

Dieser Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß in eine frei in der Luft glühende, senkrecht stehende, 2,7 cm lange, 0,6 cm weite Wendel aus 0,75 mm dicke Pt-Draht von oben ein 2,5 mm breites Goldblech eingehängt wurde, das unten rehtwinklig umgebogen war. Auf diese waagerechte Fläche wurde eine Perle aus selbsterhitztem $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit 42 % Na_2O wie bei Ellefson gelegt und durch die Zwischenräume der Pt-Windungen mit einem Binokularmikroskop (Vergrößerung 10fach) mit 13 cm Objektabstand betrachtet. Die Wendel wurde elektrisch so stark erhitzt, daß das Au-Blech am Rande beinahe schmolz. In Übereinstimmung mit Ellefson zerfloß auch bei 4-stündigem Erhitzen der Tropfen nicht im mindesten und zeigte nach dem Erkalten einen Randwinkel von 52° . Auf einem eingehängten Pt-Streifen dagegen breitete sich das Silicat alsbald aus und kroch in 1 h einige Millimeter hoch auf den senkrechten Teil des Streifens.

In dem Temperaturintervall von 500 bis 1000 °C (bei 500 °C sicher Goldoxyd, bei 1000 °C sicher nicht) wurden eine große Zahl Versuche angestellt, in der Hauptsache mit Na_2SO_4 , das in einem kleinen, 3×9 cm elektrischen Ofen auf einem etwa 2 cm breiten Feinstgoldblech auf Quarzunterlage geschmolzen wurde. Dann wurde mit einem Binokular-Mikroskop (10fach) mit Meßokular der Basisdurchmesser der kuppenförmigen Tropfen messend verfolgt, auf 0,05 mm genau. Dies war wesentlich genauer als die nur zur flüchtigen Kontrolle benutzten Randwinkelmessungen, zumal das Goniometerobjektiv zu heiß wurde. Das Au-Blech wurde stets in HCl gebadet, ein Körnchen Na_2SO_4 geschmolzen (884 °C) und nach dem Erstarren B_2O_3 in winzigen Mengen daraufgelegt und wieder geschmolzen. Die Resultate bei einem blank gewalzten Goldblech von Heraeus waren:

1.) Reines Na_2SO_4 schmolz stets zur Kuppe $\vartheta = 47^\circ$, die ihren Durchmesser bis 1020 °C hin und zurück nicht änderte, gleichgültig, ob das Au-Blech vor dem Schmelzen längere Zeit bei 800 °C gegläutzt war. Der Tropfen sprang nach dem Erkalten von selbst ab.

2.) Ein B_2O_3 -Zusatz ändert nichts.

3.) Launisch waren die Resultate bei Zusatz von Na_2CO_3 , also mit O^{2-} -Ionen. Die Tropfen breiteten sich meist um

etwa 10 % aus und zogen sich bei 1000 °C in Bruchteilen einer Stunde auf ihren ursprünglichen Durchmesser zusammen. Das Na_2O verdampfte, der Tropfen bläute nicht mehr Lakmuspapier. In Einzelfällen breiteten sie sich beim Schmelzen beinahe völlig aus und zogen sich dann wieder zusammen, wobei der Rand eigentlich langsam zuckende Bewegungen machte. Niemals aber breitete er sich so ruckartig wie bei Pt auf $\vartheta = 0^\circ$ aus. Der Tropfen haftete nach dem Erkalten ganz fest auf dem Au.

Es sieht so aus, als ob noch bei 800 bis 900 °C auf der Goldoberfläche O^{2-} -Ionen sind, die mit eventuell in der Schmelze vorhandenen in Austausch treten. Nach Analogie von Ag_2O in Silber könnte es sich um verdünnte, durch den Lösungsvorgang stabilisierte gelöste Goldoxyde handeln. Da saure, O^{2-} -Ionen-freie Salze sich nicht ausbreiten, so können nur sehr geringe Mengen Goldoxyde in Au gelöst sein, die bei ihrer Lösung in der Salzschorze zu unbedeutende Mengen O^{2-} -Ionen bilden. Alkalische Schmelzen können durch Aurat-Bildung die Goldoxydation dagegen unterstützen. Ganz neuerdings finden Carpenter und Mair¹⁸⁾, daß bei 900 °C ein Golddraht bei 10^{-3} Torr meßbare O_2 -Mengen verbraucht unter Bildung eines flüchtigen Goldoxydes, das sich an der Glaswand sichtbar niederschlägt, aber bald zerfällt. Ein gasförmiges Goldoxyd muß sich aber auch im festen Gold lösen, was dann zu der eben entwickelten Ansicht paßt. Schließlich ist der von Lux¹²⁾ nachgewiesene Umstand, daß ein Golddraht bis 950 °C in Salzschorzen als Sauerstoff-Elektrode quantitativ benutzt werden kann, nicht denkbar ohne die Möglichkeit der Oxydation des Goldes bis zu solchen Temperaturen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Firma Knapsack-Griesheim, insbesondere Direktor Dr. Ritter, bin ich für finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 12. Februar 1957 [A 795]

¹⁸⁾ L. G. Carpenter u. W. N. Mair, Nature [London] 179, 212 [1957].

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur molekülspektroskopischen Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. H. LUTHER und Dipl.-Chem. H. OELERT

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

Ergänzend zu Intensitätsmessungen an den IR-Banden von Paraffinen wurden die Absorptionskoeffizienten einiger Schlüsselfrequenzen von Fünf- und Sechsring-Naphthenen bestimmt. Mit dem zur Verfügung stehenden Material wurde ein Analysenverfahren für Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe ausgearbeitet, bei dem folgende Gruppen bestimmt wurden: Lang- und kurzkettige Alkyle, Methyl-Gruppen und Naphthene. Die Anwendbarkeit der Methode wurde an Testgemischen und bei der Analyse von Weißölen geprüft. Die Ergebnisse wurden mit Werten anderer Strukturanalysen für Kohlenwasserstoff-Gemische verglichen.

Die grundsätzlichen Bedingungen für eine IR-spektroskopische Gruppenanalyse von Gemischen gesättigter Kohlenwasserstoffe wurden verschiedentlich behandelt. Dabei wurden auch einige Verfahren vorgeschlagen und erprobt. Für das Gebiet des mittleren Infrarot seien die Arbeiten von Cross, Richards und Willis¹⁾, McMurry und Thornton²⁾, Hastings, Watson, Williams und Anderson³⁾ sowie

schließlich Francis⁴⁾ erwähnt. Auch wir haben uns seit längerer Zeit mit den Grundlagen einer molekülspektroskopischen Analysenmethode beschäftigt⁵⁾.

Dabei bestimmten wir an Paraffinen in verdünnter Lösung für verschiedene Bandenbereiche die aus dem Lambert-Beerschen Gesetz in der Form

$$\log \frac{I_0}{I} \equiv E = a \cdot c_g \cdot d$$

¹⁾ L. H. Cross, R. B. Richards u. H. A. Willis, Discuss. Faraday Soc. 9, 235 [1950].

²⁾ H. L. McMurry u. V. Thornton, Analytic. Chem. 24, 318 [1952].

³⁾ S. H. Hastings, A. T. Watson, R. S. Williams u. I. A. Anderson, ebenda 24, 612 [1952].

⁴⁾ S. A. Francis, J. chem. Physics 18, 861 [1950]; Analytic. Chem. 24, 604 [1952]; 25, 1466 [1953].

⁵⁾ a) H. Luther u. E. Lohrengel, Brennstoff-Chem. 35, 338 [1954];

b) H. Luther u. G. Czerwony, Z. physik. Chem. N. F. 6, 286 [1956].

(I_o , I = Intensität der Strahlung vor bzw. nach Durchgang durch die Substanz, c_g = Konzentration in g/cm³; d = Schichtdicke in cm) abzuleitenden Absorptionskoeffizienten

$$a = \frac{E}{c_g \cdot d} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right].$$

Sie eignen sich mit der Konzentrationsangabe g/cm³ besser für die Auswertung bei der Analyse von Mehrkomponentensystemen als die Extinktionskoeffizienten, die sich auf die Konzentration Mol/l beziehen. Wir erhielten dabei entweder die maximalen Absorptionskoeffizienten, a_{\max} , am Bandenmaximum oder durch rechnerische⁶⁾ bzw. graphische Integration über die Bandenfläche zwischen den Wellenzahlen der Bandenfüße den berechneten (B) oder den gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten (B^+)

$$B = \int_{v_1}^{v_2} a \cdot d\nu \left[\frac{\text{cm}}{\text{g}} \right]$$

Bezogen auf 1 g der an der vermessenen Frequenz mit ihrer Schwingung vornehmlich beteiligten Gruppe der Verbindungen ergab sich schließlich das „Gruppeninkrement“ des maximalen oder des integralen Absorptionskoeffizienten

$$a_{\text{CH}_n} = \frac{a_{\max}}{x_{\text{CH}_n}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{gCH}_n} \right]$$

bzw.

$$B_{\text{CH}_n} = \frac{B}{x_{\text{CH}_n}} \left[\frac{\text{cm}}{\text{gCH}_n} \right]$$

Dabei ist x_{CH_n} der „Molanteil“ der betrachteten Gruppe:

$$x_{\text{CH}_n} = \frac{\text{CH}_n}{M}$$

(CH_n = Gewicht der CH_n -Gruppen in der Molekel; M = Molgewicht).

Unter anderem erhielten wir so die Inkremepte:

1.) des integralen Absorptionskoeffizienten der CH_2 -Pendelschwingung bei 720 cm⁻¹ zu

$$B_{\text{I CH}_2} = 3,78 \cdot 10^3 \pm 0,18 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{cm}}{\text{gCH}_2} \right] \quad (1)$$

2.) des maximalen Absorptionskoeffizienten der CH_3 -Deformationsschwingung bei 1380 cm⁻¹, für den gilt

$$a_{\text{II CH}_3} = 1,05 \cdot 10^3 + 0,019 \cdot 10^3 N_{\text{CH}_2}; \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{gCH}_3} \right] \quad (2)$$

(N_{CH_2} = Zahl der CH_2 -Gruppen)

3.) des integralen Absorptionskoeffizienten des Bandenkomplexes der asymmetrischen CH_2 - und CH_3 -Deformationsschwingungen zwischen 1410 und 1510 cm⁻¹ mit den Werten

$$B_{\text{III CH}_2}^+ = 1,35 \cdot 10^4 \pm 0,06 \cdot 10^4; \left[\frac{\text{cm}}{\text{gCH}_2} \right] \quad (3)$$

$$B_{\text{III CH}_3}^+ = 3,73 \cdot 10^4; \left[\frac{\text{cm}}{\text{gCH}_3} \right] \quad (4)$$

Da es eine Reihe von Erdölprodukten gibt, die keine oder nur sehr geringe ungesättigte Anteile enthalten, z. B. Paraffinöle, und da aus jeder Erdölfraktion die ungesättigten Komponenten durch chromatographische Trennung entfernt werden können, erschien der Versuch lohnend, obige Werte einer Analysenmethode für Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe zugrunde zu legen.

Dabei mußte auch mit der Anwesenheit von Naphthenen gerechnet werden. Intensitätsinkremente der CH_2 - und CH -Gruppen dieser Kohlenwasserstoff-Klasse lagen uns aber aus eigenen Versuchen noch nicht vor. Daher mußten wir eine Reihe von Testsubstanzen messen, die Naphthen-Ringe enthielten. Für diese Messungen standen uns 25 verschiedene substituierte Derivate des Cyclopentans und Cyclohexans zur Verfügung⁷⁾.

⁶⁾ D. A. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 74, 72 [1952].

⁷⁾ Für die Überlassung dieser Substanzen sagen wir Dr. Birch, Dr. Catchpole und Dr. Powell des Zentrallaboratoriums der British Petroleum Comp., Sunbury, unseren herzlichsten Dank.

Meßmethoden

Die Messungen wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer der Perkin-Elmer-Corp. mit Steinsalzprisma in einer selbstgefertigten Festküvette an verdünnten Lösungen vorgenommen. In Anlehnung an die vorangegangene Arbeit^{5b)} wurden folgende Lösungsmittel benutzt:

Schwefelkohlenstoff im Bereich 680/810 cm⁻¹
Tetrachlorkohlenstoff im Bereich 1300/1410 cm⁻¹
Tetrachloräthylen im Bereich 1410/1510 cm⁻¹

Die Lösungsmittelbanden wurden mit reinem Lösungsmittel in der Küvette mit verstellbarer Schichtdicke der Perkin-Elmer-Corp. kompensiert. Alle Messungen wurden mit Spaltprogramm 880 ausgeführt, das im Bereich zwischen 700 und 1500 cm⁻¹ mittleren spektralen Spaltweiten von 1 bis 2,5 cm⁻¹ entspricht.

Die Auswertung der Spektren erfolgte, wie früher beschrieben^{5b)}.

Intensitätsmessungen an Naphthenen

Die Pendelschwingung der CH_2 -Gruppen in den Seitenketten

Wir konnten den Befund von Hastings und Mitarbeitern³⁾ bestätigen, daß die Bandeninkremente der Pendelschwingung von CH_2 -Gruppen in den Seitenketten gesättigter Ringe bei 720 cm⁻¹ mit den für reine Paraffine gefundenen übereinstimmen. Der Molanteil an diesen Gruppen läßt sich also aus dem nach Ramsay⁶⁾ mit dem maximalen Absorptionskoeffizienten und der Halbwertsbreite τ berechneten integralen Absorptionskoeffizienten B_{Ip} – $\frac{\text{cm}}{\text{g Subst}}$ bestimmen. Es gilt^{5b)}:

$$x_{\text{CH}_2\text{p}} = 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot B_{\text{Ip}}; \quad (5)$$

Die symmetrische Spreizschwingung der Methyl-Gruppen

Es war zu prüfen, ob die von uns für das Intensitätsinkrement der CH_3 -Spreizschwingung von Paraffinen bei 1380 cm⁻¹ als Näherung gefundene Beziehung

$$a_{\text{II max}} = 1,05 \cdot 10^3 \cdot x_{\text{CH}_3} + 0,0318 \cdot 10^3; \quad (6)$$

oder nach x_{CH_3} aufgelöst:

$$x_{\text{CH}_3} = 0,952 \cdot 10^3 \cdot a_{\text{II max}} - 0,0303; \quad (7)$$

auch für Methyl-Gruppen an Naphthenen Gültigkeit hat. Francis⁴⁾ vertrat diese Ansicht, Hastings und Mitarbeiter wollten aber Unterschiede festgestellt haben. Die Messungen wurden bei Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ g/ml in Tetrachlorkohlenstoff mit Schichtdicken von 510 μ vorgenommen. Dabei ergab sich für eine Reihe von Cyclopentan- und Cyclohexan-Derivaten, daß die gefundenen maximalen Absorptionskoeffizienten um 3 bis 4% von den nach (6) berechneten abwichen, d. h. die Unterschiede liegen im Bereich der Standardabweichung. 1,1-dimethylierte Naphthene haben wir dabei nicht untersucht.

Die asymmetrischen CH_2 - und CH_3 -Spreizschwingungen

In das Gebiet von 1410 bis 1510 cm⁻¹ fallen die CH -Deformationsschwingungen

- 1.) der Methylen-Gruppen in Paraffinen (1465/1470 cm⁻¹)
- 2.) der Methyl-Gruppen (1460/1465 cm⁻¹)
- 3.) der Methylen-Gruppen in gesättigten Fünfringen (1455 cm⁻¹)
- 4.) der Methylen-Gruppen in gesättigten Sechsringen (1450 cm⁻¹).

Mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln war die zur Ausmessung der verschiedenen maximalen Extinktionskoeffizienten notwendige Auflösung nicht zu erreichen. Daher wurden die Gruppeninkremente indirekt bestimmt. Die Spektren der Lösungen (etwa $1,5 \cdot 10^{-2}$ g/ml in Tetrachlorkohlenstoff) wurden bei 510 μ Schichtdicke aufgenommen und zwischen 1410 und 1510 cm⁻¹ planimetriert. Die so gefundenen integralen Absorptionskoeffizienten (B_{IIg}^*) waren die Summe der Absorptionskoeffizienten der oben genannten Einzelbanden. Überlagerungen durch Banden

von CH₂-Gruppen in Paraffinen oder Naphthenen waren nicht anzunehmen. Wenn also von den Meßwerten die bei der bekannten Struktur der Testsubstanzen nach (3) und (4) berechenbaren Integralwerte der CH_n-Schwingungen paraffinischer Gruppen abgezogen werden, sollten die den naphthenischen CH₂-Gruppen zuzuschreibenden Anteile übrigbleiben. Es konnte demnach für den integralen Absorptionskoeffizienten dieser Gruppen (B_{III,n}) mit den Gleichungen (3) und (4) angesetzt werden

$$B_{III,n} = B_{III,g}^* - (1,35 \cdot 10^4 \cdot x_{CH_2p} + 3,73 \cdot 10^4 \cdot x_{CH_3}) \quad (8)$$

Tabelle 1 gibt die gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten des Bandenkomplexes zwischen 1410 und 1510 cm⁻¹ wieder (Spalte 2). Gleichung (8) lieferte die

Substanz	Molanteil naphthenischer CH ₂ -Gruppen x _{CH₂n}	Integraler Absorptionskoeffizient; gesamt B _{III,g} · 10 ⁻⁴ (cm/g)	Integraler Absorptionskoeffizient; Rest B _{III,n} · 10 ⁻⁴ (cm/g)	Integraler Absorptionskoeffizient der Ring-CH ₂ -Gruppe B _{III,CH₂n} · 10 ⁻⁴ (cm/g) CH _{2n}
Methylcyclopentan	0,667	1,95	1,29	1,93
Athylycyclopentan	0,574	2,01	1,24	2,17
n-Propylcyclopentan	0,500	1,81	0,98	1,95
Isopropylcyclopentan	0,500	2,00	1,00	2,00
cis-1,2-Dimethylcyclopentan	0,429	2,08	0,88	2,06
trans-1,2-Dimethylcyclopentan	0,429	1,96	0,81	1,89
1-Methyl-1-äthylcyclopentan	0,500	2,29	0,66	2,24
1,1,2-Trimethylcyclopentan	0,375	2,27	0,75	2,00
Cyclohexan	1,000	2,23	2,21	2,21
Methylcyclohexan	0,715	2,03	1,54	2,16
Athylycyclohexan ..	0,625	1,88	1,21	1,94
1,1-Dimethylcyclohexan	0,625	2,28	1,28	2,04
cis-1-Methyl-2-äthylcyclohexan	0,445	1,97	0,93	2,09
trans-1-Methyl-2-äthylcyclohexan ..	0,445	1,89	0,85	1,91
n-Pentadecylcyclohexan	0,238	1,55	0,46	1,93
n-Oktadecylcyclohexan	0,208	1,60	0,47	2,24
tert. Oktylcyclohexan	0,358	1,97	0,73	2,04
10-Cyclohexyl-n-eikosan	0,192	1,58	0,39	2,01
trans-Dekalin	0,812	1,45	1,49	1,83
Mittelwert			2,03 ± 0,12	

Tabelle 1

Integrale Absorptionskoeffizienten der CH₂-Gruppen in gesättigten Ringen

integralen Absorptionskoeffizienten der naphthenischen CH₂-Gruppen. Division durch ihren jeweiligen Molanteil führte schließlich zu dem Inkrement B_{III,CH₂n} (cm/g CH_{2n}). Es zeigte sich, daß die Cyclopentan- und Cyclohexan-Abkömmlinge die gleichen Werte ergaben. Der Mittelwert war:

$$B_{III,CH_2n} = 2,03 \cdot 10^4 \pm 0,12 \cdot 10^4; \left(\frac{\text{cm}}{\text{g} \cdot \text{CH}_2n} \right) \quad (9)$$

Nach dem Molanteil aufgelöst, folgt

$$x_{CH_2n} = 0,493 \cdot 10^{-4} \cdot B_{III,n}; \quad (10)$$

Die Erhöhung des CH₂-Inkrementen in Naphthenen um etwa 50% gegenüber dem in Paraffinen dürfte teilweise darauf zurückzuführen sein, daß die Integrationsgrenzen im

Hinblick auf die analytische Anwendung zu weit gewählt wurden. Eine genauere Prüfung der Intensitäten in den unsubstituierten Stammkörpern war in diesem Zusammenhang nicht beabsichtigt.

Analytische Anwendung der gefundenen Beziehungen

Meß- und Auswertungsmethode

Bei unseren Untersuchungen aromaten-freier Erdölfraktionen oberhalb der Benzinschnitte fanden wir nur selten Aufspaltungen im Gebiet der CH₃-Deformationsschwingungen zwischen 1360 und 1380 cm⁻¹; markante Banden zwischen 1160 und 1210 cm⁻¹ traten ebenfalls nicht auf. Infolgedessen schien es berechtigt, den Anteil an Isopropyl- und tertiären Butyl-Gruppen, der demnach in diesen Produkten verhältnismäßig gering sein dürfte, vorerst zu vernachlässigen und wie folgt zu verfahren:

1.) Aus dem berechneten oder bei Anwesenheit nennenswerter Mengen kurzkettiger Alkyl-Gruppen planimetrierten integralen Absorptionskoeffizienten der Bande bei 720 cm⁻¹ leiteten wir nach (5) den Gehalt an paraffinischen Ketten mit mehr als fünf Gliedern ab. In einzelnen Fällen bestimmten wir ihn auch direkt dadurch, daß wir die Bande mit einer Lösung bekannter Konzentration eines langkettigen n-Paraffins kompensierten. Bei festgelegter Konzentration und bekanntem Extinktionskoeffizienten der Vergleichssubstanz ergab sich aus einem Schichtdickenvergleich der Küvetten nach dem Lambert-Beerschen Gesetz der gesuchte Molanteil.

2.) Die Banden von Ketten mit fünf und weniger Kohlenstoff-Atomen liegen zwischen 740 und 790 cm⁻¹. Ihr Intensitätsinkrement stimmt mit dem langer Ketten überein^{5b)}. Durch die oben erwähnte Kompensation der Bande bei 720 cm⁻¹ hatten wir festgestellt, daß eine wesentliche gegenseitige Überlagerung der Banden bei 720 und bei 740 cm⁻¹ für gewöhnlich nicht auftritt, wenn auch die Schultern der Banden langkettiger n-Paraffine in das kurzwellige Gebiet übergreifen. Daher wurde der integrale Absorptionskoeffizient der Banden kurzkettiger Alkyle (B_{I,K}) als Differenz des zwischen 690 und 800 cm⁻¹ gemessenen gesamten (B_{I,g}) und des für die Bande bei 720 cm⁻¹ berechneten Absorptionskoeffizienten (B_{I,p}) bestimmt und zur Ermittlung des Molanteils kurzer Ketten (x_{CH₂K}) in (5) eingesetzt. Danach kann wie folgt gerechnet werden:

$$x_{CH_2K} = 0,265 \cdot 10^{-3} \cdot B_{I,g}^* - x_{CH_2p} \quad (11)$$

Durch Vernachlässigung der kurzweligen Schultern der Bande bei 720 cm⁻¹ können die Werte für die kurzkettigen Alkyle zu hoch ausfallen. Nach unseren bisherigen Messungen liegt dieser Fehler aber noch im Bereich der Standardabweichung der Methode.

3.) Mit dem maximalen Absorptionskoeffizienten der Bande bei 1380 cm⁻¹ berechneten wir nach (7) den Gehalt an CH₃-Gruppen.

4.) Mit Hilfe von (8) ließ sich der Bandenanteil der CH₂-Gruppen in gesättigten Ringen an dem Bandenkomplex bei 1460 cm⁻¹ bestimmen. Mit dem abgeleiteten Intensitätsinkrement dieser Gruppen ergab sich dann ihre Menge, wenn man den Einfluß kurzkettiger Alkyle in einer erweiterten Form der Gleichung (8) berücksichtigte:

$$B_{III,n} = B_{III,g}^* - [1,35 \cdot 10^4 \cdot (x_{CH_2p} + x_{CH_2K}) + 3,73 \cdot 10^4 \cdot x_{CH_3}] \quad (12)$$

5.) Die Differenz der Summe der nach 1 bis 4 ermittelten Molanteile gegen 1 entsprach schließlich dem Gehalt an quartären Kohlenstoff-Atomen und CH-Gruppen.

Die für einen derartigen Auswertungsgang notwendigen Spektren der drei Bandenbereiche wurden an verdünnten

Lösungen der Substanzen in den genannten Lösungsmitteln aufgenommen. Später ergab sich, daß auch die Bande bei 1380 cm^{-1} einwandfrei in Tetrachloräthylen gemessen werden kann, so daß zwei Lösungen genügten.

Vergleichsmessungen an Gemischen bekannter Substanzen

Um festzustellen, wie weit eine Analyse eines Gemisches gesättigter Kohlenwasserstoffe auf dem angegebenen Wege zum Erfolg führte, wurden zwei Testmischungen hergestellt und analysiert:

1.) n-Oktan (4,282 g), n-Propylcyclopentan (3,644 g) und Methylcyclohexan (1,816 g).

2.) n-Tetradekan (10,787 g), n-Pentadecylcyclohexan (1,594 g) und n-Oktadecacyclohexan (1,520 g).

Die für die Auswertung notwendigen Zwischenwerte aus den drei Frequenzbereichen zeigt Tabelle 2. Die vor-

Ausgewertete Banden	Bestimmter Wert	Gemisch 1	Gemisch 2
720	a max	78,9	151
	*)	13,1	13,5 τ
	B _{Ip}	1610	3150
1380	a max	227	161
1410/1510	B _{IIg}	18700	16840
	B _{III} CH ₂ (Gl. 3)	5800	11500
	B _{III} CH ₃ (Gl. 4)	6980	4570
	B _{III} n (Gl. 8)	5920	780

*) Die Bandenhalbwertsbreite stimmt mit dem für reine Paraffine gefundenen Wert ^{a)} 13,4 cm^{-1} gut überein.

Tabelle 2

Meßwerte für die Analyse von Kohlenwasserstoff-Gemischen

gegebenen und nach den aufgeführten Bestimmungsgleichungen berechneten prozentualen Molanteile (100 x) sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Das Ergebnis schien befriedigend, so daß wir drei Weißöle nach einer für Erdölfraktionen vielfach verwendeten Gruppenanalyse⁸⁾ und nach unserer Methode untersuchten, um die Resultate kritisch miteinander vergleichen zu können.

Atomgruppe	Molanteile (%)					
	Mischung 1		Mischung 2			
	gegeben	berechnet	Abweichg. (%)	gegeben	berechnet	Abweichg. (%)
CH ₃ (Gl. 7)	19,4	18,7	-3,5	12,6	12,3	-2,4
CH ₂ p (Gl. 5)	41,7	42,6	+2,2	81,7	83,5	+2,2
CH ₂ n (Gl. 10)	32,0	29,2	-8,8	4,9	3,8	-22,4
CH	6,9	9,5	+37,7	0,8	0,4	-50,0

Tabelle 3

Vorgegebene und gemessene Werte von Atomgruppen in zwei Kohlenwasserstoff-Gemischen

Wir wählten als Vergleichsmethode die aus der Watermanschen Ringanalyse^{8a)} hervorgegangene n-d-M-Methode^{8b)}, bei der mit Hilfe des Brechungsindexes, der Dichte und des Molekulargewichtes aus empirisch gefundenen Funktionen der Gehalt an paraffinisch, naphthenisch und aromatisch gebundenem Kohlenstoff oder an Naphthen- und Aromaten-Ringen errechnet wird.

Analyse der Weißöle

Die konventionellen physikalisch-chemischen Meßwerte der untersuchten Weißöle sind in Tabelle 4 mit den aus ihnen abgeleiteten Gruppenwerten nach der n-d-M-Methode wiedergegeben. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis zeigten die UV-Spektren unter 0,3% liegende Aromaten-Gehalte an, so daß wir die Öle als aromaten-frei an-

^{a)} a) J. C. Vlugter, H. J. Watermann u. H. A. van Westen, J. Inst. Petroleum Technol. 27, 661 [1935]; b) K. van Nes u. H. A. van Westen: Aspects of the Constitution of Mineral Oils, Amsterdam 1951.

	Öl 1	Öl 2	Öl 3
Brechungsindex n_D^{20} ...	1,4597	1,4774	1,4610
Dichte d_{20}^4	0,8617	0,8795	0,8622
Molgewicht M	357	402	356
C-Atom- % Aromaten ..	0,7 %	0,7 %	0,4 %
C-Atom- % Naphthenes ..	37,3 %	41,2 %	38,1 %
C-Atom- % Paraffine ...	61,0 %	58,1 %	60,5 %

Tabelle 4. Ergebnisse der Weißölanalyse nach der n-d-M-Methode

sehen konnten. Tabelle 5 enthält die gemessenen Zwischenwerte und Tabelle 6 die Endresultate. Nach beiden Analyseverfahren wird die schon in den konventionellen Meßwerten ausgedrückte Ähnlichkeit der Öle 1 und 3 erfaßt.

Ausgewertete Banden	Bestimmter Wert	Öl 1	Öl 2	Öl 3
720	B _{Ip}	157	105	173
740/800	B _{IK}	44	53	42
1380	a _{max}	26,1	25,4	24,4
1410/1510	B _{III} g B _{III} CH ₂ B _{III} CH ₃ B _{III} n	18100 7270 8130 2700	16600 5750 7900 2950	17900 7800 7560 2540

Tabelle 5. Meßwerte für die Analyse von Weißölen

Atomgruppe	Öl 1	Molanteile (%)			Öl X
		Öl 2	Öl 3	Öl X	
CH ₃ (Gl. 7)	21,8	21,2	20,3	22	
CH ₂ p (Gl. 5)	41,5	27,8	45,8	27	
CH ₂ K (Gl. 11)	12,0	14,5	11,5	—	
CH ₂ n (Gl. 10)	13,5	14,7	12,7	18	
CH	11,2	21,8	9,7	—	

Tabelle 6. Prozentuale Verteilung der Atomgruppen in Weißölen

Die nach der n-d-M-Methode gefundenen Naphthen-Werte liegen selbst dann noch etwa um den Faktor 1,5 höher, als die aus der spektroskopischen Analyse abgeleiteten, wenn man alle CH-Gruppen in Naphthen-Ringen unterbringt.

Ähnliche Unterschiede finden auch Melpolder und Mitarbeiter⁹⁾ für Fraktionen mit niedrigen Ringzahlen zwischen den Ergebnissen nach der n-d-M-Methode und der massenspektrometrischen Analyse.

Bei der Aufstellung der Grundgleichungen für die n-d-M-Methode wurden verzweigte Paraffine nicht berücksichtigt. Sie haben aber in den meisten Fällen höhere Dichten und Brechungsindizes als ihre geradkettigen Isomeren (vgl. z. B. die Isohexadecane mit dem Cetan^{10, 11)}). Daher werden, wie sich leicht an Hand der Endformeln^{8b)} überblicken läßt, durch verzweigte Paraffine Ringverbindungen vorgetäuscht. In etwa stimmt die von uns gefundene Summe langketiger Alkyle und CH₃-Gruppen mit den nach der n-d-M-Methode berechneten Paraffin-Werten überein, während kurze Ketten und tertiäre C-Atome in die Naphthen-Werte eingehen.

Der Vergleich unserer spektroskopischen Analyse mit der n-d-M-Methode soll keineswegs die Bedeutung dieses Verfahrens für die Erdölanalyse in Frage stellen, sondern einen Weg zeigen, um ihre Grenzen abzuschätzen und sie zu ergänzen. Allerdings erscheint es nicht mehr statthaft, molekülspektroskopische Messungen mit Werten von n-d-M-Analysen zu eichen¹²⁾. Darauf werden wir an anderer Stelle eingehen¹³⁾.

⁹⁾ F. W. Melpolder, R. A. Brown, T. A. Washall, W. Doherty u. C. E. Headington, Analytic. Chem. 28, 1936 [1956].

¹⁰⁾ G. Egloff: Physical Constants of Hydrocarbons, Vol. I u. V, New York 1939 und 1953.

¹¹⁾ R. D. Obolenzen: Die physikalischen Konstanten der Kohlenwasserstoffe in flüssigen Brennstoffen und Ölen, Moskau 1953.

¹²⁾ G. Brandes, Brennstoff-Chem. 37, 263 [1956].

¹³⁾ W. Anders, Dissertat., Braunschweig 1956.

In einer Arbeit zu unserem Thema hat *Francis*⁴⁾ bei der Prüfung des von ihm vorgeschlagenen molekülspektroskopischen Analysenverfahrens ebenfalls ein Paraffinöl analysiert. Wir haben die von ihm gefundenen Werte unter der Kennzeichnung „Öl X“ mit in Tabelle 6 aufgenommen. Die Übereinstimmung mit unserem Resultat für das Öl 2 ist überraschend gut. Da für die behandelten Produkte bestimmte Eigenschaftswerte gefordert werden, braucht die Ähnlichkeit des Aufbaus nicht zufällig zu sein.

Um einen allgemeinen Überblick zu erhalten, welcher Molekelaufbau vorliegen müsse, wenn aus dem Analysenergebnis eine „mittlere Molekel“ abgeleitet würde, rechneten wir die in Tabelle 6 wiedergegebenen Molanteile auf die Zahl der einzelnen Gruppen in der hypothetischen Moleköl des gefundenen mittleren Molgewichts um. Tabelle 7

Atomgruppe	Molanteile					
	(g/Mol)		(Mol/Mol)			
	Öl 1	Öl 2	Öl 3	Öl 1	Öl 2	Öl 3
CH ₃	78	81	72	5,2	5,4	4,8
CH ₂ p	148	112	164	10,6	8,6	11,7
CH ₂ K	43	58	41	3,1	4,1	2,9
CH ₂ n	48	59	45	3,4	4,2	3,2
CH	40	87	35	3,1	6,8	2,8

Tabelle 7

Gewichts- und zahlenmäßige Verteilung der Atomgruppen in Weißölen

enthält das Ergebnis. Danach würde die mittlere Moleköl in Öl 1 aus einem einfach methylierten Cyclopentan-Ring an einer zweifach durch Methyl-Gruppen verzweigten C₁₉-Kette bestehen. Die mittlere Moleköl des Öles 2 würde dagegen ein Dekalin mit mehreren teilweise verzweigten Seitenketten sein. Selbstverständlich ist damit nicht gemeint, daß sich so die tatsächlichen Strukturverhältnisse eindeutig ermitteln lassen, zumal sie auf das mittlere Molekulargewicht

wicht bezogen sind. Andererseits widersprechen derartige Bilder unseren heutigen Anschauungen über die Grundkomponenten von gesättigten Ölen nicht^{8b, 9)}.

Zeitbedarf und Fehlergrenzen des Verfahrens

Nach unseren bisherigen Erfahrungen können wir für die Dauer einer Analyse 4 $\frac{1}{2}$ h angeben.

Einwaagen und Küvettenfüllung ...	30 min
Spektrenregistrierung	90 min
Spektrenaussmessung	90 min
Berechnung der Endwerte	60 min

Bei planmäßiger Einteilung der Arbeiten ist eine Verkürzung möglich. Für die n-d-M-Methode benötigen wir 3 h.

Den maximalen Fehler der Methode haben wir zu $\pm 19\%$ abgeschätzt. Den größten Beitrag von $\pm 5\%$ liefert die Bestimmung der naphthenischen Anteile.

Für die Überlassung nennenswerter Mittel zur Beschaffung des eingesetzten IR-Spektrometers möchten wir den beteiligten Werken der Deutschen Erdöl- und Kabelindustrie, in Sonderheit Generaldirektor Dr. G. Schlicht, Hamburg und Direktor Dr. M. Förster, Köln, unseren herzlichen Dank aussprechen.

Ferner gilt unser Dank nochmals den genannten Herren der British Petroleum, Sunbury, die uns eine große Reihe der den Messungen zugrunde liegenden Substanzen zur Verfügung stellten. Eingegangen am 18. Oktober 1956 [A 793]

Berichtigung

In dem Aufsatz „Kinetic des Ionenaustauschs“ von Dr. F. Helfferich, diese Ztschr. 68, 693 [1956], sind Bilder vertauscht worden. Die Abbildungen sind folgenden Bildtexten zuzuordnen: Bild 4 der Bildunterschrift 5, Bild 5 der Bildunterschrift 6, Bild 6 der Bildunterschrift 7, Bild 7 der Bildunterschrift 4.

F. Helfferich

Zuschriften

Herstellung von reinem Perchlorylfluorid

Von Dr. J. E. SICRE und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química y Farmacia, Universidad Nacional de La Plata/Argentinien

Die Reaktion zwischen Fluor und Kaliumchlorat¹⁾ wurde als Methode entwickelt, um reines Perchlorylfluorid (FCLO₃) hoher Reinheit zu erhalten. Wesentlich ist, daß sowohl das Fluor wie das Salz frei von Verunreinigungen sind, und daß wasserfrei gearbeitet wird, auch muß die Temperatur tief, möglichst unterhalb von -20 °C gehalten werden. Durch Temperaturerhöhung wird der katalytische Zerfall des ebenfalls bei der Reaktion gebildeten Chlorylfluorids (FCLO₂) an der Oberfläche des Salzes stark beschleunigt. Ferner ist anzunehmen, daß die hierbei auftretenden primären Zerfallsprodukte mit dem Perchlorylfluorid (FCLO₃) weiteragieren, und so die Ausbeute dieser thermisch stabilen Verbindung stark herabsetzen. Um lokale Überhitzungen auszuschalten, muß die Reaktionsgeschwindigkeit klein gehalten werden, auch muß sich das Salz in dünner Schicht im Reaktionsgefäß befinden, da sonst die Wärme nach außen zu langsam abgeführt wird. Reines FCLO₃ wurde so mit einer Ausbeute von 60 %, bezogen auf den Fluor-Verbrauch, erhalten. Als Nebenprodukte entstanden Chlor, Difluormonoxyd (F₂O), Chlorylfluorid (FCLO₂) und dessen Zerfallsprodukte. Die Reaktionsgase wurden zur Reinigung direkt über eine alkalische Lösung von Kaliumjodid geleitet, bei -183 °C ausgefroren und durch eine einmalige Vakuumdestillation von -130 auf -183 °C in absolut reines FCLO₃ überführt. Der Reinheitsgrad wurde durch Dampfdruckmessung und chemische Analyse (Fluor und Perchlorat-Bestimmung der Hydrolyseprodukte) sichergestellt.

Eingegangen am 8. Februar 1957 [Z 435]

¹⁾ A. Engelbrecht u. H. Atzwanger, Mh. Chem. 83, 1087 [1952]. H. Bode u. E. Klesper, Z. anorg. allg. Chem. 266, 275 [1951]. H. Bode u. E. Klesper, diese Ztschr. 66, 605 [1954]. H. Schmitz u. H. J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 249, 238 [1942]. A. Engelbrecht, diese Ztschr. 66, 442 [1954].

Ozonisierungsprodukte aus Cholesterin

Von Prof. Dr. H. LETTRÉ und Dr. A. JAHN

Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Ältere¹⁾ und neuere²⁾ Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf Cholesterin oder seine Ester haben nicht zu definierten Reaktionsprodukten geführt. Bei längerer Einwirkung von Ozon wird über die für eine Doppelbindung berechnete Menge hinaus Sauerstoff aufgenommen. 1934 hat K. Bonstedt im Windauischen Laboratorium ein kristallisiertes Produkt der Umsetzung von Cholesterylacetat mit Ozon in Eisessig erhalten; die Befunde sind unseres Wissens nicht veröffentlicht worden. Im Zusammenhang mit der Prüfung von Ozoniden einerseits, von Sterin-Derivaten andererseits auf eine cytotoxische Wirkung haben wir uns erneut mit der Umsetzung von Cholesterin, bzw. seines Acetats mit Ozon befaßt.

Durch Ozonisierung bei -50 °C wurden Überozonisierungen zu vermeiden gesucht; der Endpunkt der Einwirkung wurde durch bleibende Blaufärbung der Lösung festgelegt. Als Lösungsmittel wurden Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff oder diese Lösungsmittel im Gemisch mit Alkoholen verwendet. Es ist uns bisher nicht gelungen, ein kristallisiertes Produkt mit den Eigenschaften eines Ozonids zu erhalten, das nur drei zusätzliche Sauerstoff-Atome aufgenommen hat; die bei der Ozonisierung in alkohol-freiem Lösungsmittel in geringer Menge kristallin erhaltenen Produkte sollen später beschrieben werden. Kristalline Produkte wurden aus alkohol-haltigen Lösungsmitteln erhalten. Ihre Zusammensetzung zeigt die Aufnahme von 1 Mol Ozon und 1 Mol des verwendeten Alkohols (Methanol, Äthanol oder Amylalkohol) in die Sterin-Moleköl an. Wir sehen in Übereinstimmung mit

¹⁾ O. v. Fürth u. G. Felsenreich, Biochem. Z. 69, 416 [1915]; dort weitere ältere Literatur.

²⁾ M. Berenstein, A. Georg u. E. Brinar, Helv. chim. Acta 29, 258 [1946].