

thode zur Auftrennung von Kohlenwasserstoffmischungen in Fraktionen weitgehend ähnlicher Konstitution.

ZERBE und HÖTER [7] beschreiben eine Methode zur Untersuchung von Schmierölen, bei der entparaffinierte Maschinenöledestillate durch chromatographische Adsorption an Bleicherde in Fraktionen weitgehend zugehöriger Konstitution zerlegt werden.

Von den Eluatfraktionen wurden Viskositätsbestimmungen durchgeführt und das Viskositätstemperaturverhalten berechnet.

Aus Dichte und Brechungsahl, die mit fortschreitender Eluierung ansteigen, sowie Molgewicht und Anilinpunkt, die mit fortschreitender Eluierung abfallen, wurde nach WATERMANN der Gehalt an aromatischen, naphthenischen und paraffinischen Anteilen bestimmt.

Aus den erhaltenen Kenndaten gewinnen die genannten Verfasser gute Kenntnis über die Inhaltsstoffe der untersuchten Öle.

Es werden Zusammenhänge zwischen Brechungsindex und Viskositätsindex erkannt und eine graphische Auswertung abgeleitet.

Die durchgeführte Analyse gibt an, in welcher Qualität und Menge ein gesuchtes Endprodukt im Ausgangsöl enthalten ist. Die beschriebene Methode dringt tiefer in das Mischgefüge der Mineralschmieröle ein als alle bisher genannten.

Die in den Eluatfraktionen ermittelten Kenndaten verlieren mit zunehmender Trennschärfe den Charakter von Summenwerten. Damit hat sich die Kombination der chromatographischen Adsorption mit dem Ringanalysenverfahren als fruchtbare Weiterentwicklung der Öluntersuchungsmethoden erwiesen.

Die Analyse eines Kohlenwasserstoffgemisches mit physikalischen Hilfsmitteln kann gelingen, wenn die physikalischen Konstanten der im Gemisch vorhandenen Einzelindividuen bekannt sind.

Für eine große Anzahl von Kohlenwasserstoffen im Siedebereich bis 200°C haben WARD und KURTZ [8] die in der Literatur verfügbaren Werte für Siedepunkte, Brechungsindices, Dichte und Dispersion zusammengetragen und durch Umrechnen auf Normaltemperatur vergleichbar gemacht.

Außer den genannten Kennzahlen sind von den Verfassern zwei abgeleitete Konstanten angegeben, die wichtige Gruppeneigenschaften zum Ausdruck bringen:

Refractivity Intercept ($= RI$) $= n - \frac{d}{2}$ und spez.

$$\text{Dispersion} = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4$$

Beiden Beziehungen kommt bei der Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen in den Siedegrenzen zwischen 10 und 200°C besondere Bedeutung zu. Stellt man z. B. die Beziehung zwischen Dichte und Siedepunkt von Kohlenwasserstoffen graphisch dar, so erkennt man, daß mit zunehmendem Siedepunkt die Dichten der Paraffine und Naphthene stark, die der Aromaten nur wenig zunehmen.

Dabei haben, gleiche Höhe des Siedepunktes vorausgesetzt, die Paraffine die niedrigsten, die Aromaten die höchsten Werte.

Benutzt man jedoch die Beziehung $n - \frac{d}{2}$ als Ordinate, so zeigt sich bei weitgehender Unabhängigkeit vom Siedepunkt eine neue Reihenfolge:

Die höchsten Werte haben die aromatischen, die niedrigsten — je nach Ringanzahl — die naphthenischen Kohlenwasserstoffe. Die Werte für Paraffine liegen zwischen den der Aromaten und Naphthene (Bild 4).

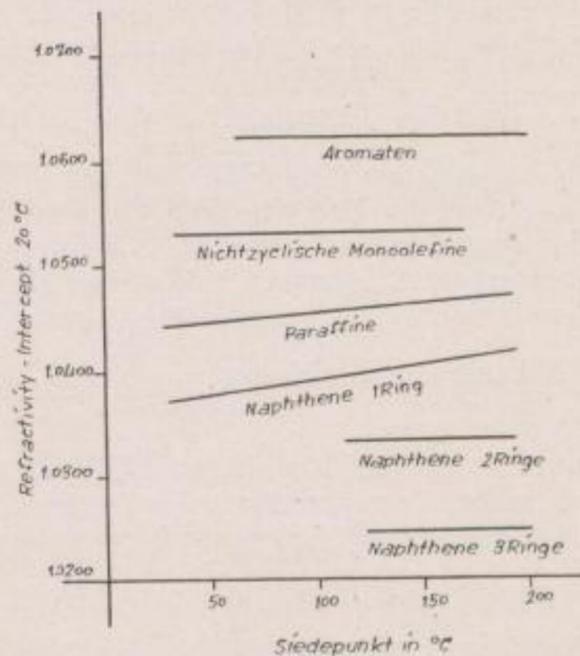


Bild 4

Die zweite bedeutungsvolle Beziehung, die spez. Dispersion, ist ein Maß für die „Aromaticity“

Stellt man diese Beziehung als Funktion des Siedepunktes von Kohlenwasserstoffen dar, so erkennt man, daß die zunehmende Zahl oder die Anordnung der Doppelbindungen aus den steigenden Dispersionswerten leicht erkannt werden kann.

Paraffine und Naphthene, die keine π -Elektronen besitzen, haben spez. Dispersionswerte unter 100 (Bild 5).

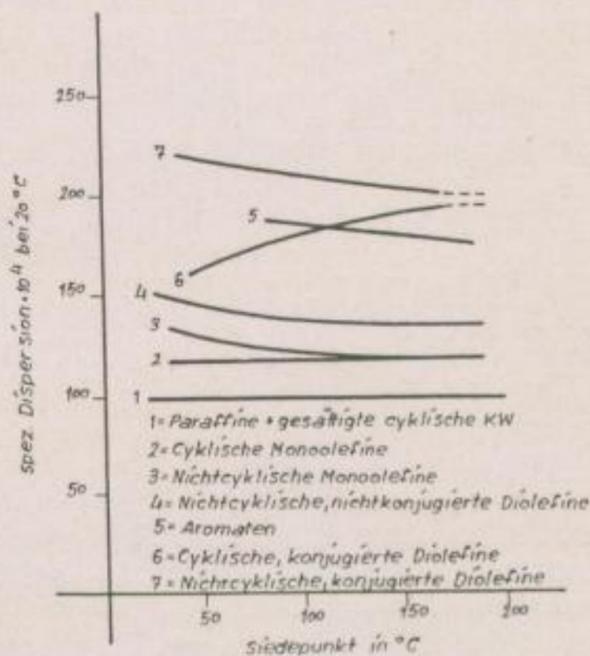


Bild 5

Die beiden abgeleiteten Beziehungen gestatten damit zunächst ein qualitatives Einordnen von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffmischungen in Kohlenwasserstoffklassen.

Da diese Beziehungen von der Kettenlänge ziemlich unabhängig sind, werden sie unter gewissen Einschränkungen auch für höher molekulare Stoffe, z. B. Schmieröle, Anwendung finden können.

Unter Benutzung der genannten Beziehungen haben GOODING, ADAMS und RALL [9] ein quantitatives