionen in das Strahlendiagramm nach Terres bestätigt ebenfalls diese Zunahme

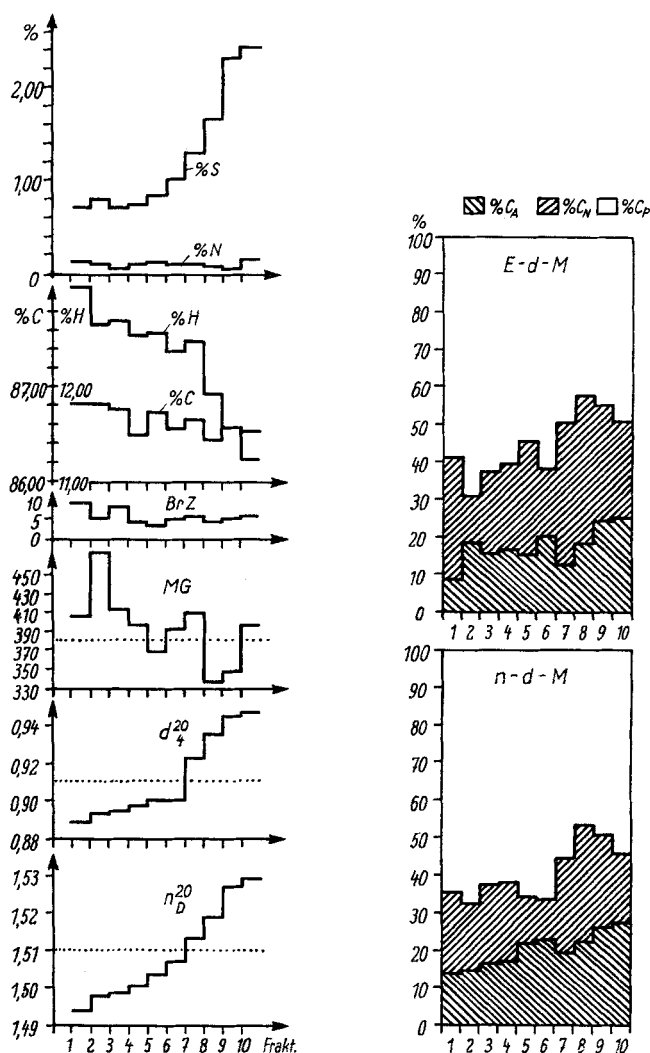


Abb. 8. Kennzahlen und Kohlenstoffverteilung des Isooktaneluates II

(Abb. 9). Die Fraktionen 1—6 liegen im Bereich der Zweiringverbindungen, die Fraktionen 7—10 im Bereich der Dreiringverbindungen. Die Zahl der Seitenketten-C-Atome müßte nach den Ergebnissen der Strukturgruppen- bzw. Elementaranalysen bei den Zweiringverbindungen zwischen 17—19, bei den Dreiringverbindungen zwischen 10—14 liegen.

Die IR-Spektren dieser wie auch der Fraktionen des nachfolgenden Benzoleluates zeigen gemeinsam durch die stark ausgeprägte Bande bei $12,25\mu$ das Vorliegen p-substituierter Strukturen an (vgl. Abb. 7). Alle Aromatenbanden verstärken sich mit zunehmender Fraktionszahl, wobei die bei $14,35\mu$ durch ein Intensitätsmaximum geht. Tiefergreifende Schlüsse lassen sich bei qualitativer Betrachtung der Spektren jedoch nicht ziehen.

3. Zerlegung des Benzoleluates (BE)

Das Benzoleluat besitzt gegenüber den bisher genannten Produkten eine noch dunklere Farbe (rotbraun) und deutliche grüne Fluoreszenz sowie den höchsten Gehalt an aromatisch gebundenem Kohlenstoff, Schwefel, und Stickstoff. Der Anteil dieses Produktes ist mit 47% gleichzeitig ein

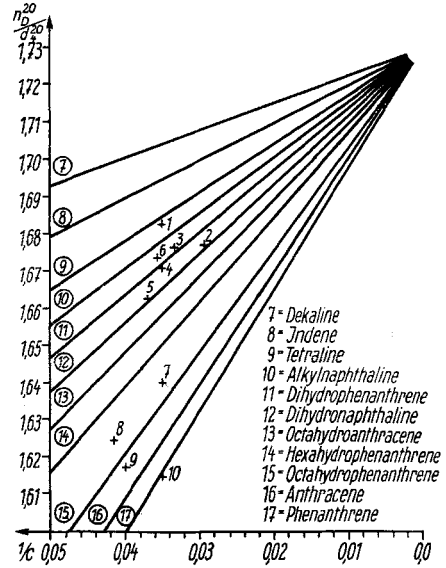


Abb. 9. Fraktion des Isooktaneluates II im Strahlendiagramm

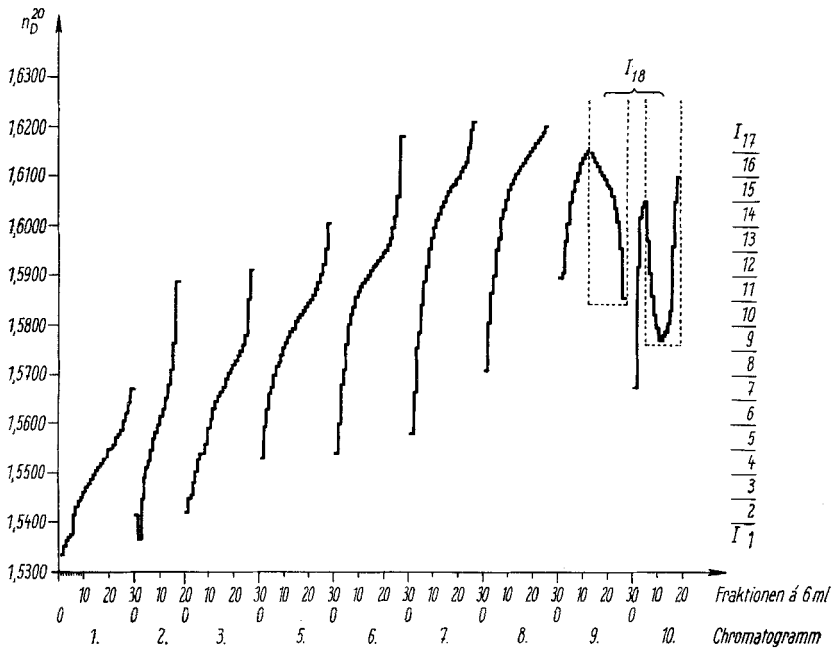


Abb. 10. Chromatogramme der 1. Feintrennung des Benzoleluates

Maß für die intensive Raffinationswirkung der Extraktion unter den gewählten Bedingungen¹⁾).

Da von diesem Produkt eine größere Menge zur Verfügung stand, wurde die chromatographische Zerlegung mehrfach in folgender Weise wiederholt: Etwa 1600 g BE wurden an einer 18-m-Säule mit 50 mm l. W. in 10 Fraktionen zu je 160 ml zerlegt. Diese 10 Fraktionen wurden dann einzeln an einem 2×2-m-Säulenpaar mit 45 mm Durchmesser in 6-ml-Fraktionen zerlegt.

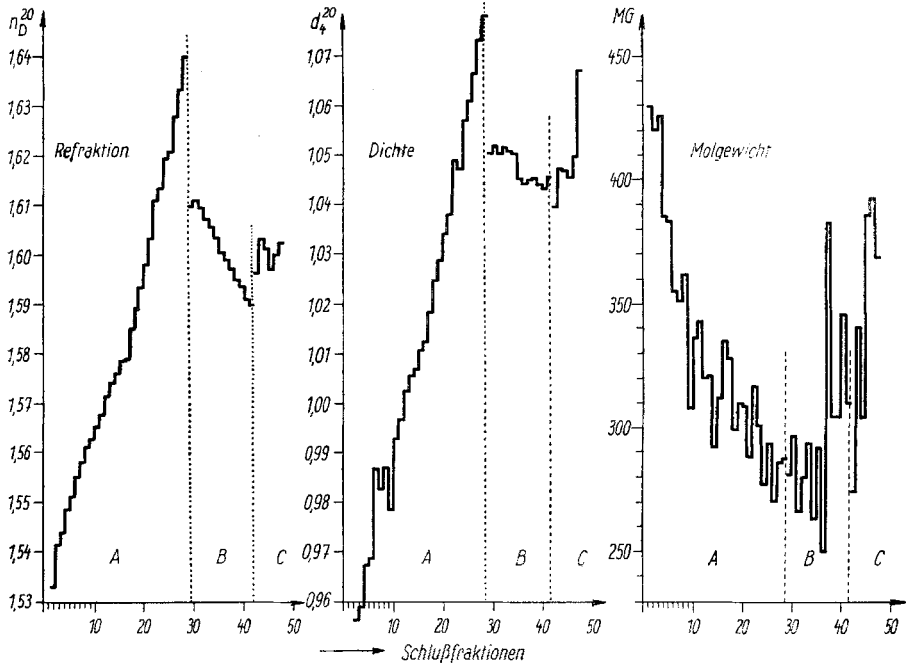


Abb. 11. n_D^{20} , d_4^{20} und MG des Benzoleluates

Abb. 10 zeigt die Refraktionskurven der 10 Chromatogramme. Man erkennt, daß die Überschneidung noch sehr groß ist und daß in den beiden letzten Chromatogrammen Fraktionen erhalten wurden, deren Refraktion wieder abfiel. Die bei dieser 1. Feintrennung erhaltenen Fraktionen wurden nun innerhalb der am Rand der Abb. 10 angezeigten Refraktionsbereiche zu Sammelfraktionen vereinigt, die erneut chromatographiert wurden. Diese Vereinigung und Rechromatographie wurde insgesamt viermal wiederholt, jedoch konnte bereits nach der zweiten Feintrennung keine wesentliche Verbesserung der Auftrennung mehr erreicht werden. Die aus der letzten Feintrennung erhaltenen Fraktionen (Gesamtausbeute 68,4%) wurden schließlich nach ansteigender Refraktion in 28 Schlußfraktionen vereinigt (Teil A).

Die in Abb. 10 erkennbaren, oben erwähnten Fraktionen mit absteigender Refraktion wurden getrennt analog rechromatographiert und ergaben Fraktionen mit den höchsten S- und N-Gehalten (Teile B und C). Die Abb. 11, 12 und 13 zeigen die Ergebnisse der Kennzahlbestimmungen, der E-Analyse, der Strukturgruppenanalyse sowie die Einordnung der Fraktionen in das Strahlendiagramm nach TERRES. Bei allen Kennzahlen ergeben sich drei deutlich unterscheidbare Gruppen, wobei besonders die starke Anreicherung

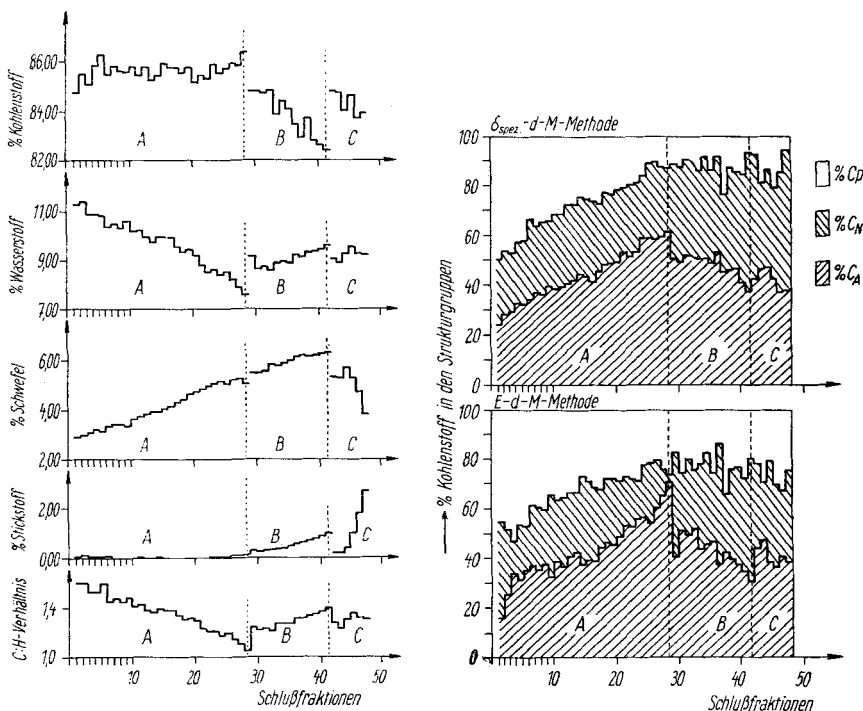


Abb. 12. Ergebnisse der E-Analyse und die Kohlenstoffverteilung des Benzolextraktes

der Schwefel- und Stickstoffverbindungen im Teil B und C auffällt (Abb. 12). Im Strahlendiagramm (Abb. 13) ergeben sich zwei charakteristische Gruppen; hier liegen die Fraktionen der Teile B und C innerhalb eines engen Bereiches von n_D^{20}/d_4^{20} über einen größeren $1/C$ -Bereich verstreut, während die des Teils A innerhalb eines schmalen Bereiches von $1/C$ über große Bereiche des Quotienten n_D^{20}/d_4^{20} verteilt sind. Allen Fraktionen gemeinsam ist ihre Lage im Wahrscheinlichkeitsbereich der Vierringverbindungen, für die TERRES in seinem Strahlendiagramm aus Mangel an Testverbindungen keine Strahlen konstruieren konnte⁴). Das würde die Ergebnisse der Ringanalyse bestätigen, bei der im Durchschnitt zwei Aromat- und zwei Naphthenringe

gefunden wurden. Die Gesamt-C-Zahlen liegen zwischen 30 und 21, bei Annahme von 4 kondensierten Ringen bleiben 12–3 C-Atome für aliphatische Ketten übrig. Daß in den letzten Fraktionen (Teil A) nur sehr kurzkettige Verbindungen vorliegen, wurde auch aus dem niedrigen C:H-Verhältnis von 1:1,1 deutlich.

Eine Anwendung der n-d-M-Methode zur Strukturgruppenanalyse war bei den hohen Gehalten an % C_A, % N und % S nicht möglich. Deshalb

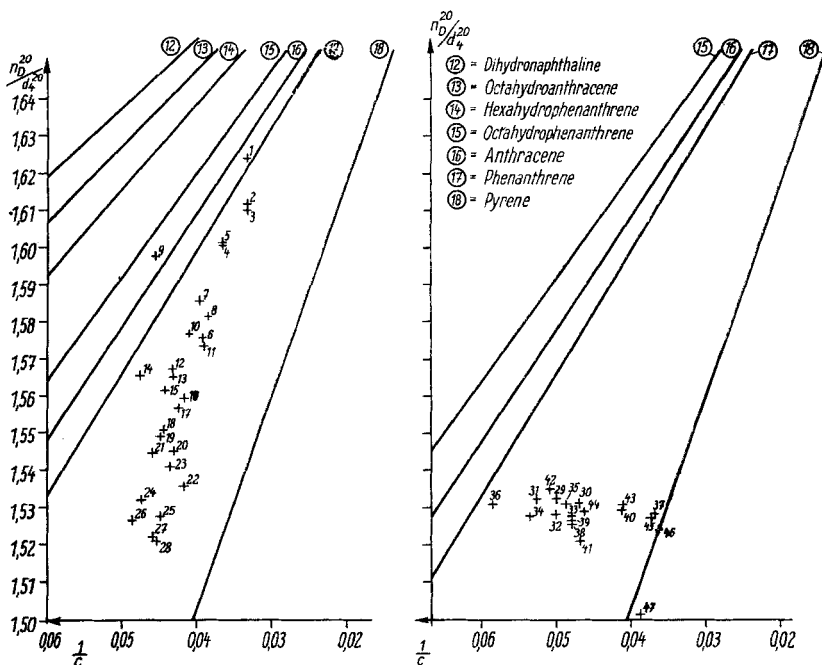


Abb. 13. Lage der Fraktionen des Benzoleluates im Strahlendiagramm (Ausschnitt)

wurde hier als Vergleich zur E-d-M-Methode¹¹⁾ die von MARTIN und SANKIN für die Analyse von Aromatenkonzentraten ausgearbeitete Methode benutzt¹²⁾, die an Stelle der Refraktion die spezifische Dispersion ($\delta_{\text{spez.}}$) verwendet. Bei Vorliegen exakter C—H-Analysenergebnisse sind diese beiden Methoden für das vorliegende Produkt als gleichwertig anzusehen.

4. Diskussion

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der vorliegenden Ergebnisse lassen sich allgemeine Schlußfolgerungen über Struktur und Menge der Inhaltsstoffe der Schlußfraktionen ziehen, die einen tieferen Einblick in die

¹²⁾ C. C. MARTIN u. A. SANKIN, *Analyt. Chem.* **25**, 206 (1953).

Zusammensetzung des Extraktes gestatten. Allgemein wurde die schon von SSERGLJENKO¹³⁾ 14) getroffene Feststellung bestätigt, daß außer n- und iso-Paraffinen die Moleküle höherer Erdölfractionen gemischte Strukturen aus aliphatischen Ketten, naphthenischen und aromatischen Ringen darstellen. In der sowjetischen Literatur hat sich für diese Art Moleküle die Bezeichnung „Hybridstruktur“ eingebürgert.

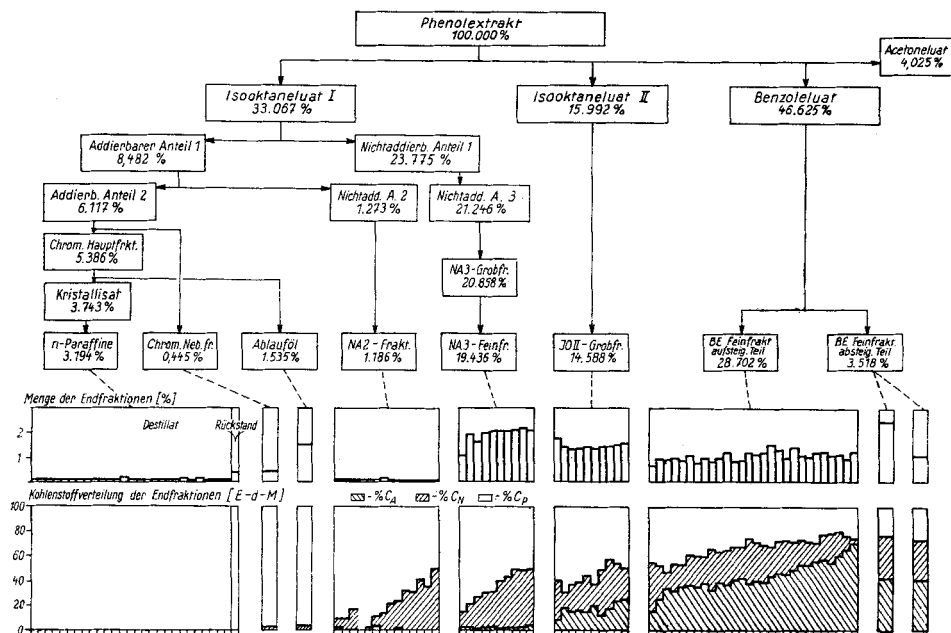


Abb. 14. Gesamtschema mit Mengenbilanz

In der vorliegenden Arbeit gelang es, Paraffine und Naphthene, Monoaromaten und Diaromaten chromatographisch voneinander zu trennen und weiter zu zerlegen. Abb. 14 zeigt nochmals das gesamte Trennschema des Extraktes gleichzeitig mit den Ausbeuten (in Gew.-%, bezogen auf den Gesamtextrakt) und der Kohlenstoffverteilung der Endfraktionen.

Unter den Paraffin-Cycloparaffinen sind n-Paraffine und endständig verzweigte Isoparaffine nur in geringen Mengen enthalten, von denen die n-Paraffine der Kettenlänge C_{22} — C_{30} nach Harnstoffaddition, fraktionierter Kristallisation und Vakuumdestillation als einzige Verbindungen in praktisch reinem Zustand erhalten werden konnten (vgl. Abschnitt 1.2). Der überwiegende Teil der Paraffin-Cycloparaffinfraktion (JO I) besteht

¹³⁾ S. R. SSERGLJENKO u. a., Trudy Inst. Nefti Akad. Nauk SSR, **12**, 102—167 (1958).

¹⁴⁾ S. R. SSERGLJENKO u. a., Izvest. Akad. Nauk Turkmen. SSR, **1959** Nr. 4, S. 10.

aber aus Cycloparaffinen mit normalen oder verzweigten Seitenketten. Die langkettigen Verbindungen ohne Verzweigungen konnten im Produkt NA 2 (vgl. Abschnitt 1.3.1) angereichert werden, in dem Isoparaffine mit wahrscheinlich endständiger Verzweigung (C_{28} — C_{33}), Alkylcyclohexane mit 26 bis 30 und Alkyldekaline mit etwa 17 C-Atomen in Seitenketten enthalten sind. Diese Verbindungen sind mit Harnstoff nur bedingt additionsfähig. Die stark verzweigten Isoparaffine bzw. Isoalkylnaphthene, die mit Harnstoff keine Komplexe bilden, sind in den Fraktionen des NA 3 angereichert (vgl. Abschnitt 1.3.2) und enthalten mono- bis tetracyclische Naphthene. Nach den von SSERGIJENKO¹⁴⁾ und PETROW¹⁵⁾ mitgeteilten Daten über mehrkernige Alkylcyclopentane und -hexane scheint es möglich, daß die vorliegenden Naphthene dem Typ der Di-cyclohexylalkyl- oder Di-dekalylalkylverbindungen angehören. Unter diesen Voraussetzungen können folgende C-Zahlen für aliphatische Ketten erwartet werden:

bei den Monocyclen	20—23 C-Atome,
bei den Dicyclen	15—18 C-Atome,
bei den Tricyclen	8—10 C-Atome und
bei den Tetracyclen	4—6 C-Atome.

Exakte Aussagen über die tatsächlichen Strukturen können vorläufig noch nicht gemacht werden.

Die sogenannten Monoaromaten, d. h. Verbindungen mit nur einem aromatischen Ring, machen etwa 16% des Gesamtextraktes aus (JO II). Diese Verbindungen ließen sich durch Chromatographie in zwei unterscheidbare Gruppen zerlegen: Monoaromaten mit einem Naphthenring und 14—24 C-Atomen in Seitenketten und Monoaromaten mit 2 Naphthenringen und 10—20 C-Atomen in Seitenketten. Das Verhältnis der beiden Gruppen beträgt etwa 2 : 1.

Als Diaromaten werden die Verbindungen des BE bezeichnet, da sie 2 aromatische Ringe pro Molekül enthalten. Zusätzlich sind 2 naphthenische Ringe vorhanden. Diese Gruppe beträgt etwa 47% des Extraktes und enthält außerdem den größten Teil der Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Die Gesamt-Kohlenstoff-Zahlen liegen zwischen 30—21, bei Annahme von 4 kondensierten Ringen entfallen 12—3 C-Atome auf aliphatische Ketten. Trotzdem Silikagel für die Chromatographie von Aromaten als wenig geeignet angesehen wird, gelang durch intensive Chromatographie die Auftrennung des Produktes in Fraktionen mit fallendem Molgewicht, wobei die Verringerung auf Kosten des paraffinischen Kohlenstoffes erfolgt.

¹⁵⁾ A. D. PETROW u. a., Journ. priklad. Chim. (Moskau) **30**, 1769 (1960).

Zu den bei den vorliegenden Untersuchungen angewendeten Strukturgruppenanalysenmethoden soll abschließend noch folgendes bemerkt werden:

Die n-d-M-Methode¹⁰⁾ — entwickelt auf der Basis gesättigter Mineralölfractionen ohne größeren Heteroatomgehalt — wird in ihrer Aussage immer dann unzuverlässig, je weiter man sich reinen Stoffgruppen nähert bzw. je mehr Heteroatome ein Produkt enthält. Im Gegensatz dazu ist die E-d-M-Methode¹¹⁾ nur auf Messungen an reinen Individuen aufgebaut, berücksichtigt also nicht die möglicherweise vorhandenen Einflüsse der Verbindungen untereinander. Der große Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit, beliebige Mengen an Doppelbindungen oder Heteroatomen in die Berechnung einbeziehen zu können. Die Methode von TERRES⁴⁾, der die verschiedenen Strukturtypen in ein Strahlendiagramm n_D^{20}/d_4^{20} gegen $1/C$ einordnet, gibt bei möglichst weitgehender Anreicherung einer Molekülart sehr anschauliche Ergebnisse. Abweichungen zwischen den Ergebnissen verschiedener Methoden treten immer da auf, wo ein hoher Anreicherungsgrad einer bestimmten Strukturgruppe erreicht wurde.

Die Durchführung der umfangreichen Arbeiten wäre nicht möglich gewesen ohne die tatkräftige und interessierte Mitarbeit von Fräulein I. KUNZE, Fräulein W. TIPPNER und Herrn B. NEUMÜLLER, denen wir an dieser Stelle Dank sagen.

Erläuterung der Abkürzungen:

- NÖ I = Neutralöl I (Destillationsfraktion Siedelage 420—480 °C).
JO I = Isooktaneluat I
AA 2 = Addierbarer Anteil 2 nach zweimaliger Harnstoffaddition des JO I
NA 2 = Nichtaddierbarer Anteil 2 aus der Nachaddition des addierbaren Anteils 1
NA 3 = Nichtaddierbarer Anteil 3, in beiden Additionen nicht addiert
JO II = Isooktaneluat II
BE = Benzoleluat

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1963.