

Tabelle 2. Zur Verwendung vorgeschlagene Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Nr.	Name	Fp °C	Kp °C	Etwaige Verwendung
22	Isochinolin .....	25	241	Arzneimittelsynthese, Farbenphotographie
23	Chinaldin .....	—	244	Arzneimittelsynthese Farbstoffe
24	Lepidin .....	10	263	Arzneimittelsynthese Farbstoffe
25	Acenaphthen .....	96	278	Farbstoffe
26	Diphenylenoxyd .....	86	285	Farbstoffe, Aufspaltung
27	o,o'-Diphenol .....	110	325	Kunststoffe, Textilindustrie
28	Homologe, Diphenole (Gemisch) .....	—	345	Kunststoffe, Spalt. Hydr. z. Kresolen
29	o-Oxydiphenyl .....	59	286	Kunststoffe, Textilindustrie

Tabelle 2. Zur Verwendung vorgeschlagene Stoffe aus dem Steinkohlenteer

Nr.	Name	Fp °C	Kp °C	Etwaige Verwendung
30	Phenanthren .....	100	333	Organ. Synthese, Farbstoffe
31	Fluoren .....	115	300	Synth. Gerbstoffe dsgl.
32	Carbazol .....	238	352	Farbstoffe, Schädlingsbekämpfung [Nirosan]
33	Pyren .....	154	393	Organ. Synthese, Farbstoffe
34	Fluoranthen .....	109	383	“ “ “
35	Brasan .....	205	393	“ “ “
36	Chrysen .....	250	440	Farbstoffe
37	Acridin .....	110	346	Arzneimittelsynthese, Farbstoffe, Schädlingsbekämpf.

Eingeg. am 1. März 1948.

[A 122]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Anwendbarkeit der Raman-Analyse auf die Mineralöluntersuchung

Von Doz. Dr. H. LUTHER und ELISABETH LELL

Institut für Molekülspektroskopie im Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen und Institut für Chemische Technologie der T. H. Braunschweig

- A. Aufbereitung der Öle (Destillation, selektive Lösungsmittelextraktion, adsorptive Entfärbung zu Hellölen, selektive Adsorption und Desorption, Bewertung der Ringanalyse nach Waterman).
- B. Anwendung der Raman-Analyse auf die Hellölfractionen von Mineralölen (Aufnahmetechnik, charakteristische Frequenzen verschiedener Kohlenwasserstoff-Gruppen, praktische Anwendung der entwickelten Methode auf technische Öle: a) Aromaten-basische Synthesenöle, b) Paraffinbasische Synthesenöle (Kogasöle), c) Nachweissgrenzen von Einzelkomponenten).

### A. Aufbereitung der Öle für die Ramananalyse

Neben verschiedenen anderen chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden ist auch der Raman-Effekt ein brauchbares Hilfsmittel für die Analyse der niedrig siedenden Erdölfractionen geworden. Er ist jedoch wie die meisten anderen Verfahren nicht ohne weiteres auf die höher siedenden Fraktionen im Schmierölbereich anwendbar. Der Aufbau und die Zusammensetzung der Mineralöle sind derartig vielfältig, daß sich die Analyse erschwert.

Um eine Bestimmung der Einzelkomponenten eines Gemisches qualitativ durchführen zu können, dürfen in ihm günstigenfalls 10 Bestandteile vorliegen. Für quantitative Untersuchungen darf die Zahl der Komponenten 3 bis 4 nicht übersteigen. Eine derart weitgehende Auftrennung, etwa durch Destillation, ist im Leichtölbereich durchaus möglich, im Schwerölbereich jedoch nur mit Hilfe langwieriger und komplizierter Arbeitsgänge. Abgesehen von eingehenden Spezialuntersuchungen wird daher schon eine Gruppenanalyse der Mineralöle nach Paraffinen, Olefinen, Naphthenen, Aromaten, ihren Isomeren und ihren Verbindungen miteinander von Wert sein.

Unter Benutzung erprobter Verfahren wurde folgender Weg für die Gesamtanalyse von Mineralölen beschritten:

- 1) Vortrennung der Ausgangssubstanz durch Destillation im Hochvakuum oder durch Molekulardestillation.
- 2) Unterteilung der anfallenden Fraktionen durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln.
- 3) Adsorptive Trennung der nach 2) gewonnenen Fraktionen in gefärbte Asphalt-Harzteile und entfärbte Hellöle.
- 4) Selektive Elution der Asphalt-Harzteile und Ringanalyse nach Waterman der Einzelfraktionen.
- 5) Weitergehende Trennung der Hellöle durch erneute Adsorption nach Konstitutionsunterschieden, wie Zahl der Doppelbindungen oder Verzweigungen.
- 6) Gruppenanalyse der Hellölfractionen mit Hilfe des Raman-Effektes.

Die ersten 5 Punkte sollen nur kurz behandelt werden, um auf 6) näher einzugehen.

### 1. Destillation

Bei den auch im Hochvakuum meist notwendigen Destillationstemperaturen über 150° ist die thermische Stabilität mancher Schmierölkomponenten bereits gering, so daß bei der Vorbehandlung derartig empfindliche Substanzen der Analyse schon verloren gehen. Für eine möglichst schonende Destillation erschien die Molekulardestillation am geeignetesten.

### 2. Die selektive Lösungsmittelextraktion

Eingehende spektroskopische Untersuchungen der selektiven Extraktion der Mineralöle mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, daß die vorgeschlagenen Verfahren wohl teilweise Anreicherungen an bestimmten Komponenten gestatten, aber von einer quantitativen Trennung in die verschiedenen Gruppen weit entfernt sind. Infolgedessen wurde im wesentlichen nur eine Abtrennung des paraffinischen Anteils vorgenommen. Nach Überprüfung von etwa 60 organischen Lösungsmitteln ergab sich, daß die von Heinze und Goe-

bel<sup>1</sup>) beschriebene Entparaffinierungsmethode mit Dichloräthylen-Methanol-Mischungen unter bestimmten Bedingungen in einer Spezialapparatur am günstigsten arbeitete<sup>2</sup>).

Testanalysen, bei denen aromatenreichen, technisch bereits entparaffinierten Ölen bekannte Mengen Hartparaffin zugemischt wurden, ergaben Paraffin-Werte, die um  $\pm 7\%$  relativen Fehler schwankten. Andererseits ließen sich in paraffin-reichen Ölen, denen Tetralin zugemischt war, wohl Verschiebungen der Aromaten-Konzentration erreichen, aber keine aromatenfreien Fraktionen gewinnen, wie mit der Raman-Analyse nachweisbar war. Selbst in diesem Falle war also keine absolute Trennung in die verschiedenen Gruppen, wohl aber eine analytisch wertvolle Anreicherung dieser Gruppen in bestimmten Fraktionen möglich.

### 3. Die adsorptive Entfärbung zu Hellölen

Getrübte, gefärbte und fluoreszierende Substanzen eignen sich nicht von vornherein zur Ramananalyse. Die Ölfraktionen mußten also meist einer Vorbehandlung unterzogen werden, ehe sie raman-analytisch untersucht werden konnten.

Die Entfernung der Trübungen, meist durch mechanische Verunreinigungen oder Wasser hervorgerufen, machte keine sonderlichen Schwierigkeiten.

Etwas eingehender muß jedoch die Entfärbung der Öle behandelt werden. Fraktionierte Destillation der Öle lieferte teilweise auch anfangs entfärbte Fraktionen, die jedoch meist nach einiger Zeit wieder stark nachdunkelten. Eine Zerlegung in gefärbte und nicht gefärbte Fraktionen ließ sich dagegen durch Adsorption erreichen, bei der vornehmlich die Asphalte und Ölharze vom Adsorbens festgehalten wurden.

Bei der Suche nach geeigneten Adsorptionsmitteln wurde zuerst die entfärbende Wirkung verschiedener A-Kohlen, Bleicherden, Kieselgele, Permutite, Aluminium-, Magnesium-, Calcium- und Zinkoxyde, einzeln und in Gemischen untersucht. Unter den Kohlen hatten Holz- und Blutkohlen die günstigste Wirkung. Ähnlich verhielt sich die Bleicherde Tonsil AC. Von den übrigen Adsorptionsmitteln sprach neben Magnesiumoxyd (Merck p. a.) noch das nach Brockmann standardisierte Aluminiumoxyd gut an, dem das wasserfreie Aluminiumoxyd (Merck, reinst) gleichkam.

Die Kohlen, die Bleicherden, das Magnesiumoxyd hatten jedoch für die praktische Durchführung den Nachteil, daß sie in gekörnter Form infolge der lockeren Packung wesentlich unwirksamer waren als in Pulverform. Dagegen bildeten sie als Pulver mit dem Öl sehr zähe Aufschlemmungen, aus denen das gereinigte Produkt nur schwer und unter großen Verlusten zu isolieren war. Daher wurde das etwas gröbere Aluminiumoxyd nach Brockmann verwendet. Die Wirkung des Aluminiumoxyds wurde durch Zumischen anderer Adsorptionsmittel wie A-Kohlen, Magnesiumoxyd, Kieselgele nicht gesteigert. Teilweise fluoreszierten die mit A-Kohlen entfärbten Öle stärker als die mit Aluminiumoxyd behandelten. Versuche, die gefärbten Bestandteile aus Öl-Lösungsmittelgemischen heraus zu adsorbieren, brachten gegenüber dem Arbeiten mit unverdünnten Ölen keine Verbesserung, wenn die Adsorption zur Erniedrigung der Ölviskosität bei etwas höherer Temperatur (50 bis 80°) vorgenommen wurde.

Die Trennung wurde nach folgender Methode durchgeführt (Bild 1): Entsprechend der chromatographischen Adsorptionsanalyse wurde in einer Trennsäule gearbeitet, in der das Adsorptionsmittel auf einer Jenac Glasfritte G 3 lag. Die Säule war mit einem Schliff über einen Vakuumvorstoß mit einer Vorlage zur Aufnahme des durchgelaufenen Öles verbunden. Nach oben war sie über einen weiteren Schliff durch einen Tropftrichter zur Aufnahme des Ausgangsöls abgeschlossen. Die Ausmaße der Apparatur richteten sich nach den Durchsatzmengen.

<sup>1)</sup> Öl u. Kohle 17, 470 [1942].

<sup>2)</sup> C. Kröger, H. Luther [1945] unveröffentlicht.

Zur Aktivitätssteigerung wurde das Adsorbens bei Wasserstrahlvakuum und etwa 350° in der Adsorptionssäule mit Hilfe eines elektrischen Röhrenofens 4 bis 6 h lang ausgeheizt.

Danach wurde das Öl unter Aufrechterhaltung des Vakuums und nach Temperaturniedrigung auf 50 bis 80° aus dem Tropftrichter auf das Adsorbens aufgegeben. Die bei dieser erhöhten Temperatur vorliegende geringe Ölviscosität bewirkte eine rasche und gleichmäßige Verteilung des Öles in der Säule. Sekundärreaktionen infolge der höheren Temperatur wurden nicht beobachtet.

Da die Kolonne unter einem Anfangsdruck von 12 bis 20 mm stand, verlangsamte sich das anfänglich rasche Eindringen des Öles in das Adsorbens allmählich infolge der Kompression der Restluft in den unteren Teilen der Kolonne und des damit verbundenen Druckanstieges. In einzelnen Fällen erwies sich auch durchgehendes Saugen mit der Wasserstrahlpumpe für eine gute Entfärbung und ein schnelles Arbeiten als zweckmäßig. Die Kolonne konnte etwa 6 h (bei den gewählten Verhältnissen von 500 cm³ Öl auf 280 g Aluminiumoxyd) sich selbst überlassen werden. Nach dieser Zeit waren die ersten Anteile des Öles durch die Kolonne gesickert. Es wurde derart in einzelne Fraktionen unterteilt, daß als erste die wasserhelle, auschließend von Zeit zu Zeit dunkler werdende Fraktionen in verschiedenen Vorlagen gesammelt wurden. Zum Schluß wurde mit der Wasserstrahlpumpe scharf abgesaugt.

Wenn durch die Pumpe kein Öl mehr abgesaugt werden konnte, wurde die Kolonne auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit verschiedenen Lösungsmitteln eluiert. Die Lösungsmittel wurden aus den Eluaten unter Unterdruck und kurzfristigem Durchsaugen von Luft abgedampft. Die gewonnenen gefärbten Fraktionen wurden in einer neubeschickten Kolonne in der Reihenfolge zunehmender Verfärbung erneut zur Adsorption gegeben. Die Wiederholung des Prozesses richtete sich nach dem gewünschten Aufteilungsgrad.

Bei einer Kolonnenfüllung von etwa 280 g Aluminiumoxyd variierten die Mengen der im ersten Durchgang ablaufenden Hellöle in außerordentlich weitem Maße, je nach Art der Ausgangsöle zwischen 3 und 20 cm³ Hellöl auf 500 cm³ Ausgangssubstanz. Die ersten Werte gelten für sehr dunkle Otto- oder Ölschiefer-Schweizeröle, die zweiten für sehr helle Synthesöle.

Entsprechend den zur Verfügung stehenden Mengen Ausgangsöl und dem Grad ihrer Verfärbung konnte also das Verhältnis Adsorbens zu Öl gewählt werden. Schon während des ersten Durchgangs trat auch eine Aufhellung der noch nicht wasserhellen Anteile ein, so daß die Entfärbung in den weiteren Durchgängen schneller vor sich ging. 500 cm³ eines mittelmäßig verfärbten Öles konnten in 7 bis 10 Durchgängen zum größten Teil entfärbt werden. Dazu wurden bei den erwähnten Apparaturabmessungen etwa drei Tage benötigt. Eine Beaufsichtigung der Kolonne war kaum notwendig.

Nach Elution der adsorbierten, gefärbten Anteile und schließlichem Ausglühen der immer in wechselnder Menge vorhandenen nicht vom Adsorbens eluierbaren Anteile war das Aluminiumoxyd noch einmal verwendbar. Danach ließ seine Aktivität merklich nach.

Die durch einen Untergrund auf den Raman-Aufnahmen ebenfalls störende Fluoreszenz der Mineralöle war meist durch die adsorptive Behandlung geschwächt, jedoch nicht in wünschbarem Maße beseitigt.

Ein auch nur annähernd befridigter Fluoreszenz-Löscher wurde trotz weitgehender Untersuchung noch nicht gefunden. Aromatische Nitro-Verbindungen bewährten sich noch am meisten, in manchen Fällen war jedoch der Zusatz von 10% Nitrobenzol notwendig, um einen Effekt zu erzielen. Damit war aber für die sowieso schwierige Aufnahmetechnik schlecht streuernder Mineralöle nichts gebessert, da das Spektrum des Nitrobenzols das Ölspektrum stärker unterdrückte als die Fluoreszenz es tat.

Entsprechend den heutigen Vorstellungen von der Fluoreszenz werden bei den komplexen Systemen der Mineralöle die Wirkungen der verschiedenen Löscher bei spezifischer Resonanz von Fluoreszenzträgern und -löscheren stets von Fall zu Fall spezifisch sein. Infolgedessen sind auch Wirkungen wie z. B. die zwischen Anthracen und Naphthaen nicht zu verallgemeinern.

Aus der Theorie der Fluoreszenz als Mechanismus von Stößen zweiter Art kann abgeleitet werden<sup>3,4</sup>:

$$F/F_0 = 0,693 \text{ bei } 27^\circ; F/F_0 = 0,607 \text{ bei } 87^\circ.$$

<sup>3</sup>) O. M. Theimer, Dissert. München [1945].

<sup>4</sup>) E. J. Bowen, E. Coates, J. Chem. Soc. [London] 1947, 105, 130.

Dabei ist  $F$  die Fluoreszenzintensität mit Löscher und  $F_0$  die ohne Löscher.  $F$  fällt also mit steigender Temperatur.

Auch ohne Fluoreszenz-Löscher war für die Raman-Aufnahmen der Mineralöle ein Arbeiten bei erhöhter Temperatur vorteilhaft. Neben einer gewissen Abschwächung der Fluoreszenz trat noch ein zweiter Effekt auf.

Die Anwesenheit von geordneten Bezirken oder Assoziationskomplexen in den Mineralölen machte sich im Primärlicht der Quecksilberlampe durch einen Tyndall-Effekt bemerkbar. Bei höherer Temperatur wurden diese Bezirke zunehmend zerstört. Damit ging der Tyndall-Effekt tatsächlich zurück, so daß sich die Aufnahmebedingungen bei einem Arbeiten zwischen 50 und 80° verbesserten.

Infolge der geringen Möglichkeit, die Fluoreszenz stark fluoreszierender Öle durch Löscher nachhaltig zu unterdrücken, mußte das Primärlicht der Quecksilberlampe gefiltert werden. Bei der meist im Violett bis Blau liegenden Fluoreszenz der untersuchten Öle wurde mit monochromatischem Licht im Grün (5461 Å) oder Gelb (5770 und 5791 Å) angeregt. In dieser Arbeitsmethodik liegen in verschiedener Hinsicht Nachteile. Zum ersten wird das Erregerlicht durch die Filterung stark geschwächt und zum anderen überstrahlen gerade in den Bereichen der langwelligen Erregerlinien schwache Quecksilberlinien wichtige Gebiete des Raman-Spektrums.

Da die Stärke der Fluoreszenz der Hellöle eine Abhängigkeit von dem angewandten Adsorbens zeigt, soll versucht werden, die selektive Wirkung der Adsorbentien auf die Fluoreszenzträger systematisch zu untersuchen und auszuhauen.

#### 4. Die selektive Adsorption und Desorption

Die Ausarbeitung einer Methode der adsorptiven Aufbereitung der Mineralöle in gefärbte und ungefärbte Anteile führte zwangsläufig dazu, die Möglichkeit selektiver Trennung der Öle entsprechend der chromatographischen Analyse zu untersuchen. Gegenüber der Destillation und Extraktion mußte eine derartige Methode manche Vorteile haben. Sie war schonender als die Destillation und trennte nicht nur vornehmlich nach dem Molekulargewicht, sondern auch nach konstitutionellen Gesichtspunkten. Bei ihr waren nicht derartige Mengen Lösungsmittel abzudampfen wie bei der Extraktion und dabei war die Trennwirkung schärfer.

Eine eingehende Schilderung der mit den verschiedensten Ölen durchgeführten Versuche muß gesondert erfolgen. Die Ergebnisse waren auf jeden Fall derart, daß diese Methode als im Augenblick günstigste angesehen werden kann. Die Mitteilungen von Mair und Mitarbeitern<sup>5,6</sup> können in jeder Beziehung bestätigt werden, d. h. die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit nimmt von den Aromaten über die Olefine und Naphthenen zu den Paraffinen ab, wobei natürlich konstitutionelle Eigentümlichkeiten der Komponenten von Einfluß sind. An Aromaten und Olefinen wurde die Möglichkeit von Sekundärreaktionen am Adsorbens überprüft. Sie konnten nicht festgestellt werden. Die Bilanzen der Ausgangs- und Endsubstanzen stimmten quantitativ in annehmbaren Grenzen.

Durch Beimengung bestimmter Verbindungen zu den Adsorbentien wie z. B. Kupfer(I)-chlorid u. a. waren gewisse spezifische Wirkungen auf einzelne Gruppen erreichbar.

#### 5. Die Bewertung der Ringanalyse nach Waterman

Da die gefärbten Anteile wenigstens teilweise mit Hilfe der Ringanalyse nach Waterman untersucht werden sollten, wurde an einigen mit Hilfe der verschiedensten Methoden analysierten Öle ihre Brauchbarkeit nochmals überprüft. Die von verschiedenen Seiten vorgebrachten Bedenken gegen diese Methode bestehen vom streng physikalisch-chemischen Standpunkt zu Recht. Trotzdem haben die erneuten Untersuchungen in Übereinstimmung mit Schultze und Nicolas<sup>7</sup>) ergeben, daß sie als „Integralmethode“, bei der sich Fehler infolge der komplexen Natur der Öle in großem Umfang kompensieren, durchaus brauchbar ist. Die Werte für vier bis zu Jodzahlen von 0,5 bis 1,5 durchhydrierte Synthesöle zeigen (Tabelle 1), daß die Übereinstimmung mit den Verbrennungswerten der Elementaranalyse gut ist. Darüber hinaus ergab die Raman-Analyse dieser Öle, daß tatsächlich wider Erwarten geringe Mengen Aromaten vorhanden waren und daß auch das Verhältnis von Naphthenen zu Paraffinen gut wiedergegeben wird. (s. Tabelle 1)

Dabei soll nicht verkannt werden, daß die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Ringanalyse bei den vorliegenden Ölen günstig waren.

#### B. Die Anwendung der Raman-Analyse auf die Hellölfractionen von Mineralölen

##### 1. Aufnahmetechnik

Die entsprechend der gewünschten Genauigkeit der Untersuchung nach den obigen Methoden aufgeteilten und vorbehandelten Hellölfractionen der verschiedensten Mineralöle wurden

<sup>5</sup>) B. J. Mair, A. F. Forzati, J. Res. Natl. Bur. Stand. 32, 151, 165 [1944].  
<sup>6</sup>) B. J. Mair, A. L. Gaboriault, F. D. Rossini, Ind. Engng. Chem. 39, 1072 [1947].

<sup>7</sup>) Öl u. Kohle 37, 617 [1941].

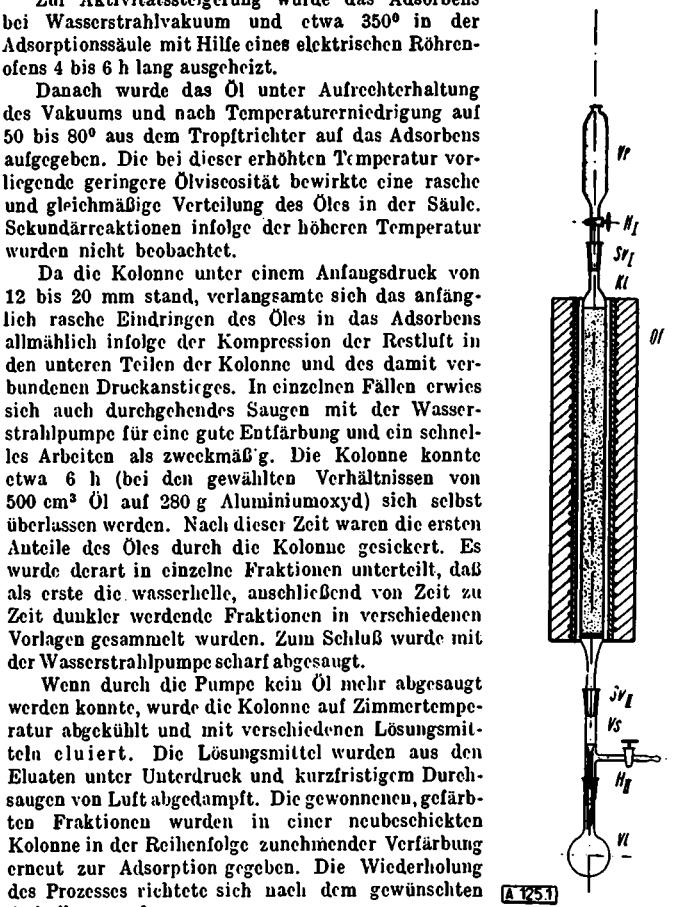


Bild 1

Skizze der Adsorptionskolonne. Vr = Vorratsgefäß, Kl = Kolonne, Of = Ofen, Vs = Vakuumvorstoß, Vl = Vorlage, Sv<sub>1</sub> und Sv<sub>2</sub> = Schliffverbindungen, H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> = Hähne.

Substanz	M	d <sub>20</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sub>D</sub> <sup>20</sup>	AP	% Paraff.	% Arom.	% Naphth.	Ring/mittl. Mol.	Ring/Mol.gew. 1000	H-theor.	H-exp.	C-theor.	C-exp.
Öl I	377	0,8225	1,45707	0,33116	111,0	90,8	1,4	7,8	0,42	1,12	14,57	14,57	85,43	85,43
Öl III	550	0,8420	1,46643	0,32918	126,5	88,8	0,4	10,8	0,71	1,29	14,38	14,37	85,62	85,65
Öl III	529	0,8393	1,46504	0,32942	123,5	89,3	0,7	10,0	0,68	1,29	14,39	14,23	85,61	85,75
Öl IV	681	0,8573	1,47393	0,32767	132,0	86,0	—	14,0	1,15	1,69	14,21	14,03	85,79	85,97

Tabelle 1  
Ringanalyse an vier totalhydrierten Kogasin-Synthesen

in der bekannten Weise in einer Zeisschen Raman-Lampe mit Zeisschem Spektrographen (Försterlingscher Dreiprismensatz mit kleiner Kamera, 12 cm Brennweite) aufgenommen. Infolge der teilweise starken Fluoreszenz wurde meist mit der grünen (Hg C) oder mit den gelben (Hg B und Hg A) Quecksilberlinien eingestrahlt. Nur in den seltensten Fällen konnte die blaue Linie (Hg E, 4358 Å) verwendet werden. Ungefilterte Aufnahmen waren immer unmöglich.

Bekanntlich ist die Streufähigkeit hochmolekularer Substanzen und besonders hochmolekularer Paraffine schlecht, so daß die negativen Einflüsse der Tyndall-Streuung infolge der Assoziationsaggregate und der Fluoreszenz noch durch lange Belichtungszeiten verstärkt wurden. Die Aufnahmezeiten lagen bei mit Silberwolframat übersensibilisierten Agfa-Spektralplatten je nach Streufähigkeit der Substanz und Intensität der gewählten Primärlinie zwischen 8 und 30 Stunden. Von jedem Öl wurden mindestens vier Aufnahmen gemacht, davon zwei mit Hg E bzw. Hg B und Hg A und zwei bis vier mit Hg C.

Die Intensitäten wurden von 0 bis 10 geschätzt, in Zweifelsfällen photometriert und von den verschiedenen Aufnahmen auf gleiche Intensität der C-H-Frequenzen bei 1450 cm<sup>-1</sup> bezogen.

Die erwähnte Heizung der Röhrchen auf 50 bis 80° zur Zerstörung der Assoziationskomplexe geschah durch eine direkt auf das Röhrchen in Spiralen aufgebrachte elektrische Heizdrahtwicklung. Sie war an den Rohrenden isoliert. Mit einem Kurbeltransformator konnten Temperaturen von 30 bis 250° im Aufnahmehröhrchen erreicht werden.

Die Menge der eingesetzten Hellöle variierte von 0,5 bis 10 cm<sup>3</sup>.

## 2. Charakteristische Frequenzen verschiedener Kohlenwasserstoff-Gruppen

Wie erwähnt, war nicht zu hoffen, ohne langwierige Arbeitsgänge die Zahl der Komponenten einer Fraktion soweit zu erniedrigen, daß Einzelsubstanzen hätten erkannt werden können. Es ging vielmehr darum, die Möglichkeit von Analysen der verschiedenen chemischen Klassen von den Aromaten bis zu den Paraffinen zu überprüfen und auszubauen.

Entsprechend den Bestrebungen für typische Gruppierungen und Bindungsverhältnisse, auch bei Unkenntnis der theoretischen Grundlagen empirisch charakteristische Frequenzen zu finden, wurde versucht, sie für einen Teil der in den Mineralölen sicher enthaltenen chemischen Gruppen in der Literatur zu finden, bzw. aus Literaturwerten und eigenen Messungen herzuleiten.

Obwohl die Unterlagen für das verlangte Material selbst bei den tausenden von Testspektren der verschiedensten Kohlenwasserstoffe noch unvollständig sind, wurde der Versuch unternommen, ein vorläufiges, immer wieder der Ergänzung und Verbesserung bedürftiges Schema charakteristischer Frequenzen verschiedener Kohlenwasserstoff-Klassen zu geben.

Ausgewertet wurden die vorhandenen Spektren derart, daß für alle Spektren die Stärke der C-H-Frequenz bei etwa 1450 cm<sup>-1</sup> = 10 gesetzt wurde. Dadurch verschoben sich je nach der tatsächlich gemessenen Intensität der genannten Linie die übrigen Intensitäten proportional. In sämtlichen Spektren einer Kohlenwasserstoff-Klasse auftretende lagekonstante oder gesetzmäßig variierende Frequenzen der Intensität 3 und stärker (in besonderen Fällen auch schwächere Linien) wurden dann aus den zur Verfügung stehenden Spektren gemittelt und tabellarisch (Tab. 2, vgl. die Seiten 66 u. 67) erfaßt. (Die Fußnoten in Tabelle 2 geben an, welche Messungen der betreffenden Auswertung vornehmlich zu Grunde gelegen haben).

Die stärksten Linien eines unbekannten Spektrums konnten

nun im ersten Arbeitsgang mit dem Schema verglichen werden, wobei fast immer ein Teil der aufgeführten Klassen von vornherein ausgeschaltet werden konnte. Für die anderen engen genaue Vergleiche intensiver Linien die Zahl der Möglichkeiten weiter ein, so daß sich schließlich ein gewisses Bild ergab, das mit den genauen Werten der Tabelle überprüft wurde.

Dieses Verfahren war natürlich nicht in allen Fällen erfolgreich und eindeutig. Günstig lagen die Verhältnisse bei olefinischen und aromatischen Doppelbindungen und ihren verschiedenen Substitutionsprodukten. Dagegen machte die Unterscheidung von alkyl-substituierten Naphthenen neben Isoparaffinen größte Schwierigkeiten, da die Spektren sich nur wenig unterscheiden und die vorhandenen Spektren, besonders der Naphthenen, für Feinheiten noch nicht ausreichend genau vorliegen. Desgleichen war es teilweise schwierig, festzustellen, ob das spektroskopisch festgestellte Paraffin frei oder gebunden in dem untersuchten Öl vorlag.

Aus den dargelegten Gedankengängen ist ersichtlich, daß die analytische Behandlung der Mineralöle auch im Raman-Effekt wesentlich problematischer ist als die Analyse der Benzinfraktionen. Unter Benutzung der Tabelle 2 sollen aber die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie in der Mineralöl-Analyse dargestellt werden, wobei in günstigen Fällen neben qualitativen auch schon halbquantitative Aussagen gemacht werden können.

## 3. Praktische Anwendung der entwickelten Methode auf technische Öle

### a) Aromaten-basische Syntheseöle

Als erstes Beispiel möge eine Reihe synthetischer Mineralölschmieröle auf Aromaten-Basis (Alkine) dienen.

Die Öle wurden wie beschrieben vor der Raman-Aufnahme bei 12 mm destilliert und dann mit Aluminiumoxyd in einen gefärbten Teil und ein Hellöl zerlegt. Die gefärbten Teile wurden zunächst nicht weiter untersucht, die Hellöle ergaben die in Tabelle 3 aufgeführten Meßwerte. Die Raman-Aufnahmen waren infolge der außergewöhnlich starken Fluoreszenz der Öle schwierig. Fluoreszenzlöscheversuche blieben ergebnislos, Heizung brachte einen gewissen Erfolg. Je drei Aufnahmen wurden mit der grünen Quecksilberlinie und je drei Aufnahmen mit den gelben Quecksilberlinien als Primärlicht gemacht.

Tabelle 4 (Seite 68) zeigt die gemessenen Spektren unter Weglassung der C-H-Valenzschwingungsfrequenzen.

Alkin 1

Das Vorgehen bei der Auswertung möge am Alkin 1 eingehend behandelt werden. Für die anderen Alkine sollen dann im wesentlichen nur die Resultate zusammengefaßt werden.

Charakteristisch für n-Paraffine sind im Spektrum des Alkin 1 die Frequenzen: 180 (3), 254 (3), 291 (3), 406 (1), 849 (1), 885 (3), 1296 (3) cm<sup>-1</sup>. Die Linie 254 cm<sup>-1</sup> gestattet Rückschlüsse auf die Länge vorhandener paraffinischer Ketten, die danach um C<sub>10</sub> liegen muß.

Kennzeichnend für Aromaten, und zwar aufgrund der sehr hohen Intensität der Linie 1382(18) cm<sup>-1</sup> für Naphthalin-Produkte sind die Frequenzen: 468(3), 491(3), 525(6), 697(6), 773(12), 1171(3), 1226(1) ?, 1382(18), 1573(6), 1641(3) cm<sup>-1</sup>. Beiden Klassen gemeinsam sind die Linien 1020(6), 1083(3), 1115(3) cm<sup>-1</sup>. Die Linie 609(4) cm<sup>-1</sup> muß auf Grund ihrer beachtenswerten Intensität als Anzeichen für Benzol-Derivate gewertet werden. U. U. ist ihnen auch die Linie 1226(1) cm<sup>-1</sup> zuzuordnen.

Von den Naphthalin-Frequenzen sind 468(3), 773(12), 1115(3), 1171(3), 1226(1) cm<sup>-1</sup> zu β-Homologen und die Frequenzen 491(3), 697(6) cm<sup>-1</sup> zu α-Homologen des Naphthalins zu rechnen, während der Rest beiden gemeinsam ist.

Substanz	Kp <sub>12</sub>	M	d <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	R <sub>D</sub> <sup>20</sup>	r <sub>20</sub> cst	r <sub>50</sub> cst	m	v <sub>20</sub> /v <sub>50</sub>	JZ	Doppelbindg./mittl. Molek.	C% exper.	H% exper.
Alkin 1 . . . . .	204/216	260	0,9483	1,5489 <sub>3</sub>	0,3354	48,0	11,5	4,52	4,17	8,7	0,089	89,62	10,33
Alkin 2 . . . . .	160/200	222	0,8011	1,4583 <sub>7</sub>	0,3408	4,64	2,48	3,64	1,87	3,6	0,032	86,46	13,55
Alkin 3 . . . . .	200/250	293	0,8576	1,4957 <sub>8</sub>	0,3405	21,7	7,53	3,95	2,88	7,8	0,091	87,69	12,25
Alkin 4 . . . . .	250/280	341	0,9238	1,5311 <sub>9</sub>	0,3348	98,2	21,4	4,09	4,58	11,0	0,148	88,23	11,79
β-n-Decyl-Naphthalin . . .	214,5	268,4	0,9222	1,5343	0,3363	15,7	6,1	3,83	2,57	—	—	89,43	10,05
β-n-Hexadecyl-Naphthalin . . .	(275)	352,58	(0,8984)	1,4980(50°)	—	—	12,54	3,79	—	—	—	87,17	12,26
α-n-Hexadecyl-Naphthalin . . .	(275)	352,58	(0,8870)	1,4989(40°)	—	(50,5)	13,94	3,92	3,62	—	—	88,33	11,63

Tabelle 3  
Meßwerte der Hellöle

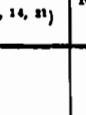
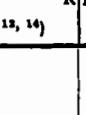
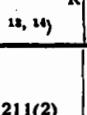
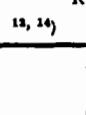
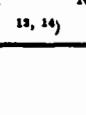
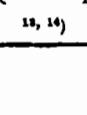
n- Paraffin 8, 9, 10, 11) 12, 13, 14, 15)	2-Iso- Paraffin 12, 14, 15, 16) 17, 18, 19, 20)	3-Iso- Paraffin 13, 14, 15, 16) 17, 18, 19, 20)	2,3-Iso- Paraffin 12, 14, 15, 16) 17, 18, 19, 20)	2,2-Iso- Paraffin 12, 14, 15, 16) 17, 18, 19, 20)	3,3-Iso- Paraffin 12, 14, 15, 16) 17, 18, 19, 20)	$\alpha$ - Olefin 13, 14, 21)							Monalkyl- Cyclopentan 14, 15)
<b>180(8)</b>								<b>211(2)</b>					
334(5)	313(4)	310(4)	317(2)	308(3) [344(3)]	367(2)		296(3)		261(2)	251(2)			
402(2)	409(2) 447(3)	435(3)	415(1) 467(3)	415(1) 487(2)	435(3) 481(2)		411(4)		394(4)	385(4)	<b>409(10)</b>		429(3)
								487(3)		434(4)	470(4)		<b>503(14)</b>
							587(1)				528(3)		
							631(2)						610(2)?
						<b>699(10)</b>		704(1)	742(2)	703(3)			<b>690(20)</b>
				722(2)	746(8)					745(6)	745(2)		
830(4)	810(6)	820(4)	[819(3)]	[829(4)]					808(2)	<b>804(10)</b>	806(4)	821(1)	841(6)
865(4)		892(5)	878(2) 917(3)	[880(3)] 912(4) 933(4)									<b>894(10)</b>
895(5)	902(3)			980(8)			911(5)	893(5)	893(5)	888(5)			
	960(3)		951(4)					970(6)			958(2)		984(1)
		[980(6)]											
1035(3)	1036(2)	<b>1045(8)</b>	1044(3)	[1030(3)]	1019(4) 1040(4)				1010(2) 1030(4)	1002(2)	1003(2)	<b>1023(6)</b>	<b>1080(7)</b>
1075(5)	1080(2)				1098(2)					1112(2)			
1135(3)	1145(5) 1173(3)	1150(5) 1170(5)	1166(4)	1112(2)									1132(2)
					1212(6) 1250(5)	1201(4) [1235(3)]							1194(2)
1800(8)	1307(4) 1344(5)	1282(3) 1305(4)	[1284(2)] 1315(3)	1315(2)	[1250(2)] 1305(2) 1345(2)	<b>1298(10)</b>	1264(10)		1802(8)		1304(5)		1307(4)
		1358(4)	1353(2)	1350(1)				1375(3)	1375(3)		1382(4) 1414(8)	1350(3) 1382(9)	1361(4)
1440(10)	1441(10)	<b>1446(10)</b>	1462(10)	1458(10)	1454(10)		1415(5)						<b>1444(10)</b>
1460(10)	1463(10)												<b>1457(9)</b>
							<b>1642(11)</b>	1655(14)	1670(10)	<b>1653(12)</b>	1673(15)	1672(20)	

Tabelle 2. Charakteristische Spektren ver-

- 8) K. W. F. Kohlrausch: Raman-Spektren, Leipzig 1943.  
 9) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppel, Z. phys. Chem. Abt. B, 26, 209 [1934].  
 10) A. v. Grosse, E. J. Rosenbaum, H. F. Jakobson, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed., 12, 191 [1940].  
 11) E. J. Rosenbaum, J. chem. Physics 9, 295 [1941].  
 12) J. Goubeau, V. v. Schneider, diese Ztschr. 53, 531 [1940].  
 13) J. Goubeau, diese Ztschr. 53, 87 [1947], Beilheft zu dieser Ztschr. 56.

- 14) M. R. Penske, W. G. Braun, R. V. Wiegand, D. Quiggle, M. H. McCormick, D. H. Rank, Analyt. Chemistry 19, 700 [1947].  
 15) Eigene Messungen.  
 16) G. B. Bonino, E. Manzoni-Ansidi, Proc. Indian Acad. Sci. 8, 405 [1938].  
 17) E. J. Rosenbaum, A. v. Grosse, H. F. Jakobson, J. Amer. Chem. Soc. 61, 689 [1939].

Monoalkyl-Cyclohexan 23)	1-Alkyl-Cyclopenten-1 24, 25, 26)	1-Alkyl-Cyclohexen-1 24, 25, 26)	Monoalkyl-benzol 23)	o-Dialkyl-benzol 8, 14, 27)	m-Dialkyl-benzol 8, 14, 27)	p-Dialkyl-benzol 8, 14, 27)	Polyalkyl-benzol 8, 14, 27)	$\alpha$ -Alkyl-Naphthalin 16)	$\beta$ -Alkyl-Naphthalin 16)	$\alpha$ -Alkyl-Dialin-1 16)	Tetralin 15)	Dekalin 15)	p-Ditolyl 15)
					280(4)	320(5)	326(5)	236(1)	242(1)		171(6)		
	328(3)	[394(8)]								351(2)	267(5)		
383(3)												410(7)	409(10)
444(4)	428(3)	439(6)	493(4)	520(6) 540(6)	535(10)	460(7)	465(6)	480(4) 513(10)	460(2) 522(12)	486(6)	437(7)	498(1)	
	573(4)		625(4)	618(8)	580(10)		550(10)	556(7)		578(3)?	585(7)	596(5)	634(8) 658(5)
			730(8)	740(9) 740(13)	700(13) 715(12)	690(12)	700(10) 715(10)	680(10) 740(10)		712(10)	730(10)	747(8)	712(5)
777(4)		785(8) 825(6) 845(6)	780(13)			802(10)			770(12)	793(7)			825(10)
842(5)		885(10)						860(3)				845(5)	
890(2)													
966(2)	962(4)	995(4)	1020(5)	1001(13) 1027(10)	1035(10)	1010(14)		964(5)					1022(3)
1031(7)			1081(4)	1059(6)					1024(8)	1021(9)	1025(6) 1043(12)	1036(10)	1047(11)
			1158(4)	1135(3)	1175(6)	1155(6)	1172(4)		1076(8)	1110(4)	1111(5)		
1183(2)					1178(5)				1140(4)	1166(6)	1158(5)	1154(5)	1187(12)
			[1210(4)]		[1202(9)]	1210(10)	1205(8)	1198(10)			1203(9) 1212(9)	1200(7)	1200(7)
1262(7)		1268(8)	1290(6)					1254(10) 1292(10)	1253(4)	1295(9)	1293(5)	1252(7)	1281(15)
1346(4)	1336(4)		1366(2)	1380(5)	1327(4)	1329(4)	1320(2)			1333(5) 1372(10)		1336(5) 1359(5)	1374(8)
					1385(10)	1381(8)	1877(7)	1378(10)	1378(15)	1382(20)			1420(4)
1443(10)	1440(10) 1462(7)	1431(10) 1455(10)	1443(10)	1450(10) 1462(10)	1450(7)	1452(4)	1445(10)	1484(8) 1464(8)	1438(10) 1470(10)	1432(9) 1485(10)	1433(5) 1446(4)	1448(10)	
													1520(10)
	1607(1)			1585(2)	1582(6)	1598(8)	1578(2)	1576(5)	1581(13)	1575(10)	1575(7) 1598(14)	1605(11)	1613(18)
				1604(11)	1605(8)	1610(10)	1619(10)	1614(10)		1625(2)	1634(8)	1641(8)	
	1655(12)	1670(12)											
	1665(12)												

schiedener Kohlenwasserstoff-Klassen.

18) I. W. Murray, J. chem. Physics 2, 618 [1934].

19) J. Goubeau, unveröffentlicht.

20) P. A. Bashulin, A. F. Plate, P. Solowowa, B. A. Kusanski, Bull. Acad. Sci. URSS. Ser. chim. 13 [1941].

21) F. F. Cleveland, J. chem. Physics 11, 1, 227 [1943].

22) E. J. Rosenthal, H. F. Jakobson, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1841 [1941].

23) J. Goubeau, E. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 65 [1942].

24) E. Canals, M. Godchot, G. Cauquil, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 197, 1407 [1933].

25) E. Canals, M. Mousseron, L. Souche, P. Peyrot, ebenda 202, 1519, 1982 [1936], Bull. Soc. chim. France (5), 5, 19 [1938].

26) E. Canals, L. Souche, Bull. Soc. chim. France (5), 13, 228 [1946].

27) H. Fromherz, H. Bueren, L. Thaler, diese Ztschr. A, 59, 142 [1947].

Alkin 1	Alkin 2	Alkin 3	Alkin 4
180(3)	185(2)		206(2)
254(3)	220(2)	218(2)	
291(3)			348(1)
362(1)		362(2)	
406(1)	420(2)	448(4)	411(2)
468(3)			442(2)
491(3)			
525(6)	517(6)	513(2)	512(4)
		552(4)	
609(4)	581(2)	581(4)	597(4)
	608(2)	608(4)	623(2)
		637(2)	
697(6)	617(2)	651(2)	661(2)
	712(4)	714(4)	720(4)
779(12)	764(8)	768(6)	771(8)
		822(2)	817(1)
849(1)	827(1)	864(4)	861(2)
885(3)	860(2)	885(4)	893(4)
	890(2)	915(2)	912(0)
1020(6)	1003(4)	1006(4)	1019(4)
	1068(2)	1075(2)	1082(2)
1083(3)			
1115(3)		1135(4)	1134(2)
1171(3)	1154(8)	1162(4)	1174(6)
		1217(2)	1225(4)
1226(1)	1242(2)	1241(2)	
1296(4)		1295(4)	1283(4)
	1302(10)	1307(4)	1310(4)
1382(18)	1376(10)	1385(10)	1379(14)
1440(6)	1438(10)	1436(10)	1446(10)
1472(6)	1460(10)	1464(8)	1464(8)
1522(1)			
1573(6)	1524(2)	1529(1)	1514(1)
	1579(8)	1582(8)	1580(8)
1641(3)	1621(2)	1629(1)	1625(4)

Tabelle 4  
Raman-Spektren der „Alkine“

Isoparaffine und Naphthene sind infolge des Fehlens von Linien im Frequenzbereich 900–1000 cm<sup>-1</sup> nicht anzunehmen. Desgleichen fehlen Olefine. Für letztere könnte das Auftreten der „ $\alpha$ -Olefinspektren“ 1641(3) cm<sup>-1</sup> sprechen. Es fehlen jedoch die für  $\alpha$ -Olefine charakteristischen Linien 911(5) und 1415(5) cm<sup>-1</sup>.  $\beta$ - und an der Doppelbindung verzweigte Olefine müßten andererseits Linien über 1650 cm<sup>-1</sup> zeigen. Infolgedessen dürfte die diskutierte Frequenz zum Spektrum des  $\beta$ -substituierten Naphthalins gehören.

Die Linie 1522(1) cm<sup>-1</sup> deutet auf das Vorhandensein höher kondensierter Aromaten ( $\beta$ -Dinaphthyl?) hin. Nachweisbar sind also Alkylnaphthaline mit geraden Seitenketten der ungefähren Kettenlänge C<sub>10</sub> in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung. Alkylbenzole und höherkondensierte Aromaten, schließlich u. U. geringe Anteile freies n-Paraffin.

Die quantitative Zusammensetzung kann natürlich nur näherungsweise abgeschätzt werden. Als Vergleichslinien werden die Linien 697(6) für  $\alpha$ -Alkylnaphthaline, 773(12) für  $\beta$ -Alkylnaphthaline, 1296(3) für Paraffine und 1382(18) für Gesamtaphthalin herangezogen.

Die Intensitätsverhältnisse dieser Linien sind in Tabelle 5 dargestellt.

Für Alkin 1 ergibt sich:

Das Verhältnis von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Substitutionsprodukt ist etwa 1:2, d. h. ein Drittel ist  $\alpha$ -substituiert und zwei Drittel sind  $\beta$ -substituiert. Das Intensitätsverhältnis 775/1300 ist, wie ein Vergleich zeigt, höher als es für reines Decylnaphthalin gefunden wurde. Der Aromaten-Gehalt in dem Öl muß also höher sein als dem stöchiometrischen Verhältnis reines Decylnaphthalins entspricht. Wie bereits qualitativ festgestellt wurde, dürfte ein Teil der Aromaten höher kondensiert sein. Damit stimmt die gegen-

über reinem Decylnaphthalin erheblich höhere Viskosität des Alkin 1 überein, die durch einen aromatischen Harzanteil erkläbar ist. Er liegt unter drei Volumenprozent. Freies n-Paraffin, Isoparaffine, Naphthene, Olefine sind nicht oder nur in sehr geringem Umfang vorhanden.

Substanz	690/770 <sup>1)</sup>	690/1300 <sup>2)</sup>	770/1300 <sup>3)</sup>	1300/1380 <sup>4)</sup>
Alkin 1 .....	18/36*	54/36	108/36	6/36
Alkin 2 .....	18/36	14/36	29/36	36/36
Alkin 3 .....	24/36	36/36	54/36	14/36
Alkin 4 .....	18/36	36/36	72/36	10/36
$\beta$ -n-Decyl-Naphthalin			54/36	18/36
$\beta$ -n-Dodecyl- „			54/36	16/36
$\alpha$ -n-Tridecyl- „		48/36		14/36

<sup>1)</sup> „ $\alpha$ “: „ $\beta$ “-Naphthalin

<sup>2)</sup> „ $\alpha$ “: n-Paraffin\*\*

<sup>3)</sup> „ $\alpha$ “: n-Paraffin\*\*

<sup>4)</sup> n-Paraffin\*\*): Gesamt-Naphthalin.

Tabelle 5

Intensitätsverhältnisse charakteristischer Frequenzen in den Alkinen

\* Um Vergleichsmöglichkeiten zwischen den verschiedenen charakteristischen Frequenzen zu gewinnen, wurden ihre geschätzten Intensitäten so erweitert, daß die jeweilige Bezugsintensität einer Linie für alle Substanzen gleich wurde. Dabei ergab sich die Bezugsintensität „36“.

\*\*) n-Paraffin = Gesamtparaffin, gebunden und frei.

Alkin 2.

Für Alkin 2 kann abweichend von dem vorher behandelten Alkin 1 folgende Zusammensetzung abgeleitet werden:

20% freies n-Paraffin mit wahrscheinlicher Kettenlänge C<sub>16</sub> bis C<sub>18</sub>; 20 bis 30%  $\beta$ -n-Alkylnaphthaline; 10 bis 15%  $\alpha$ -n-Alkylnaphthaline mit mittlerer Seitenkettenlänge C<sub>6</sub> bis C<sub>8</sub>; unter 5% di-(1,2?)-alkylsubstituierte Naphthaline; unter 3% höhermolekulare-Ringsysteme.

Alkin 3.

In der Reihenfolge abnehmender Menge enthält dieses Öl  $\beta$ -n-Alkylnaphthaline,  $\alpha$ -n-Alkylnaphthaline mit C<sub>11</sub> bis C<sub>12</sub> in der Seitenkette, n-Paraffine, von denen eine bei 55,8° schmelzende Komponente, also Hexakosan, isoliert wurde; je unter 5% Isoparaffine, di-(1,2?) -substituierte Naphthaline, Benzolhomologe oder partiell hydrierte Aromaten und harzartige Polycyclen.

Alkin 4.

In diesem Produkt finden sich 60 bis 70%  $\beta$ -n-Alkylnaphthaline mit mittlerer Kettenlänge C<sub>16</sub>, daneben gegen 30%  $\alpha$ -n-Alkylnaphthaline. Den Rest machen geringe Mengen di-substituierter Naphthaline, schwach verzweigter Isoparaffine und aromatischer Harzprodukte aus.

Bemerkenswert ist, daß der Anteil an Harzprodukten wahrscheinlich durch intensivere adsorptive Behandlung des stark verfärbten Ausgangsöls merklich zurückgegangen ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Alkin 2 bis Alkin 4 Fraktionen eines gemeinsamen Ausgangsproduktes sind, in denen der Gehalt an freiem Paraffin zu Gunsten alkylsubstituierter Naphthaline abnimmt. Diese Tatsache kann auch bei kritischer Auswertung der übrigen Meßwerte festgestellt werden, wie hier nicht im einzelnen dargelegt werden kann. Sie ergibt sich einwandfrei aus den Intensitätsverhältnissen der Tabelle 5.

Soweit technische Syntheseprodukte mit Reinsubstanzen verglichen werden können, entspricht Alkin 4 etwa den n-Hexadecylnaphthalinen.

Bei dieser Gelegenheit soll darauf hingewiesen werden, daß in Alkin 2 bis 4 die Zahl der Doppelbindungen pro mittlere Molekül nach der Jodzahlmethode (Kaufmann) ansteigt, ohne daß olefinische Doppelbindungen im Spektrum nachweisbar sind. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß der Anstieg der Jodzahlen durch erhöhte Substitution an den prozentual zunehmenden Aromaten vorgetäuscht sein könnte.

### b) Paraffinbasische Syntheseöle (Kogasinöle)

Aus einer untersuchten Reihe von Kogasin-Syntheseölen sollen zwei Öle herausgegriffen werden. Es handelt sich um ein Ölpaar, von dem das erste (Öl  $\alpha$ ) das unhydrierte und das zweite (Öl A) das vollhydrierte ist. Öl A ist mit dem in Tabelle 1 aufgeführten Öl II identisch.

Die Auswertung der Spektren (Tabelle 6) kann von einem Vergleich ausgehen. Die Linien können nämlich ungesättigten Systemen zugeordnet werden, die beim Übergang von Öl  $\alpha$  zu Öl A sich in ihrer Intensität stark verändern bzw. ganz verschwinden.

Öl $\alpha$	Öl A	Öl $\alpha$	Öl A
170(4)		1004(2)	1025(3)
235(2)		1070(2)	1051(5)
322(2)			1070(5)
	417(2)		1101(1)
438(2)	454(2)	1134(2)	1138(4)
505(2)		1160(2)	1159(4)
	541(1)		1187(1)
553(2)	573(0)		1219(0)
591(1)		1234(2)	1238(1)
	617(1)	1273(2)	
620(2)		1303(10)	1304(6)
	650(4)	1348(2)	1349(2)
	687(1)	1385(4)	1375(3)
720(4)	721(2)		1437(9)
	756(2)	1438(10)	
802(4)	812(3)	1458(10)	1457(9)
	847(3)	1507(2)	
858(4)	876(1)	1546(2)	
	899(3)	1593(1)	1596(1)
927(4)		1604(2)	
945(2)	959(2)	1676(2)	

Tabelle 6

Raman-Spektren der Kogasinschmieröle

Für Öl  $\alpha$  sind dies die Linien 505(2), 591(1), 927(4), 1273(2), 1507(2), 1546(2), 1599(1), 1604(2), 1676(2). Davon entsprechen die Linien 505(2), 1507(2), 1546(2), 1599(1), 1604(2) aromatischen Systemen, die teilweise aus unkondensierten Polycarbenen bestehen müssen. Vielleicht können auch Hydroaromaten in der Form von Tetralinabkömmlingen vorliegen.

Die für olefinische Doppelbindungen charakteristische Linie 1676(2)  $\text{cm}^{-1}$  kann hier nur auf die Anwesenheit von an der Doppelbindung substituierten Cycloolefinen hinweisen. Auch die Linien 927(4) und 1273(2) sprechen für diese Annahme.

Vorwiegend enthält das Öl  $\alpha$  alkylsubstituierte, bzw. alkylverkettete Fünf- und Sechsringnaphthene, über deren Verhältnis zueinander quantitativ nichts ausgesagt werden kann. Daneben treten teilweise mit Naphthenen und Cycloolefinen verknüpfte unkondensierte Aromaten auf. Endständige Doppelbindungen sind nicht vorhanden. Die Anwesenheit von Isoparaffinen neben den Alkylnaphthenen ist schwer nachweisbar. Auf Grund der Linie 802(4)  $\text{cm}^{-1}$  kann jedoch auf  $\beta$ -verzweigte Isoparaffine geschlossen werden.

Prozentual ist roh abzuschätzen: 65–70% an Naphthenen und Aromaten gebundene paraffinische Ketten; 10% naphthenische Ringe; etwa 5% Isoparaffine (?); 5% an der Doppelbindung substituierte cycloolefinische Ringe; 3 bis 5% aromatische Ringe.

Für Öl A ändert sich das Bild insofern, daß die Schwingungsfrequenzen der olefinischen Doppelbindungen verschwinden, während Reste von Aromaten, die auch die Ringanalyse erkennen ließ, durch die Hydrierung ancheinend nicht erfaßt wurden. Im Verhältnis zu den n-Paraffinen ist der Gehalt an naphthenischen Ringen gestiegen, was durch die Hydrierung der Cycloolefine und teilweise der Aromaten zu erklären ist. Wenn wieder 65 bis 70% n-Paraffine und 5% Isoparaffine angenommen werden, so ist der Gehalt an naphthenischen Ringen auf etwa 15% gestiegen und der Gehalt an aromatischen Ringen unter 2% gesunken. Damit deckt sich dieses Ergebnis jedenfalls größtenteils mit dem der Ringanalyse (Tabelle 1 Öl II). Dabei ist zu berücksichtigen, daß unter den Naphthenen auch Fünfringsysteme vorhanden sind, die bei der Ringanalyse nicht erfaßt werden. Für ihre Durchführung ist ja in einer Näherung nur das Vorhandensein von naphthenischen Sechsringssystemen angenommen.

Der Vergleich der Raman-Spektren von unhydrierten und total hydrierten Ölen erscheint auch weiterhin für die Klärung des Aufbaues von Mineralölen vorteilhaft.

### c. Nachweisgrenzen von Einzelkomponenten bei der Raman-Analyse der Mineralöle

Bei der Analyse eines gemischt basischen Öles (Öl 158) fiel auf, daß die Jodzahlen einzelner Fraktionen bis 10 anstiegen, ohne daß im Spektrum Olefine beobachtbar waren. Wenn auch festgestellt werden konnte, daß teilweise Substitution an Aromaten eingetreten war, so ließ sich doch gleichzeitig nachweisen, daß auch geringe Mengen Olefine vorhanden sein mußten.

Es mußte also eine Mindestgrenze geben, ab der Einzelkomponenten oder funktionelle Gruppen in den Ölen nicht mehr nachweisbar waren. Daher wurde an dem Beispiel des erwähnten Öles untersucht, wieviel Gewichtsprozent verschiedener Substanzen dem Öl zugemischt werden mußten, um die charakteristische Linie der Reinkomponenten im Ölspektrum zu finden. Tabelle 7 gibt das Ergebnis wieder. In dem Hellöl eines gemischten basischen Mineralöles sind die nachfolgenden Substanzen ab einem Mindestgehalt von A-% nachweisbar.

Substanz	A %
Methylnaphthaline	2%
1- $\alpha$ -Naphthyl-Cyclohexen-1	2–3%
Tetralin	2%
Diphenyl	2%
Dekalin	3–4%
Penten-1	3%
Pentadecen-1	5–6%
Olefine im Mittel	ab 0,25 Doppelbdg./Mot gew. 1000

Tabelle 7

Untere Nachweisgrenzen verschiedener Substanzen in Mineralölen.

Am Spektrum der Mischung des Öles 158 mit Tetralin soll gezeigt werden, welchen Einfluß die Erwärmung der Substanz während der Aufnahme auf das Hervortreten der Linien einer Reinkomponente aus dem Ölspektrum hat (Tabelle 8). Erschwerend trat hinzu, daß Öl 158 von vornherein Tetralin-Derivate

Öl 158 + 6% Tetralin ohne Heizg.	Öl 158 mit Heizg.	Öl 158 Ges. mit Heizg.	Tetralin gereinigt
168(1)	168(1) 213(1)	180(1) 210(0) 231(1)	168(5) 267(4)
449(1)	361(1) 413(1)		308(1)
539(1)	465(1) 529(2)	320(0) 371(0) 405(0) 452(1)	
598(1)	616(1)	452(1) 533(1)	437(5) 459(2) 513(4)
775(0)	706(1) 734(1) 775(0)	621(2)	585(5)
820(0)	837(1)		696(2)
881(0)	881(0)	825(0)	725(7)
918(0)	900(1)	863(0)	768(1)
		913(1)	815(3)
1072(0)	1075(0)		864(2)
1149(1)	1140(1) 1164(2)	1140(3)	981(1)
1235(0)	1203(1) 1235(1)	1186(2) 1204(0)	1036(7) 1065(2)
1309(2)	1298(2) 1310(3)	1298(2)	1117(1) 1158(4)
1367(0)	1369(0)	1308(2) 1339(1)	1201(5) 1243(3)
1432(3)	1446(4)	1367(0)	1383(4)
1452(3)	1462(4)		1345(2)
1583(1)	1545(0)	1433(4) 1459(4) 1511(0)	1381(1) 1433(4)
1603(0)	1608(1)	1571(1) 1610(0)	1446(4) 1580(5) 1605(5)

Tabelle 8

Einfluß der Heizung auf das Spektrum des Öles 158 mit Tetralin-Zusatz

enthielt, wie ein Vergleich mit dem auch unter Heizung aufgenommenen Reinspektrum des Öls beweist. Die stärksten Tetratin-Linien treten bei Heizung teilweise stärker, teilweise überhaupt erst hervor. Rein äußerlich zeigt das Spektrum des reinen Öls mit Heizung 24, das der ungeheizten Mischung 17 und das der geheizten Mischung 26 Linien.

### Zusammenfassung

Es wurden die Möglichkeiten und Grenzen der Methode gezeigt, die nach allem bisherigen ausbaufähig erscheint. Die Zahl der analysierten Öle ist schon groß. Ihre Herkunft erstreckte sich von den Kogasinsyntheseölen bis zu den Steinkohlen-Teerölen

und Ölschiefer-Schwerölen. Die dabei praktisch gewonnenen Ergebnisse gingen teilweise stark über die mit den bisherigen Methoden zu erreichenden hinaus.

*Herrn Professor Dr. J. Goubeau, Göttingen, danken wir aufrichtig dafür, daß er durch seine Gastfreundschaft in seinem Institut und selbstloseste Hilfe in jeder Beziehung diese Untersuchungen ermöglicht und gefördert hat. Desgleichen habe ich Herrn Dr. H. Koch, KWI für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr, Herrn Dr. H. Kölbel und Herrn Dr. Ullmann, Rheinpreußen, Homberg/Ndrh. für ihre Unterstützung und ihr ständiges Interesse bestens zu danken.*

Eintrag am 1. März 1948.

[A 125]

## Über den Einfluß Maxima unterdrückender Zusätze bei der polarographischen Messing-Analyse

Von Dr. G. E. PROSKE, Berlin. Aus dem Laboratorium der Deka Pneumatik G. m. b. H., Berlin

### Einleitung

#### Problemstellung

Kolloide wie Leim oder Seife setzen die Grenzflächenspannung zwischen Quecksilber und wäßrigen Lösungen stark herab. Hierauf beruht die Unterdrückungswirkung derartiger Substanzen auf polarographische Maxima, die sehr wahrscheinlich durch Adsorptionserscheinungen entsteht. Der Mechanismus der Unterdrückungswirkung erklärt sich aus dem oberflächenaktiven Charakter der Zusatzstoffe, die ihrerseits, sofern sie an der Quecksilber-Tropfelektrode depolarisierend, also stufenerzeugend zu wirken vermögen, stark ausgeprägte Maxima hervorrufen.

Zu den Stoffen, die die Grenzflächenspannung des Quecksilbers oder richtiger seine Grenzflächenspannung gegen wäßrige Lösungen herabzusetzen vermögen, gehören gewisse aliphatische und aromatische Verbindungen, Alkaloide und Purin-Derivate, Farbstoffe und hochdisperse Kolloide. Weiter bemerkenswerterweise bestimmte Kationen, die aber nur Maxima bei negativeren Potentialen als -0,56 V zu unterdrücken vermögen, weil erst — gemäß der bekannten Elektrokapillarkurve des Quecksilbers — von diesem Potential ab das Quecksilber negativ geladen ist und somit anziehend auf Kationen zu wirken vermag. Die Wirksamkeit der Kationen wird nach Heyrovsky<sup>1)</sup> in erster Linie durch die Zahl ihrer Ladungen bestimmt. Demnach sind z. B.  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wirksamer als  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, und diese wiederum wirksamer als  $\text{K}^+$ -Ionen. Anionen können bei positiveren Potentialen als -0,56 V, bei denen das Quecksilber positiv geladen ist, ebenfalls einen Einfluß auf Maxima ausüben<sup>1)</sup>.

Bei diesen zahlreichen Möglichkeiten, die zur Maximum-Unterdrückung herangezogen werden können, müßte man annehmen, daß in jedem praktisch in Frage kommenden Analysenfall dieses Problem gemeistert werden kann. Nach dem Schrifttum bietet auch die in dieser Arbeit behandelte polarographische Messing-Analyse keine Schwierigkeiten<sup>2)</sup>.

Bei Anwendung der Analysenvorschrift auf einen Sonderfall — laufende Betriebskontrolle der Zusammensetzung von galvanischen Messing-Niederschlägen — zeigte sich jedoch die Unzulänglichkeit der bekannten Methoden am Auftreten zunächst unerklärlicher Schwierigkeiten. Sie bildeten den Ausgangspunkt für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen.

Der auf einem Eisenblech als Probeplatte niedergeschlagene Messingfilm muß in Lösung gebracht und in dieser lediglich das prozentuale Verhältnis zwischen Kupfer und Zink ermittelt werden. Eine polarographische Bestimmung erschien hierfür besonders geeignet, da lediglich das Verhältnis der Höhen der Kupfer- und Zink-Stufen ermittelt zu werden brauchte. Sie führte jedoch sehr häufig zu falschen Werten und zwar, wie sich herausstellte, hauptsächlich wegen chemischer Reaktionen zwischen den zu bestimmenden Metallen oder auch nur einem von ihnen mit dem oberflächenaktiven Stoff, der zur Unterdrückung der Stufenmaxima unbedingt zugesetzt werden muß. Hierfür werden in der Literatur<sup>3)</sup> besonders gewisse Kolloide empfohlen, obwohl gleichzeitig darauf hingewiesen wird, daß es oft zu Bindungen derartiger hochmolekularer Systeme mit Schwermetallen kommt, was sich in der Stufenhöhe auswirkt und bis zum völligen Verschwinden der Stufe führen kann. Es wird dann geraten, in jedem Fall die Arbeitsvorschrift durch Eichkurven usw. gut zu erproben. Eine derartige Eichung kam nun in vorliegendem Fall nicht in Frage, denn es sollte ohne jede Umrechnung und ohne Anwendung von Eichkurven direkt aus dem Verhältnis der Stufenhöhen das prozentuale Kupfer-Zink-Verhältnis ermittelt werden.

Bei Kationen ist, sofern keine störende Nebenreaktion auftritt, dies ohne weiteres möglich. Die Höhe des polarographischen Diffusionsstromes ist für normal verlaufende Elektrodenvorgänge bei den verschiedensten Kationen (und auch anderen Depolarisatoren) nach Ikkovic<sup>4)</sup> bei gleicher Konzentration und gleicher

Tropfelektrode nur von ihrer Wertigkeit und Diffusionskonstanten abhängig, praktisch also gleich oder im stöchiometrischen Verhältnis der Valenzstufen:

$$i_D = 0,627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$i_D$  = Diffusionsstrom  $t$  = Tropfzeit des Quecksilbers  
 $F$  = elektrochem. Äquivalent  $n$  = Wertigkeit  
 $D$  = Diffusionskonstante  $C$  = Konzentration des Depolarisators  
 $m$  = Ausströmungsgeschwindigkeit des Quecksilbers

Beim Kupfer und Zink kann man in ammoniakalischer Lösung aber nicht mit den freien Ionen rechnen, sondern mit den Komplexen  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$  und  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2-}$ <sup>5)</sup>. Wie weit sich diese Komplexe in ihren Diffusionskonstanten von einander unterscheiden, ist nicht bekannt. Wahrscheinlich sind die Unterschiede nicht groß. Außerdem geht die Diffusion nur als  $\sqrt{D}$  in die Diffusionsstromformel ein.

Die Praxis hat gezeigt, wie schwierig eine Lösung dieser einfach erscheinenden Aufgabe bei Verwendung der empfohlenen Zusatzmittel ist. Fast in allen Fällen trat eine Beeinflussung der Stufenhöhen oder der Stufenform ein, über deren Größe bisher in der Literatur keine quantitativen Angaben zu finden sind. Immerhin weist schon Heyrovsky<sup>6)</sup> darauf hin, daß in manchen Lösungen die stöchiometrischen Verhältnisse der Stufenhöhen bei den Reduktions- und Abscheidungsvorgängen nicht genau aufrechterhalten sind. Eine derartige Anomalie wurde bei den Stufen von Chrom-Lösungen in überschüssigem Ammoniak von M. Voriskova<sup>7)</sup> bemerkt, aber nicht näher untersucht. Es erschien daher angebracht, in systematischen Reihenuntersuchungen wenigstens für einige Zusatzstoffe diese Lücke zu schließen und dabei Hinweise für eine günstige Analysen-Gestaltung zu gewinnen.

Die Auswahl des Untersuchungsmaterials ist zunächst nur nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen worden:

1. Größtmögliche Wirksamkeit bei der Unterdrückung der Maxima,
2. günstiger Einfluß auf die Kurvenform (abgesehen von den Maxima) zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Auswertung,
3. möglichst geringe Beeinflussung des Cu-Zn-Verhältnisses.

Eine exakte Erfüllung dieser Forderungen erwies sich als sehr schwer, mit den im Schrifttum angegebenen Vorschriften als unmöglich (besonders 3).

Für die polarographischen Untersuchungen wurde eine Messing-Stammlösung verwendet, die nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurde, nach dem im normalen Analysengang die Messinglösung gewonnen wird, um die gleiche Art und Menge an Fremd-Ionen in der Lösung zu haben.

### Abziehen des Messing-Niederschlags vom Grundmetall

Eine etwa 2 mm starke Eisenplatte mit einer Oberfläche von etwa  $10 \times 10$  cm wird als Probeplatte verwendet. Nach erfolgter Vermessung wird sie deplattiert, indem sie in einer Entwicklerschale mit  $30 \text{ cm}^3$  der folgenden Lösung behandelt wird:

100 cm<sup>3</sup> Ammoniak 25%ig

5 g Ammonnitrat

10 cm<sup>3</sup> Wasserstoffsuperoxyd 15%ig.

<sup>1)</sup> M. v. Stackelberg u. H. v. Freyhold, Z. Elektrochem. 46, 125 [1940]; J. Bjerrum, Kgl. Danske Videns. Selsk. mat.-Fysiske Medd. 11, 5 (1931) 11, 10 (1932), 12, 15 (1934).

<sup>2)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 269.

<sup>3)</sup> Vgl. Fußnote 1 S. 24.

<sup>4)</sup> Collect. Trav. chim. tchèques, 11, 580 [1939].