

Ammoniaklaboratorium Oppau



Labor-Bericht Nr. 1666
2. August 1940. Pa.

3439 - 30/5.01-19

Handwritten scribbles or initials, possibly "E. 1940".

VERWALTUNG I.
2. NOVEMBER 1941
Beantwortet am:

Dr. Leithe .

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzin, Mittelölen und Paraffinen.

(274)

Herrn Dr. Roden,

Mr 24/11

1) Pausen

2) Bräunung

3) Paa

}

Zur Veranschaulichung,
Paa Ergebnis
Ergebnis

275

22. 5. 1940

Übersicht

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzinen, Mittelölen und Paraffinen .

Das im [] Labor.-Bericht Nr. 1615 (vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe) beschriebene Verfahren zur Bestimmung der n-Paraffine in höhermolekularen Kohlenwasserstoffgemischen ($>C_{16}$) wurde durch geeignete Abänderungen auch der Analyse von Benzinen und Mittelölen angepaßt.

Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen ermittelt, bei denen Antimonpentachlorid in CCl_4 -Lösung mit n-Paraffinen etwa von Hexan an noch nicht, mit Isoparaffinen und Naphthenen aber vollständig reagiert. Zur Bestimmung des Gehaltes an den nicht in Reaktion getretenen n-Paraffinen wird mit einem gemessenen Volumen Tetra gearbeitet und aus der Dichte der Tetralösung der n-Paraffingehalt auf rasche und einfache Weise ermittelt.

Auf diese Weise gelingt es, den Gehalt von Kohlenwasserstoffgemischen (von C_6 - etwa C_{30}) an n-Paraffinen in etwa 4 Stunden auch von ungeschulten Kräften mit einer Genauigkeit von etwa 4-7 % bei Benzinen und etwa 2-4% bei Mittelölen und Gatschen zu bestimmen.

Auch in Olefinen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Fettsäuren u. dgl. kann nach dem neuen Verfahren der Gehalt an verzweigten Kohlenstoffketten festgestellt werden, indem diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen (Hydrierung, Raney-Nickel, Clemmensenreduktion usw.) zunächst in die ihnen zugrundeliegenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt werden.

Das Verfahren findet hier vielseitige Verwendung zur Untersuchung von Erdölfractionen, Produkten der Kohlehydrierung, Reaktionsprodukten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aber für Produkte der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, für Derivate wie Olefine, Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren.

276

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzin, Mittelöl und Paraffin.

Während zur Bestimmung des Gehaltes zu Aromaten, Olefinen und Naphthenen in Kohlenwasserstoffgemischen eine große Anzahl analytischer Verfahren bekannt ist, von denen mehrere einigermaßen befriedigende Ergebnisse liefern, bot die Bestimmung der n-Paraffine neben Isoparaffinen bisher große Schwierigkeiten.

Ein in Oppau von Herrn Dr. v. Reibnitz (s. des. en. Labor.-Ber. Nr. 1151 vom 21.2. 1931, sowie Nr. 1304 vom 15.3.33) entwickeltes Verfahren gestattet die genaue und zuverlässige Durchführung dieser Bestimmung in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen etwa bis zum Nonan mit Hilfe von $P_2O_5-H_2SO_4$ Gemischen, ist aber ziemlich langwierig. Mit anderen Verfahren, z.B. mit verdünnter HNO_3 im Rohr nach Konowalow u.A. konnten befriedigende Ergebnisse nicht erzielt werden. Dagegen ließ die von Schaarschmidt¹⁾ in die Kohlenwasserstoffanalyse eingeführte Reaktion mit Antimonpentachlorid nach geeigneten Abänderungen die Möglichkeit einer raschen quantitativen Trennung erwarten, wenn auch die von Schaarschmidt selbst angegebene Ausführungsweise noch keine zuverlässigen und allgemein brauchbaren Resultate ergeben hatte.

Fußend auf der genannten Reaktion der Isoparaffine mit $SbCl_5$ wurde vor etwa einem Jahr ein Verfahren zur n-Paraffinbestimmung in hochsiedenden Produkten (Paraffingatschen, Ozokeriten usw.) angegeben²⁾, bei welchem durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (CCl_4 als Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) die Einwirkung des $SbCl_5$ auf Isoparaffine und Naphthene erstmalig einigermaßen quantitativ geleitet werden konnte, ohne daß hierbei die n-Paraffine merklich angegriffen wurden. Es konnten demnach Bestimmungen des n-Paraffingehaltes in synthetischen Paraffinen, in Erdöl- und Braunkohlenparaffinen durchgeführt werden, die brauchbare und interessante Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der Eignung der Paraffine für die Paraffinoxydation lieferten³⁾.

1) Schaarschmidt und Marder, Angew. Chemie 1933, 151.

2) Labor-Bericht Nr. 1615 vom 13. Mai 1939, Dr. Lütke

3) " " " Nr. 1614 " 30. Januar 1939 "

278

-3-

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der weitere Ausbau des Verfahrens mit dem Ziele, auch in Benzin und Mittelöl die Bestimmung der n-Paraffine durchzuführen. Dieses Ziel konnte mit Hilfe einer Reihe von zusätzlichen Maßnahmen erreicht werden, sodaß nunmehr eine allgemein brauchbare, rasch und auch von ungeschulten Kräften durchführbare Analysenmethode mit befriedigender Genauigkeit vorliegt.

Die Verdünnung des $SbCl_5$ mit Tetra hatte sich als notwendige Voraussetzung für eine vollständige Entfernung der Isoparaffine und Naphthene erwiesen, ohne hierbei die n-Paraffine an der Reaktion teilnehmen zu lassen. Da die Trennung der mit $SbCl_5$ nicht in Reaktion getretenen n-Paraffine vom Tetrachlorkohlenstoff bei Benzinen und den niedriger siedenden Gliedern des Mittelöles durch Destillation nicht möglich ist, wurde die indirekte Analyse auf Grund der Dichtebestimmung herangezogen, wobei Erfahrungen bei der Ausarbeitung der pyknometrischen Fettbestimmung¹⁾ verwertet werden konnten.

Im einzelnen hat sich auf Grund zahlreicher variierender Versuchsreihen zur Feststellung der günstigsten Bedingungen folgende Ausführungsform der Bestimmung ergeben: In ein 50 cm^3 -Rundkölbchen mit angeschliffenem Liebigkühler wird so viel Kohlenwasserstoff eingewogen, daß der erwartete Isoparaffin- und Naphthengehalt etwa $0,7\text{ g}$ (bei Benzin)- 1 g beträgt.^{x)}

Man pipettiert 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff hinzu, löst vollständig und setzt 5 cm^3 Antimonpentachlorid aus einem kleinen Meßzylinder in einem Guß zu. Hierauf wird sofort mit dem Schliffkühler verbunden, dessen anderes Ende mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. Im Falle des Eintretens einer heftigeren Reaktion wird kurze Zeit mit Eiswasser gekühlt. Sodann wird 3 Stunden in ein auf 40° temperiertes Wasserbad gestellt. Hierauf wird das Kölbchen wieder vom Kühler genommen, genau 25 cm^3 Tetra hinzupipettiert, einige Zeit umgeschwenkt und die Tetraschicht in einen Scheidetrichter möglichst vollständig abgegossen, ohne daß Teer mitgerissen wird. Man schüttelt die Tetra-Lösung zur Entfernung des unverbrauchten $SbCl_5$ mit 100 cm^3 einer Salzsäure, bestehend aus 2 Vol. konz. HCl und 1 Vol. Wasser, 1-2 Minuten sehr kräftig durch und läßt die untere Schicht, die jetzt nur mehr Tetra und unveränderten Kohlenwasserstoff^{xx)} enthält, in ein 25 cm^3 -Stopseipyknometer^{xxx)} ab, wobei man zwecks Zurückhaltung von Feuchtigkeit in das

1.) W. Leithe, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 67, S.441 (1934)

vorher sorgfältig getrocknete Ablaufrohr des Scheidetrichters einen etwa 1 cm langen Tallebausch einschleibt.

Das mit der Tetralösung gefüllte Pyknometer wird in einem Thermostaten-Wasserbad eine halbe Stunde auf genau 20° (± 0,2°) temperiert, auf die Marke eingestellt und gewogen.

Erläuterungen:

x) Da manche Isoparaffine zur Reaktion einen bestimmten Überschuß SbCl₅ benötigen, die niedrigeren Glieder der n-Paraffine in Gesellschaft mit i-Paraffinen sich bei großem Überschuss an SbCl₅ aber an der Reaktion beteiligen, ist es insbesondere bei der Benzinanalyse wichtig, die angegebenen erprobten Konzentrations- und sonstigen Reaktionsbedingungen genau einzuhalten. Bei Proben gänzlich unbekanntem n-Paraffin-gehalte wägt man als Vorbestimmung etwa 1,5-2 g ein und führt auf Grund des erhaltenen Befundes eine genauere Bestimmung mit der richtigen Einwaage aus.

xx) Mit SbCl₅ reagieren unter Bildung von in CCl₄ unlöslichen Reaktionsprodukten: alle Kohlenwasserstoffe mit tertiärem C-Atom sowie die Olefine, Aromaten und Sauerstoffverbindungen bilden z.T. in Tetra lösliche Reaktionsprodukte (Halogenderivate), welche Fehler verursachen. Zweckmäßig werden daher vor der Bestimmung die Aromaten und Sauerstoffverbindungen mit 98%iger H₂SO₄ entfernt. Bei stark olefinhaltigen Benzinen ist wegen der hierbei auftretenden Olefin-Polymerisationsprodukte nach der H₂SO₄-Behandlung auf die ursprünglichen Siedegrenzen nachzufractionieren. Mit SbCl₅ reagieren nicht: alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, die nur CH₃-CH₂- und -C-Gruppen, d.h. keine tertiären Kohlenstoffe tragen. Außer den n-Paraffinen reagieren demnach nicht mit SbCl₅: Cyclohexan und z.B. 2,2-Dimethylbutan, wohl aber reagieren Methylcyclohexan und Isooktan, welche beide auch tertiäre Kohlenstoffe tragen.

xxx) Hinreichend genau und sehr bequem zu handhaben sind Stöpselpyknometer in der Form der üblichen Meßkölbchen mit ca. 4 mm lichter Weite in der Kapillare. Das Einfüllen und Ausgießen ^{auch} wässriger Flüssigkeiten bereitet keine Schwierigkeit, wenn man eine Glaskapillare zum Ein- und Ausströmen der Luft einführt.

290

Die Berechnung des Gehaltes an n-Paraffinen aus dem Gewicht des Pyknometers erfolgt folgendermaßen:

$$\text{Aus der Mischungsregel d Gemisch} = \frac{g \text{ Tetra} + g \text{ Paraff.}}{V \text{ Tetra} + V \text{ Paraff.}}$$

$$\text{folgt: } \% \text{ n-Paraff.} = \frac{30 (d \text{ Tetra} - d \text{ Lösung})}{d \text{ Lösung} - 1} \cdot \frac{100}{6 \text{ Pipetange}}$$

Als d Paraffin wird die Dichte des dem mittleren Siedebereich der Probe entsprechenden n-Paraffins eingesetzt. Hierbei sind die Abweichungen von der Mischungsregel zu beachten, da n-Paraffine und Tetrachlorkohlenstoff beim Mischen eine merkliche Dilatation ergeben. Es wurden daher die Dichten einiger reiner n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan, n-Hexadekan n-Eikosan) in Substanz und in Tetralösung bestimmt und hierbei festgestellt, daß die Dichten der n-Paraffine in Tetralösung um 0,009-0,01 Einheiten niedriger sind wie in Substanz. Tabelle I enthält auf Grund dieser Messungen die Dichten der n-Paraffine in Substanz und in Tetralösung. Letzterer Wert des Kohlenwasserstoffs vom mittleren Siedepunkt der Probe ist als d Paraffin in obige Formel einzusetzen.

Als das Volumen des zugesetzten Tetrachlorkohlenstoffes wurden oben 30 cm eingesetzt. Tatsächlich fließt aber aus den auf Wasserausfluß geeichten Pipetten nicht genau dieses Volumen aus. Es ist daher zweckmäßig, entweder die Pipetten umzueichen oder mit dem tatsächlich ausfließenden Volumen zu rechnen. Der Fehler, der durch Verdampfen von Tetra entsteht, braucht bei sorgfältigem Arbeiten nicht berücksichtigt zu werden.

Geltungsbereich und Genauigkeit des Verfahrens.

Das Verfahren ist anwendbar für Benzine ^{von} etwa C₆^x an, für Mittelöle sowie für feste Paraffine, soweit letztere in Tetra von 20° löslich sind. Ist ein höhermolekulares Paraffin nur mehr in warmem Tetra löslich, so empfiehlt sich die frühere, im ~~Lab. Ber.~~ Lab. Ber. Nr. 1615 beschriebene Arbeitsweise.

Wie erwähnt stören in größerer Menge (> 10%) vorhandene Aromaten sowie

x) Versuche zur Analyse von Butanen und Pentanen sind in Vorbereitung

Sauerstoffverbindungen, welche daher vor der Bestimmung zu entfernen sind.

Da in die Berechnung des *n*-Paraffingehaltes die Dichte der vorhandenen *n*-Paraffine eingeht, muß aus dem Siedintervall der Probe ein Schluß auf die durchschnittliche Kettenlänge der *n*-Paraffine gezogen werden. Dieser erfolgt aber nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn die Siedegrenzen nicht mehr als etwa 50° betragen. Es wird daher häufig zweckmäßig sein, die Probe vor der Analyse in mehrere Fraktionen von 50° Siedintervall zu trennen und in jeder der erhaltenen Fraktionen den *n*-Paraffingehalt gesondert zu bestimmen. Diese Vorgehensweise ist übrigens bei den meisten Analysenverfahren in der Benzinanalyse üblich.

Die erzielbare Genauigkeit der *n*-Paraffinbestimmung ist je nach dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffgemisches verschieden. Während bei Mittelölen und Gatschen mit einem Fehler von etwa 1-4 % zu rechnen ist, beträgt, wie aus den angeführten Testbestimmungen ersichtlich ist, bei niedrigsiedenden Benzin im Heptanbereich der Fehler etwa 4-6%, da es nicht ganz zu vermeiden ist, daß sich eine kleine Menge *n*-Paraffine bei Anwesenheit größerer Mengen Isoparaffine an der Reaktion mit SbCl_5 beteiligt. Immerhin dürfte die erreichte Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreichend sein.

Das Verfahren beschränkt sich naturgemäß nicht nur auf die Bestimmung des Gehaltes an verzweigten Ketten in gesättigten Paraffinen, sondern kann auch auf Olefine, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Fettsäuren u.dgl. angewendet werden, indem man zunächst diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Das Analyseergebnis des Verfahrens ist zunächst nur die Menge der mit SbCl_5 nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe, d.s. die *n*-Paraffine, sofern die Abwesenheit von größeren Mengen cyclischer u. quätärer Kohlenwasserstoffe ohne tertiäres C-Atom aus sonstigen Erfahrungen feststeht. Ob die in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe Isoparaffine oder Naphthene sind, kann durch die Bestimmung nicht entschieden werden, sondern muß weiteren Bestimmungsverfahren (Anilinpunkt, optische Ringanalyse usw.) zur Entscheidung überlassen werden. Es ist durch die SbCl_5 -Reaktion auch darüber keine Entscheidung möglich, ob in den vorliegenden *i*-Paraffinen eine oder mehrere Verzweigungsstellen im Molekül vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist auch ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Isoparaffingehalt und Oktanzahl nicht zu erwarten. Dagegen ist das Verfahren besonders wertvoll, um die Eignung von Kohlenwasserstoffen für chemische Umwandlungen z.B. zur Herstellung von Waschmitteln (Paraffinoxidation,

283

Sulfochlorierung, Sulfierung und Oxidreaktion mit Olefinen) sowie von Olefinen zur Schmierölkondensation festzustellen, d.h. überall dort, wo möglichst unverzweigte Kohlenstoffketten erwünscht sind.

Zusammenfassung

In Weiterentwicklung des im [redacted] Labor.-Bericht Nr. 1615 (vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe) beschriebenen Verfahrens wird die Bestimmung der n-Paraffine auch in Benzinen und Mittelölen beschrieben.

Das neue Verfahren liefert in kurzer Zeit recht genaue und zuverlässige Werte (Fehler bei Benzinen etwa 4-7%, bei Mittelölen und Paraffinen 2-4 %).

Leithe

Tabelle I

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt			d_{20} (in Tetralösung)	d_{20} (in Substanz)
	760mm	15mm	0,5mm Hg		
C ₆ H ₁₄	69			0,650	0,660
C ₇ H ₁₆	98			0,675	0,684
C ₈ H ₁₈	126			0,695	0,703
C ₉ H ₂₀	150			0,709	0,718
C ₁₀ H ₂₂	173			0,720	0,730
C ₁₁ H ₂₄	194	80		0,730	0,740
C ₁₂ H ₂₆	215	98	40	0,740	0,749
C ₁₃ H ₂₈	234	113	55	0,748	0,757
C ₁₄ H ₃₀	253	128	70	0,755	0,765
C ₁₅ H ₃₂	271	142	84	0,760	0,769
C ₁₆ H ₃₄	288	155	96	0,764	0,775
C ₁₇ H ₃₆	303	168	108	0,767	
C ₁₈ H ₃₈	317	180	118	0,770	
C ₁₉ H ₄₀	330	190	128	0,773	
C ₂₀ H ₄₂	345	203	140	0,775	
C ₂₃ H ₄₈		235	170	0,781	
C ₂₅ H ₅₂		252	190	0,785	
C ₃₀ H ₆₂		294	225	0,795	

Testbestimmungen

284

1) Reine n-Kohlenwasserstoffe

Substanz	Einwägung	% n-Paraffine		
		berechnet	gefunden	Diff. %
n-Heptan	1	100	100	0
"	2.5	100	100	0
"	4	100	99	-1
n-Nonan	2	100	100	0
n-Hexadecan	1	100	102	+2
"	3	100	100	0
n-Eikosan	2	100	100	0
Cyklohexan	3	10	100	0

2) Reine Isoparaffine bzw. Naphtene u. Olefine

Hexadecylen	0,7	0	2	+ 2
Dekalin	0,8	0	2	+ 2
3-Methylheptan	0,8	0	-3	+ 3
Vaselineöl	1	ca 0	2	+ 2
Dekalin + 3 Methylheptan + Isooktan	0,6	0	3	+ 3

3. Gemische

Substanzen: 90 n-Paraffin

	berechn.	gefunden	Δ
n-Heptan + 3 Methylheptan	11	10	-1
" "	26	22	-4
" "	50	43	-7
" "	85	80	-5
" + Dekalin	65	66	+1
" + Dekalin + Isooktan	49	53	+4
" " "	65	66	+1
" + Dekalin + Isooktan + 3 Methylheptan	25	25	0
" " "	25	19	-6
" " "	26	22	-4
" " "	86	81	-5
n-Hexadekan + 3 Methylheptan	59	59	0
" "	90	92	+2
" + Dekalin	11	17	+6
" "	56	58	+2
" "	89	90	+1
n-Hexadekan + Hexadecylen	58	57	-1
" "	14	18	+4
n-C ₂₀ H ₄₂ + Vaselineöl	12	12	0
" "	13	17	+4
" "	97	94	-3
" "	95	94	-1
Isoparaffin aus Fischergatzsch			
Dr. Kürtinger ca	20	19	-1
" + n-C ₂₀ H ₄₂	28	28	0
" "	52	56	+4
" "	59	63	+4
" "	90	96	+6
" "	93	97	+4
" "	96	98	+2
" + n-Hexadekan	92	89	-3
Sangajol künstl.	-	21	
" + n-C ₁₆ H ₃₄	79	77	2