

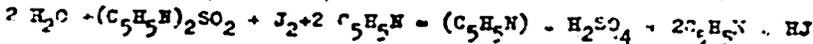
3439 - 30/5.01 - 76 Punkt 3 best. Nitrogenbestimmung

Wasserbestimmung

D. + Wasserbestimmung mittels Magnesiumnitrid liefert ungenau und meist zu hohe Werte.

Aus diesen Grunde wurde die in der Angew. Chemie 26 S 294(1935)beschriebene Methode auf ihre Verwendbarkeit geprüft diese Methode beruht auf der Titration der wasserhaltigen Substanz mittels einer methyllkoholischen Jodlösung der entsprechende Mengen Pyridin und schweflige Säure zugesetzt sind.

Die Lösung reagiert mit Wasser nach folgender Gleichung:



Der Jod- sowie der Pyridin- und Schwefeligsäure-Gehalt lässt sich beliebig verändern, sodass man jeden Titer einstellen kann.

Man stellt sich eine Jodlösung her, von der

1 ccm = 1 - 2 mgr Wasser

entspricht. Zu diesem Zweck schüttelt man eine grössere Menge Methyllkohol (rein) mit entsäuertem Kupfersulfat und destilliert dann ab. In 5 ltr. dieses Methyllkohols werden 254 gr Jod gelöst und dazu 790 gr Pyridin gegeben, das über Calciumoxyd getrocknet und abdestilliert war, weiter fügt man 192 gr schweflige Säure = 131,5 ccm SO₂ bei -11° (spez. Gew der SO₂ bei -11° = 1.46) wie folgt hinzu: Die Abmessung der schwefligen Säure nimmt man folgendermassen vor; man gibt aus einer Bombe in ein in ccm geteiltes Ausfriergefäß bei -50° schweflige Säure, einem Bad von -11° stellt man genau auf 131,5 ccm ein und nun verdampft man die schweflige Säure langsam in die in einer Kältemischung gekühlte Jodlösung.

Zur Titerstellung wird Methyllkohol, dessen Jodverbrauch vorher festgestellt wird, mit verschiedenen Wassermengen versetzt. Die Gefässe, in denen man die Titration durchführt, müssen absolut trocken sein; die Burette mit der Jodlösung wird durch ein P₂O₅-Röhrchen geschützt.

- 1.) Blindversuch: 10 ccm Methanol verbrauchen 4,9 ; 4,6; 4,7 ccm
- 2.) 10 ccm Methanol (1) + 0.2 ccm Wasser auf 100 ccm: 24,1; 24,9; 25,1 ccm
1 ccm Jodlösung = 1.01 mgr. Wasser
- 3.) 10 ccm Methanol (1) + 0.1 ccm Wasser auf 100 ccm: 14,7; 14,0; 14,2 ccm
1 ccm Jodlösung = 0.97 mgr. Wasser

79

4.) 10 ccm Methanol (1)-0.05 ccm Wasser auf 100 ccm: 10,61.0.0, 0.5 ccm
1 ccm Jodlösung = 1.06 mgr. Wasser

Der Titer ist also im Mittel :

1 ccm Jodlösung = 1.01 mgr. Wasser

Bei sorgfältigem Verschluss der Flasche ändert sich dieser Titer kaum.

Bei der Titration titriert man auf deutliche Braunfärbung, der Umschlag von gelb in braun ist gut festzustellen. Bei gefärbten Substanzen verdünnt man mit Aethanol oder Methanol, deren Jodverbrauch vorher ermittelt sind.

In ihrer Zeitbeanspruchung ist die Methode allen anderen Methoden überlegen.

Die Prüfung von Benzin-Alkohol, Benzin-Benzol-Alkohol-Gemischen und Dieselölen ergab folgende Resultate:

Titer der Jodlösung:

1 ccm Jodlösung = 1.6 mgr. Wasser

1.) Benzin-Sprit-Gemisch : 90 % Benzin, 8% Äthanol, 2% Methanol

a) Blindversuch: 10 ccm verbrauchen 3.97 ccm Jodlösung

b) Zusatz von 1 ccm Wasser auf 100 ccm :
10 ccm verbrauchen 10.00 ccm Jodlösung

Gefunden : 96.40 mgr.

2.) Benzin-Sprit-Methanol-Benzol : 53% Benzin, 1% Äthanol, 4% Methanol
35% Benzol

a) Blindversuch: 10 ccm verbrauchen 5.43 ccm Jodlösung

b) Zusatz von 0.1 ccm Wasser auf 100 ccm:
10 ccm verbrauchen 11.92 ccm Jodlösung
Gefunden: 97.44 mgr. Wasser

c) Zusatz von 0.2 ccm Wasser auf 100 ccm:
10 ccm verbrauchen 17.73 ccm Jodlösung.
Gefunden : 196.80 mgr.

3.) Leuna-Dieselöl

a) Blindversuch: 10 ccm verbrauchen 2.6 ccm Jodlösung

b) Zusatz von 0.05 ccm Wasser auf 100 ccm
10 ccm verbrauchen 5.7 ccm Jodlösung
Gefunden: 49.6 mgr.

Abt.EL - Ma.

Franklin
14. Juli 1941.

An die Herren Professor Martin
Dr. Hagemann
Dr. Roelen
Dr. Velde
Dr. Feist

5411 541

In der Anlage überreichte ich Ihnen einen Bericht über eine modifizierte Methode zur Bestimmung der Neutralisationszahl und Verseifungszahl in Benzinen, Dieselölen und Schmierölen.

Dar. Rg.

1 Bericht.

29. April 1941.

B e r i c h t

Über eine modifizierte Methode zur Bestimmung der
Neutrpliationszahl und Verseifungszahl in Benzin-,
Dieselölen und Schmierölen.

Die bisher zur N.Z.- und V.Z.-Bestimmung gebräuchliche
Analysemethode, die sich an das Deutsche Normenblatt DIN EN 3658 und 3659, ferner an die Angaben im "Holds"-Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Auflage, S. 110-111, wurde einer exakten Nachprüfung unterzogen, da sich herausgestellt hatte, daß bei laufenden Betriebsuntersuchungen verschiedentlich schwankende und streuende Werte erhalten worden waren. Folgende Tatsachen gaben von vornherein zu Bedenken Anlaß:

- 1.) Eine Menge von 2 - 10 g !!! Substanz pro Analyse, d.h., ca. 2,5 bis 12,5 cm³, ist bei der heutigen Tendenz auf Mengen unter 1 g - wenn möglich sogar unter 0,1 g - pro Bestimmung herunterzugehen, überholt, für Untersuchungen von Reaktionsprodukten, die bei der Durchführung von Versuchreihen im Labormaßstabe oft nur in Mengen von ca. 50 - 100 ccm zur Verfügung stehen, aber untragbar.
- 2.) Die Anwendung eines Indikators in einer Menge von 0,1 %, bezogen auf das einzusetzende Lösungsmittelgemisch - pro Analyse 40 bzw. 75 ccm Benzol- Alkohol im Verhältnis 1:2 (N.Z. + V.Z.) - kann zu Fehlern führen, da Alkaliblau eine Sulfarsäure ist, bedeutet aber auf jeden Fall einen Schönheitsfehler, zumal wir uns überzeugen konnten, daß man mit dem 100. Teil der vorgeschriebenen Indikatormenge mindestens ebenso gut, teilweise aber besser - wenigstens bei Benzin- - titrieren kann. Überschlägt man die Indikatormengen, die im allgemeinen heutzutage bei Titrationen angewandt werden, so kommt man auf ca. 0,301 Gew.-% Farbstoff in der zu titrierenden Lösung.

3.) Das Auftreten mehrerer Mischfarben (blau, blau-grün, blau-violett, rot-violett, orange-rot bis rot) bei Anwesenheit gefärbter Substanzen erschwert die Anwendung von Alkaliblau während der Titration (besonders in der hohen Konzentration) außerordentlich, da der Endpunkt selten eindeutig definiert ist und häufig einen Überschuss des jeweiligen Titriermittels angewandt werden muß, wodurch - besonders bei der Bestimmung kleiner Neutralisationszahlen - Abweichungen von mehreren 100 % auftreten. Man kann sich natürlich damit begnügen, eine N.Z. 0,05 überhaupt zu vernachlässigen, für unsere Zwecke war jedoch eine Erfassung bis zu 0,01 herab unbedingt erforderlich.

Daß man sich also geseigt hatte, daß die bisher angewandte Methode mit mancherlei Mängeln behaftet war, wurde die Anarbeitung einer neuen Methode sofort in Angriff genommen. Folgende Bedingungen waren zu erfüllen:

- 1.) Die pro Analyse einzusetzende Substanzmenge sollte mit einem Kubikzentimeter als Maximum nach oben begrenzt sein.
- 2.) Da die zur Einwaage erforderliche Zeit - verschiedene Male mit der Stoppuhr gemessen - 4 - 6 Minuten, aber auch mehr, betrug, wurde die Möglichkeit eines Abmessens (bei Benzinen und Dieselölen) mittels selbst geeichter Pipetten unter Einhaltung einer gewissen Temperaturkonstanz der zu analysierenden Substanzen untersucht.
- 3.) Die Verringerung der Lösungsmittelmengen, ferner der Menge und der Konzentration der Titrierflüssigkeiten ergaben sich zwangsläufig aus der Herabsetzung der Einwaage. Die damit verbundenen Ersparnisse an Reagenzien und Chemikalien sollten soweit wie möglich ausgeschöpft werden.
- 4.) Die Unzulänglichkeit des Alkaliblau-Indikators führte zu der Notwendigkeit, andere Indikatoren auf ihre Brauchbarkeit für vorliegende Zwecke zu prüfen.
- 5.) Die Aussicht auf eine Herabsetzung der Reaktionsdauer bei der Bestimmung der V.Z. mußte gleichfalls in den Kreis der

Untersuchungen einbezogen werden.

Bei der Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Punkten sind die wichtigsten Resultate in Tabellen zusammengefaßt, worauf jeweils im Text hingewiesen wird.

Zu Punkt 1 sei bemerkt, daß in allen Fällen eine Höchstmenge von 1 ccm (selbst bei N.Z.-Werten von ca. 0,01) als Einwaage ausreichend war. Spezialprodukte, bei denen die N.Z. sehr hoch liegt - beispielsweise über 10 - erforderten also nur äußerst geringe Substanzmengen: ca. 50 - 100 mg. Analog liegen die Verhältnisse bei der V.Z. - bis 10 wurde 1 ccm angewandt, von V.Z. ca. 10 - ca. 40 genügen 0,5 ccm. Kommt ein noch höherer V.Z.-Wert infrage, so ^{wird} ~~gibt~~ man am besten 50 - 100 mg ein. Bei Schmierölen sind selbstverständlich entsprechende Mengen einzuwiegen.

Zur Frage des Einmessens oder Einwiegens (bei Benzin und Dieselölen) kann gesagt werden, daß bei Mengen von 0,5 - 1 ccm das Pipettieren dem Einwiegen - was die Genauigkeit anbelangt - vollständig ebenbürtig ist, wobei sich als besonderer Vorteil die große Zeitersparnis ergibt. (ca. 30 sec. gegeben 4 - 6 Min.!!) Zur Anwendung für vorliegende Zwecke gelangten Pipetten, die mit 1/100. ccm Teilung versehen waren und ein Gesamtvolumen von 1 ccm besaßen. Da die Pipetten keinen Eichstempel trugen, wurde das angegebene Volumen durch Anwiegen mittels reinstem Quecksilber genau nachkontrolliert, und zwar sowohl für 1 als auch für 0,5 ccm. Zur Zeit sind noch Untersuchungen im Gange, die auch das Pipettieren von Mengen bis zu 0,1 ccm herab ermöglichen sollen.

Das Einmessen anstelle des Einwiegens hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn von der zu untersuchenden Probe die Dichte bekannt ist, was jedoch praktisch in allen vorkommenden Fällen zutreffen dürfte. Ferner ist eine gewisse Temperaturkonstanz der zu analysierenden Benzine Voraussetzung für das Pipettieren überhaupt, da die Dichte temperaturabhängig ist. Allerdings spielt dieser Faktor bei geringen Temperaturschwankungen keine große Rolle, wie folgendes Beispiel veranschaulichen möge.

Substanz x t_{20}	= 0,750
Korrektionsfaktor pro °	0,0038
also: 1 ccm bei 18°	= 0,7516
bzw. 1 ccm " 22°	<u>= 0,7484</u>
Differenz	= 0,0032

Die Differenz beträgt für 4° Temperaturschwankung 0,003 g, d.h., ca. 0,5 % der Gesamtmenge. Der dadurch hervorgerufene Fehler fällt in die Grenze der Bestimmungsgenauigkeit überhaupt. Um aber auf jeden Fall größere Temperaturschwankungen zu vermeiden, kann man die Analysenproben in einen Thermostaten mit Rührer stellen, der Wasser enthält. Da die Raumtemperaturen fast stets bei 20° und darüber liegen, wird eine Temperatursteigerung im Thermostat durch Zufluß von wenig Frischwasser aus der Leitung, dessen Temperatur wohl immer unter 20° liegt, über ein Ventil und Kontaktthermometer verhindert. Steht kein Wasseranschluß zur Verfügung, kann man sich auch mit einem Vorratsgefäß, das Kaltwasser enthält, behelfen. Die Konstanz des Wasserspiegels sichert ein Überlaufen.

Die nach Punkt 3 geforderte Verringerung an Chemikalien und Lösungsmitteln kann als weitgehend erfüllt angesehen werden. Zum Lösen der Substanz genügen 10 ccm Benzol (bei Benzin evtl. 5 ccm) gegen sonst 75 ccm Benzol - Alkohol Gemisch; die bei der N2-Bestimmung erforderliche Menge $\frac{n}{50}$ KOH beträgt nur wenige Tropfen, während zur Ermittlung der V.Z. jetzt 5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH (nachdem vorübergehend 10 ccm $\frac{n}{20}$ KOH eingesetzt wurden) zur Anwendung gelangen, gegenüber früher 25 ccm $\frac{n}{10}$ KOH. Zur Bestimmung der H.Z. wurde eine Mikrobürette verwendet, die ein Volumen von 2 ccm besaß, unterteilt in $\frac{1}{100}$ ccm. Einem Tropfen entsprechen hier 0,015 ccm. Bei $\frac{n}{5}$ Lauge und ca. 0,75 g Einwage war also eine Bestimmungsgenauigkeit von $\frac{0,015 \cdot 5,61}{0,75 \cdot 5} = 0,02$ Einheiten möglich. Durch vorsichtiges Ausziehen der Kapillaren Spitze am Hahn der Mikrobürette läßt sich das Volumen eines Tropfes ohne Schwierigkeiten auch auf die Hälfte reduzieren, so daß sich leicht eine Genauigkeit von 0,01 Einheiten erreichen läßt. Die erforderliche Menge

Indikator - Phenolphthalein, Thymolphthalein oder Xylenolphthalein - beträgt einige Tropfen einer einprozentigen alkoholischen Lösung, die zur Rücktitration benötigte Menge von ca. 10 ccm $\frac{N}{10}$ Schwefelsäure ist gleichfalls minimal.

Die Verwendung von Alkaliblau als Indikator erwies sich wie schon erwähnt, wegen der auftretenden Mischfarben auch in Mengen von nur 1 % der ursprünglich angegebenen, als unzweckmäßig, obwohl durch diese Herabsetzung bereits eine geringe Steigerung der Titrationsgenauigkeit erreicht werden konnte. Als bester Indikator bewährte sich Phenolphthalein, ferner noch Thymolphthalein, die beide auch gegen kochendes Alkali beständig, in einer Menge von nur 2 - 3 Tropfen auch bei gefärbten Substanzen ein sicheres Erkennen des Farbumschlages rot - farblos bzw. blau - farblos ermöglichen. Bei den Bestimmungen, die in den nachfolgenden Tabellen angegeben sind, ist überall Phenolphthalein zur Anwendung gelangt.

Die zuletzt geforderte Herabsetzung der Reaktionsdauer konnte bisher nicht erfüllt werden. (Vgl. dazu Tabelle Bis zu 15 Min. Reaktionsdauer traten bei einer V.Z. von ca. 5 streuende Werte auf. Über 20 Minuten wurde zwar eine gewisse Konstanz erzielt, doch bedeutet diese Zeitspanne gegenüber früher 30 Min. keine wesentliche Zeitersparnis, so daß zunächst an der früheren Reaktionsdauer bei der V.Z.-Bestimmung - 30 Min. - festgehalten wurde.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es sich als sehr zweckmäßig herausgestellt hat, die Bestimmung der N.Z. und V.Z. unter Stickstoff vorzunehmen, da parallelversuche eindeutig die Verschiebung des Endpunktes der Titration und den uncharakteristischen Umschlag des Indikators auf CO_2 -Einwirkung zurückführen konnten. Wir entnehmen den Stickstoff s.2t. einer 2-atm-Ringleitung über ein Arboventil und einen Akohlestern, ebensogut läßt sich aber eine Bombe verwenden. Ein harnadelförmig gebogenes Kapillarrohr wird während der Titration über den Rand des Erlensgerkölbchens gehängt, das die zu untersuchende Substanz enthält, und garantiert ein praktisch völligen Luftabschluß - erwiesen dadurch, daß die Rotfärbung

von Phenolphthalein mittels eines Tropfens $\frac{1}{50}$ N KOH über 10 Min. erhalten blieb - bei einer H_2 -Menge von 2 Blasen/sec., abgelesen an einer gewöhnlichen 500 ccm Waschflasche, die mit dest. Wasser gefüllt war.

Die Verringerung aller Reagenzien und Lösungsmittel führte auch zwangsläufig zu einer Verkleinerung des Reaktionsgefäßes. Statt der bisher verwendeten 300 ccm Erlenneyer wurden von uns nur 100 ccm Erlenneyer benötigt, die mit einem Normalschliff Nr. 16 versehen waren. Der aufzusetzende Kühler besaß den entsprechenden Gegenschliff und war als Kugelhühler mit 8 Kugeln ausgerüstet.

In Tab. II sind nur die Werte zusammengefaßt, die nach der alten und neuen Methode bei den verschiedenartigsten Benzinen gefunden worden sind. Untersucht wurden: Polybenzin, katal. Spaltbenzin, aromatis. Benzin, Eisenkontaktbenzin und Kobaltkontaktbenzin.

Beim Vergleich der K.Z.-Werte ist im allgemeinen weitgehende Übereinstimmung festzustellen. Die geringen Abweichungen beruhen wohl auf einer mehr oder weniger großen Ungenauigkeit der alten Methode aus Gründen, die bereits diskutiert worden sind. Außerdem ist ein Wert von 0,01 nach der alten Methode überhaupt nicht bestimmbar, derartige Angaben sind also zumindest fraglich. Denn nimmt man bei einer 50 ccm-Bürette das Volumen eines Tropfens zu 0,03 ccm an (Mindestvolumen), so errechnet sich die maximal-erreichbare Genauigkeit bei einer Einwaage von 2 g zu:

$$\frac{0,03 \cdot 5,61}{2} = 0,08 \text{ Einheiten}$$

oder bei Anwendung von 10 g zu

$$\frac{0,03 \cdot 5,61}{10} = 0,016 \text{ Einheiten}$$

wobei 10 g immerhin die Kleinigkeit von ca. 12 ccm darstellen, also eine Menge, die ihrerseits wieder ausreicht, die Ungenauigkeit des Farbumschlages bei Anwendung von Alkalibläu beträchtlich zu vergrößern. Demgegenüber wird der Farbwechsel rot - farblos bei der neuen Methode mit maximal 1 ccm (0,8 g ca.) Einwaage nicht beeinträchtigt, wobei hinzukommt,

daß, wie schon erwähnt, die Anwendung einer Mikrobürette und $\frac{1}{20}$ KOH leicht eine Bestimmungsgenauigkeit von 0,01 Einheiten zuläßt. Auch der Kohlensäure-Fehler bei der alten Methode kann hier eine Rolle spielen, konnten wir doch z.B. feststellen, daß die Titrationsgenauigkeit bei beiden Methoden sofort stark abnahm, wenn z.B. am Arbeitsplatz gegenüber einem oder mehreren Bunsenbrennern in Betrieb waren.

Die Abweichungen der Werte nach beiden Methoden bei der Bestimmung der V.Z. sind nun allerdings teilweise so groß, daß eine Erklärung dafür nach dem eben angeführten Gesichtspunktenwohl ausscheidet, wenn auch das Rumulieren mehrerer Faktoren zu recht erheblichen Unterschieden führen kann. Etwas anderes dürfte aber hinzukommen. Bekanntlich ist Alkaliblan kein einheitliches Produkt und seine schwankende Zusammensetzung erhält schon aus der Tatsache, daß beim Lösen des Farbstoffes nach der alten Methode in kochendem Benzol-Äthanol-Gemisch ein Teil ungelöst zurückbleibt und abfiltriert werden muß. Der Farbstoff selbst ist eine Sulfosäure. In 75 cc sind davon 75 mg enthalten. Bei Benzinen mit einer Siedelage von ca. 100° - 200° und einer Siede-Kz. von ca. 100 - 150° würden also die zur Verseifung vorhandenen Ester eine theoret. V.Z. besitzen, die größenordnungsmäßig etwa zwischen 400 und 640 liegen dürfte, d.h., bei einer V.Z. unter 0,3 - wie sie nach Tabelle II häufig auftritt, würde die vorhandene Estermenge bei einer Einwaage von max. 10 g ungefähr 10 mg bei einer Einwaage von 2 g dementsprechend 2 mg betragen, d.h., nur 3 - 12% der vorhandenen Indikatormenge. Das durch solche ungünstige Verhältnisse dem Auftreten sekundärer Fehler Tür und Tor geöffnet sein dürften, kann als sicher angenommen werden. Demgegenüber sind nach der neuen Methode unter gleichen Verhältnissen zwar nur 1 - 0,2 mg Ester anwesend, die Indikatormenge im Reaktionsgemisch beträgt aber nur 0,2 mg eines einheitlichen Farbstoffs, dessen Reaktion mit Alkali - Sulf Fehler usw. - sehr genau bekannt und studiert sind. Also kann die nicht restlose Übereinstimmung beider Methoden keinesfalls zu Ungunsten der neuen Methode angelegt werden.

Es sei allerdings verweggenommen, daß sich bei der anschließenden Untersuchung von Schmierölen nach der neuen Methode herausstellte, daß die Bedingungen, unter denen die Benzine noch gute N.Z.- und V.Z.-Werte geben, nicht ohne weiteres auch auf Schmieröle übertragbar sind, da bei letzteren ein Hydrolysenfehler eintritt, der außerordentlich starke Abweichungen bedingt. Darauf wird weiter unten noch eingegangen werden.

Nachdem die Methode so für Benzine und Dieselöle brauchbar erschien, wurde anschließend eine Überprüfung auf ihre Anwendbarkeit auch bei Schmierölen vorgenommen. Die Bedingungen für die N.Z.-Bestimmung bei Benzinen und Dieselölen lagen wie folgt: 0,5 - 1 ccm lösen in 10 ccm Benzol, titrieren mit $\frac{N}{50}$ KOH. Zur Feststellung der V.Z. wurden 10 ccm $\frac{N}{20}$ alkohol. Kalilauge hinzugegeben, 30 Min. verseift und mit $\frac{N}{50}$ H_2SO_4 zurücktitriert. Ein Blindversuch war gleichzeitig durchzuführen. Diese Bedingungen, die bei Kohlenwasserstoffen bis ca. 300° siedend, gute Resultate gezeigt hatten, gaben bei der Analyse von Schmierölen stark schwankende und von den Werten nach der alten Makro-Methode erheblich abweichende Ergebnisse. Deshalb soll zunächst nun über diese Schwierigkeiten und ihre Beseitigungen berichtet werden. Anschließend folgt die Beschreibung der neuen Methode, nunmehr universell bei allen Kohlenwasserstoffprodukten anwendbar.

Die zur Untersuchung eingesetzten Schmieröle lassen sich in folgende Gruppen einstufen:

1. Mineralöle und gefettete Öle,
2. Syntheseöle,
3. Gemische von 1 und 2.

Schon gleich bei der Untersuchung einiger Öle der Gruppe 1 wurden erhebliche Differenzen gegenüber der alten Makro-Methode (Benzol-Alkohol-Gemisch, Indikator Alkaliblauf) gefunden, ein sicheres Zeichen dafür, daß die Erfahrungen mit der neuen Methode bei Benzinen und Dieselölen nicht ohne weiteres auch für Schmieröle gültigkeit besaßen. Die Werte nach der neuen Methode lagen sämtlich zu tief, wie Tabelle III zeigt. (Bei Benzinen war gleichzeitig die gleiche Beobachtung

gemacht worden). Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß Konzentrationen und Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen variiert wurden. Zu bemerken wäre noch, daß bei der Halbmikromethode gegen Ende der Titration stärkere Emulsions- und Schaumbildung auftrat, die - wie sich später herausstellte - von den gebildeten Seifen stammte. Hierdurch wurde die genaue Feststellung des Umschlagpunktes erheblich beeinträchtigt.

In Tabelle IV sind die Werte nach der alten Makromethode zusammengefaßt, die alle sehr genau - sowohl mit Phenolphthalein als auch Alkaliblau - bei 5,4 liegen. (Zeile 1, 3 und 4). Der Versuch mit 25 ccm $\frac{N}{20}$ KOH (Zeile 3) anstelle von 25 ccm $\frac{N}{10}$ KOH ergab einen tiefere Wert, was wohl durch die verringerte Konzentration und Gesamtmenge Alkali befriedigend erklärt werden kann.

Interessant waren die Ergebnisse der beiden letzten Versuche (Zeile 5 und 6), bei denen nach Beendigung der Titration mit $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 - Phenolphthalein farblos, Alkaliblau blau noch 50 ccm H_2O hinzugefügt wurden. Während Alkaliblau seine Farbe praktisch nicht änderte, trat bei der Phenolphthaleinlösung sofort wieder eine tiefrote Farbe auf, d.h., die Lösung reagierte wieder stark alkalisch, und erst eine weitere Zugabe von $\frac{N}{10}$ Schwefelsäure ergab einen endgültigen Neutralpunkt, der sich nun auch auf neuerliche Wasserezugabe nicht mehr änderte.

Diese Erscheinung führte bald zur rastlosen Aufklärung der zwischen der alten und neuen Methode noch bestehenden Differenzen. Bekanntlich sind einbasische organische Säuren schwache Säuren, deren Acidität mit steigender Kohlenstoffzahl noch weiter abnimmt. In wässriger Phase sind also die Alkalisalze weitgehend hydrolytisch haltbar, d.h., es reagiert z.B. K-oleat, in Wasser gelöst, gegen Phenolphthalein alkalisch; beim Zugeben von Schwefelsäure wird der Umschlagpunkt (farblos) erst in dem Augenblick erreicht, wo fast das gesamte vorhandene Alkali neutralisiert ist.

Folgende kleine Versuchsreihe veranschaulicht dies am besten: 10 ccm Benzol - enthaltend 19,19 mg Ölsäure -

wurden mit $\frac{1}{50}$ alkohol. Kalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein neutralisiert. Dazu wurden gebraucht 3,58 ccm gegenüber 3,57 ccm der Theorie. Nun wurden 5 ccm $\frac{1}{20}$ KOH hinzugegeben und 30 Minuten am Rückfluskkühler "verseift". Zur Rücktitration der 5 ccm $\frac{1}{20}$ Kalilauge waren theoretisch erforderlich: 12,5 ccm $\frac{1}{50}$ H_2SO_4 - da keine V.Z. vorhanden war. Es wurden aber verbraucht - d.h., bis Phenolphthalein entfärbt wurde - 14,3 ccm, also 1,8 ccm mehr als der Theorie entsprach. Schon hier zeigt sich deutlich der Hydrolysenfehler. Wurden aber, nachdem doch anscheinend der Neutralpunkt erreicht war, jetzt noch 25 ccm Wasser hinzugegeben, so trat neuerlich starke Rotfärbung auf. Die durch die Wassergabe fortschreitende Hydrolyse des K-oleates bewirkt also erneut das Auftreten von anscheinend "freiem Alkali". Die nun bis zum Umschlag auf farblos benötigte Menge $\frac{1}{50}$ H_2SO_4 betrug 1,7 ccm, auf abermaligen Wassereinsatz trat keine Rotfärbung mehr ein. "Die übertitrierte Menge Alkali" beläuft sich also auf 3,5 ccm, d.h., auf über 90 % der zur Neutralisation der Olsäure angewandten alkoholischen Kalilauge (3,58 ccm).

Dagegen bleibt bei Anwendung von Alkaliblan der Neutralpunkt von K-oleat auf blau stehen, ein Zugabe von Wasser bewirkt hier kein Umschlagen des Indikators analog Phenolphthalein (bei Alkaliblan müßte dementsprechend Rotfärbung eintreten).

Da nun einerseits Phenolphthalein wegen seines sehr gut sichtbaren Farbumschlages gegenüber Alkaliblan bei der Titration erhebliche Vorteile aufwies, andererseits aber dadurch zunächst unbrauchbar war, daß der Umschlagpunkt nach der bisherigen Titrationsweise bei dem Phenolphthalein sozusagen im falschen p_H -Bereich lag, was bei der Durchführung der Analyse zu beträchtlichen Fehlern Anlaß gab, blieb nur die Möglichkeit zu prüfen, ob eine weitgehende Zurückdrängung der Hydrolyse die Anwendung von Phenolphthalein doch noch ermöglichen würde.

Ein Einweis für die folgenden Versuche lag in der Feststellung, daß im Gegensatz zu den V.Z. - Werten sämtliche bisher festgestellten H.Z. - Werte - sowohl bei Benzenen als auch bei Ölen - mit denen der Makro-Methode gut übereinstimmten. Da bei der H.Z.-Bestimmung keine

wässrige Phase auftritt, konnte angenommen werden, daß bei starker Verminderung der wässrigen Phase auch Phenolphthalein als Indikator gute Werte zeigen würde.

Zu Untersuchungswecken diente eine Ölsäure DAB 6, von der eine bestimmte Menge in Benzol gelöst wurde. Je 10 ccm Benzol, enthaltend 19,19 mg Ölsäure, werden zur Bestimmung eingesetzt; bei den Versuchen wurde die Konzentration der alkoholischen Kalilauge und der zur Rücktitration angewandten Schwefelsäure variiert. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß 10 ccm Benzollösung mit $\frac{n}{50}$ alkoholischer KOH neutralisiert wurden. Nach Zugabe von 5 oder 10 ccm $\frac{n}{10}$ bzw. $\frac{n}{20}$ alkoholischer Kalilauge wurde 30 Minuten "verseift", obwohl tatsächlich ja keine V.Z. vorhanden war. Die Rücktitration für alkoholische geschah unmittelbar mit $\frac{n}{10}$ oder $\frac{n}{20}$ H_2SO_4 unter Stickstoff. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe veranschaulicht Tabelle 5.

Die Werte der letzten 4 Reihen stimmen untereinander nicht überein. Der Grund dafür liegt darin, daß einmal 10 ccm $\frac{n}{20}$, ferner auch 5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH angesetzt wurden. Da in Tabelle V die Faktoren der einzelnen Maßflüssigkeiten nicht berücksichtigt worden sind, können die angegebenen Resultate nur als Vergleichszahlen und nicht als Absolutwerte betrachtet werden.

Wie man sieht, sind bei Anwendung von 10 ccm $\frac{n}{20}$ alkoholischer KOH stets die beim Haupt- und Blindversuch titrierten Werte einander gleich. Bei 5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH ist dies nur der Fall, wenn $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 angewendet wird, da noch keine Hydrolyse stattfindet. Titriert man dagegen mit $\frac{n}{20}$ H_2SO_4 zurück, so ist zur Neutralisation jetzt mehr Schwefelsäure notwendig (9,17 gegen 8,99 ccm). ein sicheres Zeichen dafür, daß jetzt eine Hydrolyse des K-oleates eintritt, wodurch ein Mehrverbrauch an Schwefelsäure zwangsläufig bedingt wird. Indikator bei allen Titrationen: Phenolphthalein. Unterschreitet bei Anwendung von Äthylalkohol das Verhältnis Alkohol : Wasser eine gewisse Grenze (bei vorliegenden Versuchen ungefähr 1) so tritt Hydrolyse ein. Alkohol vermindert also weitgehend die hydrolytische

Spaltung des K-Oleates .

Nachdem nun so eindeutig der Grund für das Versagen der bei Benzinen recht gut erprobten neuen Halbmikromethode gefunden worden war, konnte zunächst das in Tabelle III angeführte Öl weiter untersucht werden. Die Ergebnisse sind aus Tabelle VI zu ersehen.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Tabelle V ist die Tatsache, daß von einer bestimmten Menge Wasser im Titriergemisch ab ein Zurückschlagen der V.Z. eintritt, infolge des schon oben diskutierten Hydrolysenfehlers (vgl. Tab. VI, Zeile 2, 5 und 6). Eine geringe Menge Wasser ist durchaus tragbar und verfälscht das Ergebnis der Analyse in keiner Weise, z. B. Zeile 1, 3 und 4. Um festzustellen, ob diese letzten Werte auch bei vollständigen Anschluß von Wasser ansgültig seien, wurden 2 Versuche mit $\frac{1}{20}$ alkoholischer Schwefelsäure durchgeführt (Zeile 7 und 8). Die erhaltenen Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen praktisch gleich, d. h., eine geringe Menge Wasser, die beim Titrieren mit $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure auftritt, bedeutet keine Fehlerquelle mehr. Will man jedoch ganz sicher gehen, empfiehlt sich die Anwendung von $\frac{1}{10}$ Äthyl- oder Methyl-alkoholischer Salzsäure. (Die titrierten Kubikzentimeter sind ohne Berücksichtigung des Faktors eingesetzt, also als einfache Masszahlen zu betrachten. Indikator in allen Fällen Phenolphthalein).

Gegenüber den Werten nach der alten Makromethode ist ein Anstieg der V.Z. von 5,4 (siehe auch Tab. IV) auf 6,4 festzustellen. Es scheint also, daß auch bei der alten Methode ein geringer Hydrolysenfehler auftritt, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß der tiefere Wert auf eine unvollkommene Verseifung zurückzuführen ist. Bei zwei Versuchen nach der alten Makromethode, bei denen anstatt 25 ccm $\frac{1}{10}$ KOH 50 ccm dieser Lösung angewandt wurden, konnte ebenfalls ein Wert von 6,4 erhalten werden.

Der Grund für das verschiedene Verhalten der Benzine und Öle mag zum Teil darin begründet liegen, daß in dem Benzin infolge der tiefen Siedelage nur niedrig molekulare Ester

ber. Säuren vorhanden sein können, deren Salze in wässriger Phase noch nicht derart hydrolytisch gespalten sind, daß sie gegen Phenolphthalein stark alkalisch reagieren. Bei den, in den Schmierölen vorhandenen, höher molekularen Carbonsäuren wird dieser Effekt dann extrem vergrößert.

Wiederholte Versuche, neuerlich eine Herabsetzung der Reaktionsdauer bei der V.Z. von 30 Minuten auf 15 Minuten zu erreichen, verliefen ergebnislos.

Tabelle VII veranschaulicht zum Schluß noch die Vergleichsergebnisse der alten Mikro- und der neuen Halbmikromethode bei einer Anzahl der verschiedenartigsten Schmieröle. Die Übereinstimmung ist bei der E.Z. recht befriedigend, bei der V.Z. dürften gewisse Abweichungen laut den voranstehenden Untersuchungsergebnissen auf kleine Fehler der alten Methode zurückzuführen sein.

Als Bestätigung für die Ansicht eines Hydrolysenfehlers möge noch folgende interessante Beobachtung dienen: Vorübergehend wurden die V.Z.-Bestimmungen nach der Makromethode mit methylalkoholischer Kalilauge durchgeführt und mit wässriger Schwefelsäure zurücktitriert. Die hiernach erhaltenen Werte lagen erheblich tiefer als die ursprünglich bei denselben Ölen mit Äthylalkoholischer Kalilauge gefundenen Zahlen. Die größere Wasserähnlichkeit und Dissoziationskonstante von Methanol begünstigen also die Hydrolyse. Wurde nun bei Weiterverwendung von methylalkoholischer Kalilauge zur Rücktitration methylalkoholische Salzsäure angewandt, wodurch ein Hydrolysenfehler weitgehend vermieden werden konnte so ergaben sich bis auf geringe Abweichungen in allen Fällen die ursprünglich gefundenen Werte.

Über den Einfluß des "Kohlensäurefehlers" auf die Genauigkeit der E.Z.-Bestimmung gibt Tabelle VIII Aufschluß. Die ersten 5 Reihen enthalten Proben, die mittels einer Pritzenwaschflasche durch einstündiges Einleiten mit Kohlensäure gesättigt wurden, während die folgenden 4 Proben der Drucksynthese entstammten und sich zeitweise unter einem Kohlensäuredruck bis zu ca. 5 atü befunden hatten. Aus den Zahlen

ist zu ersehen, daß tatsächlich ein Fehler durch vorhandenes CO_2 hervorgerufen wird, (die Z... ist in diesem Falle überhöht) daß aber in allen Fällen durch kurzes (eine Minute langes) aufkochen die Kohlensäure restlos angetrieben werden kann. Absolut gesehen ist der Fehler sehr gering. Relativ wird er natürlich groß, wenn die F.Z. sehr tief liegt. In allgemeinen dürfte es daher zweckmäßig sein, grundsätzlich vor der H.Z.-Bestimmung die in Benzol gelöste Bensen- oder Ölprobe eine Minute am Rückflußkühler aufzukochen, um anschließend sofort den H.Z.-Wert zu titrieren. Dieses dürfte sich auch aus dem Grunde empfehlen, weil an einer Anzahl untersuchter Bensenproben festgestellt werden konnte, daß schon längeres Verweilen an der Luft ausreicht, durch gelöste Kohlensäure den wahren H.Z.-Wert zu verfälschen.

Bezüglich der drei erwähnten Indikatoren kann gesagt werden, daß Phenolphthalein und Thymolphthalein sich etwa gleich gut bewährt haben. Dagegen erwies sich Xylenolphthalein als weniger brauchbar, vor allem deshalb, weil der Indikator in Wasser nur geringe Löslichkeit besitzt.

In vorliegendem Bericht ist der Werdegang und die Entwicklung der neuen Methode in chronologischer Reihenfolge aufgezeigt worden. Deshalb sind auch verschiedene Angaben, wie z.B. die auf Seite 8 angegebene Methode zur H.Z.- und V.Z.-Bestimmung bei Bensinen und Diesellohlen nur als Entwicklungstechnisch bedingte Zwischenstufe anzusehen. Die endgültigen Angaben über die bei Bensinen, Diesellohlen und Schmieröhlen durchzuführenden Arbeitsweisen sind in einer Sondervorschrift enthalten, die diesem Bericht beigegeben ist. Als wichtige Neuerung gegenüber früher gebräuchlichen Titrationsweisen bei der V.Z.-Bestimmung sei noch erwähnt, daß jetzt zunächst das gesamte zur V.Z.-Bestimmung eingesetzte Alkali zunächst mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert wird, um dann, in Analogie zur H.Z.-Bestimmung, mit $\frac{N}{50}$ alkoh. KOH die organischen Säuren, die bei der Esterverseifung entstanden sind, titrimetrisch zu bestimmen. Auf diese Weise war es möglich,

noch stark gefärbte Öle mit befriedigender Genauigkeit zu untersuchen.

Auf die Wichtigkeit, alle Titrationsen unter Stickstoff vorzunehmen, sei an dieser Stelle noch einmal hingewiesen. Ferner kann nach den bisherigen Erfahrungen gesagt werden, daß es zweckmäßig ist, lieber eine etwas geringere Einwaage bei einem Öl mit einer V.Z., beispielsweise über 10, zu wählen. In diesem Falle können 70 - 100 mg als völlig ausreichend angesehen werden. Sollte die V.Z. über 10 liegen, empfiehlt sich eine Einwaage von ca. 40 - 60 mg.

Zum Schluß soll eine Gegenüberstellung der laufenden Kosten der alten Makro- und der neuen Halbmikromethode gegeben werden.

73

Alte Methode

Nach Feststellung von Herrn Bay, in dessen Laboratorium s.Zt. wohl die meisten K.Z.- und V.Z.- Bestimmungen durchgeführt werden, kann ein guter Analytiker pro Tagesschicht ca. 22 Bestimmungen ausführen.

An organischen Reagenzien werden pro Bestimmung benötigt:

Zum Lösen 50 ccm Benzol
25 ccm Alkohol
Zur VZ-Best. 25 ccm Alkohol

Neue Methode

Dagegen ermöglicht die neue Methode einwandfrei die Durchführung einer Mindestzahl von 50! Analysen. Ersparnis also maximal das Monatsgehalt eines Laboranten von ca. 250,— RM.

desgleichen:

Zum Lösen 10 ccm Benzol
sur V.Z.-Best. 5 ccm Alkoh.

Bei einem Tagesdurchschnitt von 20 Bestimmungen werden also verbraucht:

Benzol 1 l
Alkohol 1 l

Benzol 200 ccm
Alkohol 100 ccm

Im Monat also: 25 Arbeitstage.

Benzol 25 l = 25,— RM
Alkohol 25 l = 137,50 "
162,50 RM

Benzol 5 l = 5,— RM
Alkohol 2,5 l = 14,— "
19,— RM

1 Liter Alkohol gerechnet zu 5,50 RM
1 " Benzol " " 1,— "

Das heißt, nach der neuen Methode werden an Kosten für Reagenzien gespart im Monat 140,— RM an Löhnen (geschätzt) mindest. 100,— " 240,— RM

Die Ersparnisse an Löhnen sind geringer eingesetzt als anfänglich errechnet, weil die Zeitersparnis bei der Bestimmung von Schmierölen dadurch etwas geringer wird, daß anstelle des Einmessens hier noch eine Einwaage treten muß.

Nicht errechnet sind die Ersparnisse an Kalilauge und Schwefelsäure, die allerdings schlenmäßig auch wenig ins Gewicht fallen dürfte.

Bestimmung der N.Z.- und V.Z. nach einer modifizierten
Halbmikromethode.

Allgemeines:

Vergleiche Analysemethoden des Hauptlabors Nr. 41.
Die Bestimmung der Neutralisationszahl und Verseifungszahl in Ölen und Fetten.

Reagenzien:

Benzol puriss. oder p.A., $\frac{N}{50}$ alkoholische KOH, $\frac{N}{10}$ alkoholische KOH, $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 oder HCl (evtl. alkoholisch), eine einprozentige Lösung von Phenolphthalein, Thymolphthalein oder Xylenolphthalein in Alkohol.

Apparative:

100 ccm Erlanmeyer mit Normalschliff 16 oder 26, dazu passende Engelshöhler, zwei Mikrobretten, 2 ccm in $\frac{1}{100}$ ccm Kubikzentimeter unterteilt, 2 Mikrobretten 5 oder 1^o ccm unterteilt in $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}$ Kubikzentimeter. Mehrere möglichst geeichte Pipetten à 1 ccm unterteilt in $\frac{1}{100}$ ccm. Ein einfacher Thermostat (nicht unbedingt erforderlich).

Ausführung:

Man pipettiert aus der zu untersuchenden Benzinprobe, die möglichst eine Temperatur von 20^o (Thermostat) haben soll, 0,5 - 1 ccm ab bzw. wiegt 0,2 - 0,8 g Öl in ein Mikrobesergläschen ein, löst in 10 ccm Benzol, die sich in einem 100 ccm Erlanmeyer befinden und mit einem Tropfen $\frac{N}{50}$ alkoholischer KOH gegen einen Tropfen Phenolphthalein gerade neutralisiert worden sind. Man erhitzt nun eine Minute zum Sieden und bestimmt anschließend sofort durch Titrieren mit $\frac{N}{50}$ alkoholischer KOH aus der Mikroburette die Neutralisationszahl, d.h., man läßt so lange lange süßfließen, bis - um besten unter Stickstoff - die erste

*) (um die vorhandene gelbete Kohlensäure auszutreiben)

bleibende Rotfärbung auftritt. Die Mächtigkeit des zu untersuchenden Präparates muss bekannt sein. Somit errechnet sich die V.Z. zu

$$\frac{a \cdot f \cdot 1,122}{e} = \text{V.Z.}$$

a = titrierte Menge $\frac{N}{10}$ alkoholischer KOH in ccm.

f = Faktor der KOH-Lauge.

e = Gewicht von 1 ccm (bzw. 0,5 ccm) des zu untersuchenden Benzins, bei Ölen die Einwaage.

Für Bestimmung der V.Z. läßt man aus einer Mikro-Bürette (am besten mit automatischer Fallpunktein-
stellung) 5 ccm $\frac{N}{10}$ alkoholischer KOH zu dem obigen Ge-
misch hinsufließen. Der Rückfluschkühler wird sofort auf-
gesetzt und 72 Std. auf dem Wasserbade bei schwachem
Sieden der Reaktionslösung versetzt. Danach wird von
Wasserbade abgenommen und sofort unter Zusatz von 1 - 2
Tropfen Indikatorlösung unter Stickstoff die den verge-
legten 5 ccm $\frac{N}{10}$ alkoholischer KOH äquivalente Menge
 $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 aus einer 5 ccm Mikro-Bürette bis auf 0,1 - 0,2
ccm abgegeben. Jetzt wird mit $\frac{N}{50}$ KOH wieder auf rot
titriert, danach gibt man die restlichen, noch an der
äquivalenten Menge Schwefelsäure fehlenden 0,1 - 0,2 ccm
hinsu, um erneut und endgültig auf rot mit $\frac{N}{50}$ alkohol.
Lauge zu titrieren.

Diese Art der V.Z.-Bestimmung hat sich besonders
bei dunkelgefärbten Benzinen und Ölen bewährt und ermög-
licht infolge der Anwendung von $\frac{N}{50}$ KOH auch bei der V.Z.
eine sehr exakte Durchführung der Analyse.

Ein Blindversuch bei der V.Z.-Bestimmung ist in
gleicher Weise anzusetzen. Die Estersahl errechnet sich
also zu

$$\frac{(a - b) \cdot f \cdot 1,122}{e} = \text{E.Z.}$$

Tabelle 1

Gefundene V.Z. nach Minuten

	5	7	15	30	60
Eisenkontakt-Kreislauf- bensen nicht verbehand.	3,73	4,04	4,72 4,81	4,99 5,04	
CO-Hydrierungsprodukt mit C ₂ H ₄ -Zusatz	-	-	0,96 0,88	1,00 1,07	
Eisenkontakt-Kreislaufbensen Fraktion 51 - 71	-	-	7,55	8,05	8,05

Tabelle II

Gegenüberstellung der nach der alten und neuen Methode erhaltenen N.Z.- und V.Z.-Werte bei Benzinen und Dieselölen.

	N.Z. alte Meth.	N.Z. neue Meth.	V.Z. alte Meth.	V.Z. neue Methode	
Frakt. 51-71°	0,46	0,64	8,03	7,9	(7,8
" 101-130°	0,14	0,13	3,95	3,8	(3,7
" 151-175°	0,51	0,48	3,34	3,2	(2,81
Frakt. 51-71°	0,2	0,15	0,23	0,15	(0,15
" 130-151°	0,36	0,27	0,72	0,70	(0,27
" 175-200°	0,14	0,1	0,47	0,32	(0,1
Frakt. 51-71°	0,78	0,74	7,25	7,15	(7,15
" 135-155°	0,14	0,11	1,33	1,45	(0,52
" 235-255°	0,07	0,04	0,29	0,15	(0,04
Katalyt. Spaltbenzin aus Dieselöl	0,01	0,0	0,11	0,12	(0,12
Katalyt. Spaltbenzin aus Öl	0,05	0,03	0,68	0,03	(0,03
" " Über Granusil	0,11	0,11	0,76	0,11	(0,11
" " Benzinkondensat	0,05	0,42	0,08	0,42	(0,42
Benzin durch Spaltg. über Granusil-Aromatisierungskontakt kombiniert	0,12	0,11	1,36	1,25	(1,25
Poly-Benzin I	0,02	0,01	0,27	0,01	(0,01
Poly-Benzin II	0,02	0,00	0,58	0,0	(0,0
Poly-Benzin III	0,04	0,02	0,55	0,02	(0,02
Poly-Benzin IV	0,02	0,03	0,5	0,04	(0,04
Kondensat (Spaltprodukt L-Anlage)	0,03	0,05	0,07	0,17	(0,17
" " "	0,01	0,04	0,20	0,12	(0,12
Spezialbenzin I	0,14	0,08	2,98	2,82	(2,18
" II	0,31	0,36	1,67	1,71	(1,0
" III	0,88	0,99	3,42	2,36	(2,7
" IV	0,04	0,04	0,26	0,28	(0,28
" V	0,29	0,28	1,52	1,61	(1,61
" VI	0,67	0,69	1,66	1,64	(1,64
Aromatisierungsprodukt N 632	0,0	0,04	0,0	0,22	(0,22
" " N 630	0,0	0,04	0,0	0,33	(0,33
" " N 615	0,0	0,03	1,1	1,03	(1,03

Die eingeklammerten Zahlen in der letzten Spalte stellen die nach der anfänglich für Benzine und Dieselöle angewandte Methode (kurz angegeben auf Seite 8) gefundenen Werte dar, während die nicht geklammerten Zahlen die nach beiliegender Beschreibung gefundenen Werte darstellen.

Tabelle III

Gefettetes Öl Nr.2 N.Z. = 0,14, V.Z. = 5,4, gefunden nach der alten Makro-Methode mit Benzol-Alkohol (2:1) als Lösungsmittel und Alkaliblack als Indikator.

Ergebnisse nach der Halbmikrovorschrift zur Bestimmung der N.Z. und V.Z. bei Benzinien (siehe Begleittext).

Einwaage in g	cm ³ Benzol	cm ³ KOH 10 vorgelegt	cm ³ KOH 20	cm ³ H ₂ SO ₄ gef. V.Z.	cm ³ rück- titriert	Bemerkungen
0,550	10	-	10	23,35	2,26	Indikator GUS Phenolphalein
0,530	10	-	10	23,7	1,95	dto.
0,483	5	10	10	23,35	2,43	"
0,476	5	-	10	23,75	2,41	Indikator Thymolblau
0,856	10	10	-	45,7	2,39	dto.
0,739	10	10	-	44,75	2,44	Indikator Phenolphthalein
0,719	10	5	-	21,15	2,51	60 Min. Reakt. Dauer
0,716	5	5	-	21,2	2,43	dto.
0,756	5	-	10	22,65	2,45	"
0,252	5	5	-	22,1	2,61	"

Tabelle IV

Ergebnisse der alten Makro-Methode mit vergrößerter Einwaage.

Einwaage	ccm Alko- hol: Benzol 1:2	cm ³ KOH 10 vorgolegt	cm ³ KOH 20	cm ³ H ₂ SO ₄ 10 zurück- titriert	gef. V.Z.	Bemerkungen
3,18	75	25	-	20,3	5,38	Ind. phenolph- talein
3,3	75	25	-	20,15	5,4	dto.
3,01	75	-	25 !!	10,22	3,4	"
3,66	75	25	-	20,35	5,4	"

nach Beendigung der Titration (Phenolphthalein farblos) wurden 50 ccm H₂O zugegeben, worauf sich die wässrige Phase wieder tief rot färbte. Es wurde weiter titriert auf farblos

3,3 75 25 - + 1,8 2,2 Endwert
20,53 5,35 Alkaliblau

auf Zusatz von 50 ccm H₂O trat keine Farbänderung des Indikators ein.

1931

Tabelle V.

Verbrauch an $\frac{H}{20}$ KOH f.d. N.Z.	Bei d. V.L.L.-Bestg. zugegeb. Menge		Beim Hauptvers. su- rduktitrierte Menge		Beim Blindvers. su- rduktitrierte Menge	
	$\frac{H}{20}$ ECK alkohol.	$\frac{H}{10}$ KOH alkohol.	$\frac{H}{20}$ H ₂ SO ₄ wässrig	$\frac{H}{10}$ H ₂ SO ₄ wässrig	$\frac{H}{20}$ H ₂ SO ₄ wässrig	$\frac{H}{10}$ H ₂ SO ₄ wässrig
3,58	10	-	9,76 9,78	-	-	-
3,59	10	-	-	4,87 4,86	-	-
-	10	-	-	-	9,76 9,75	-
-	10	-	-	-	-	4,88 4,89
3,59	-	5	9,16 ⁺ 9,19	-	-	-
3,59	-	5	-	4,52 4,52	-	-
-	-	5	-	-	8,98 9,00	-
-	-	5	-	-	-	4,51 4,52

↑ viel Wasser
wenig Alkohol

Tabelle VI. 4

01 Nr. 2 (siehe Tab. III).

Einwaage in g	Substanz gelöst in ccm Benzol	ccm alkoh. KOH vergelegt		ccm H ₂ SO ₄ zu- rücktitriert		gef. V.2.	Bemerkungen
		$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{20}$	$\frac{M}{10}$	$\frac{M}{20}$		
0,89	10	5	-	3,49	-	6,4	(keine Emulsion
1,05	10	5	-	-	7,24	4,7	starke Emul- sionsbildg.
0,96	5	-	10	3,82	-	6,3	geringe Emulg
0,83	10	-	10	3,94	-	6,4	keine
1,01	10	-	10	-	7,70	5,8	teilw.
0,93	5	-	10	-	8,16	4,8	"
0,87	5	-	10	-	<u>7,68</u>	6,5	$\frac{M}{20}$ <u>alkohol.</u>
0,82	10	-	10	-	<u>7,75</u>	6,5	<u>Schmelzkorn</u>

107

Tabelle VII.

Zusammenstellung und Untersuchungsergebnisse von
10 verschiedenen Ölen in Gegenüberstellung der
alten (Makro) und der neuen (Mikro) Methode.

Ölproben lfd.Nr.	X 2		Y 2	
	alte Methode	neue Methode	alte Methode	neue Meth.
1	0,02	0,03	0,14	0,18
2		0,13		6,4
3	0,08	0,10	0,17	0,17
4	0,06	0,07	0,19	0,15
5	0,03	0,03	0,12	0,17
6	0,03	0,03	0,25	0,28
7	0,03	0,04	0,25	0,31
8	0,02	0,03	0,19	0,22
9	0,02	0,01	0,09	0,08
10	0,87	0,98	3,62	3,45

100

Tabelle VIII.

Der Einfluss des Kohlenstoffgehaltes bei Benzin, Dieselöl
und Schmierölen.

	V. Z.		
	Ausgangs- produkt	nach der CO ₂ - Behandlung	Nach 1 Min. langen Kochen
Benzin A	0,28	0,31	0,28
Benzin B	0,0	0,01	0,0
Dieselöl Nr. 333	0,13	0,13	0,12
Dieselöl Nr. 12	0,04	0,04	0,01
Syntheseöl	0,06	0,06	0,06
Petrol	0,70	-	0,65
Leichtbenzin	0,35	-	0,31
Gasöl	0,59	-	0,55
Kondensat	0,27	-	0,20

Die gefundenen V. Z.-Werte waren bei Berücksichtigung des
"Kohlenstoffgehaltes" völlig identisch.

(10)

Tabelle II.

N.Z.- und V.Z.-Werte der verschiedensten Mischungen eines Gles mit niedrigen Kennzahlen mit einem Gl hoher Kennzahlen.

Gl A N.Z. = 0,11, V.Z. = 0,28,
Gl B N.Z. = 15,1 V.Z. = 33.

Angewandte Menge in Gramm		N. Z.		V. Z.	
Gl A	Gl B	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,216	0,212	7,6	7,6	16,6	16,42
0,324	0,095	3,55	3,45	7,6	7,49
0,117	0,329	11,2	11,2	24,8	24,4
0,531	0,473	7,0	6,91	-	-
0,791	0,063	1,2	1,12	-	-
0,442	0,135	3,60	3,56	7,85	7,72

Durchschreiben
Chemisches Labor

108

Oberhausen-Holteln, den 13. Februar 1939.
RB Abt. BVA Lohm/Op.

Herrn Direktor H a g e m a n n -

Betr.: Olefinbestimmung mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure.

Zu dem Bericht des Herrn Dr. V e l d e vom 30.12.38 über die Bestimmung der Olefine nach der Kattwinkelmethode wurden einige ergänzende Versuche durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob die Falschwerte, die beim Verdünnen hocholefinischer Öle mit „Normalbenzin“ Merck oder Kahlbaum auftreten, durch die Anwendung olefinfreier synthetischer Kohlenwasserstoffe gleicher oder anderer Siedelage vermieden werden können.

Zu den Untersuchungen wurde IG-Cetan (99%ig nach der Jodzahl), ein olefinisches Dieselöl aus der Drucksynthese und ein normales RCH-Dieseltreibstoff verwendet. Die Ergebnisse sind in der anliegenden Tafel 654 zusammengestellt.

Um den Einfluss des Verhältnisses Testöl zu Säuregemisch ~~stark~~ noch eingehender zu untersuchen, wurden jeweils zwei Versuchsreihen angesetzt:

In der Reihe A) wurde das Verhältnis Testöl zu Säuregemisch stets 1:4 beibehalten, das zugesetzte Verdünnungsmittel also ausser Ansatz gelassen; in der Reihe B) wurde das Verhältnis der gesamten Kohlenwasserstoffe (Testöl + Verdünnungsmittel) zur Säure stets 1 : 4 gehalten in Übereinstimmung mit dem von Herrn Dr. Velde als günstig bezeichneten und im Forschungslabor schon lange Zeit angewandten Verhältnis.

Ergebnis der Versuche:

- 1.) Die Werte des RCH-Dieseltreibstoffs sollen ausser Betracht bleiben, da bei dem geringen absoluten Gehalt an Olefinen kleine Ablesefehler die Ergebnisse allzusehr beeinflussen können.
- 2.) In Versuchsreihe A) ergibt RCH-Fällungsbenzin in fast allen Fällen Werte, die denen der direkten Bestimmung sehr nahe kommen. Verdünnung mit RCH-Cetan ergibt zu niedrige Werte, doch wird dieser Fehler bei gleichzeitiger Verwendung von Fällungsbenzin und Cetan praktisch aufgehoben.

Reaktion im Säuregemisch
Ergebnisse

101

- 3.) In Reihe B) ergeben sich in fast allen Fällen Falschwerte.
- 4.) Die Anwendung von Kahlbaum - Normalbenzin ist wegen der erzielten Falschwerte nicht angebracht.
- 5.) Als Schlussfolgerung ergibt sich hieraus, dass, wenn irgend möglich, von der Anwendung eines Verdünnungsmittels abzusehen ist. In den weitaus meisten Fällen gelingt es auch, die Trennung der beiden Schichten in der Wärme vorzunehmen und dann zur Erzielung der vergleichbaren Volumina abzukühlen.

Ist jedoch eine Verdünnung unumgänglich nötig, dann ist zur Erzielung möglichst genauer Werte erforderlich, das Verhältnis Testöl : Säuregemisch auf 1 : 4 zu halten und den Zusatz an Verdünnungsmitteln möglichst zu beschränken.

Ddr.: A,
F,
V,
Tr.

Olefinbestimmung nach der Methode von Kaltwinkel.

(mit $H_2SO_4 - P_2O_5$, 300 g P_2O_5 auf 1 L konz. H_2SO_4).

Testöl Vol. % Olefine, auf Testöl berechnet	J.S. Cetan		Olefinreiches Dieselöl 200-320°		RCH-Dieseltreibstoff 200-320°	
	A	B	A	B	A	B
1. Testöl unvermischt	100	100	48,0	48,0	10,0	10,0
2. Testöl + RCH-Fällungsbenzin 1:1	104	105	49,2	57,5	8,0	11,3
3. Testöl + RCH-Cetan 1:1	83,5	90	43	47,5	7,3	10,0
4. Testöl + Kahlbaum-Normalbenzin 1:1	112	116,5	52	58	9,2	10,6
5. Testöl + RCH-Cetan + RCH-Fällungsbenzin 1:1:1	99,8	99	47	59	5,8	9,2
6. Testöl + RCH-Cetan + Kahlbaum-Normalbenzin 1:1:1	104	109	49	67	6,7	10,0

- Verwendete Öle:
- 1. J.S.-Cetan: Jodzahl 100, also mit einem Olefingehalt von 99 %.
 - 2. Olefinreiches Dieselöl: aus Kreislaufversuchen der DWA, Fraktion 200-320°.
 - 3. RCH-Dieseltreibstoff: normales Produkt, Fraktion 200-320°.
 - 4. RCH-Fällungsbenzin: Hydrierbenzin Fraktion 65-95°, olefinfrei, Jodzahl 0.
 - 5. RCH-Cetan: Hydrieröl 300-320° " " " 0,3
 - 6. Kahlbaum-Normalbenzin: Jodzahl 0.

- Verfahren:
- A. Verhältnis des Testöles zur Säure stets = 1:4; Verdünnungsmittel also unberücksichtigt gelassen.
 - B. Verhältnis der gesamten Kohlenwasserstoffe zur Säure = 1:4.

Es kommen also
 bei 1) auf 1 Tl. Testöl 4 Tle. Säure
 2-4) " 1 " " 8 " "
 5-6) " 1 " " 12 " "

Reaktion in Abgasanlage
Betrieblabor II
v/Gr.

10-1111
den 30. Dez. 1930.

24.10.1.39
/m

Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n
Herrn Dr. B a h r
Herrn Dr. G o o t h e l .

Betr.: Olefinbestimmung mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure.

In letzter Zeit wurden wieder mehrfach an verschiedenen Stellen Unstimmigkeiten bei der Olefinbestimmung mit Phosphorperoxyd - Schwefelsäure beobachtet, die besonders bei der Untersuchung der Kreislaufprodukte der Druckversuchsanlage aus Wassergas mit verdünnten Kontakten auftraten. Die Untersuchungen wurden dabei im Allgemeinen nach 2 Methoden durchgeführt:

1. durch direkte Absorption der Olefine in Schwefelsäure, wobei Benzol und Schwefelsäure im Verhältnis 1:3 vermischt wurde und
2. durch Absorption in Schwefelsäure nach Verdünnung der Benzole mit Normal-Benzol im Verhältnis 1 : 1. Die Normal-Benzol - Mischung wird dann im Verhältnis 1 : 4 mit Schwefelsäure versetzt.

Es wurde nun gefunden, dass die Olefingehalte besonders der höher siedenden Fraktionen (Nieselsbereich) bei Verdünnung mit Normal-Benzol wesentlich höher lagen als bei direkter Absorption mit Schwefelsäure. Zur Aufklärung dieser auffällenden Erscheinung wurden die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen, da die Olefinbestimmung mit Schwefelsäure vorläufig noch für den Betrieb unentbehrlich ist, weil alle übrigen Methoden (Jodzahl usw.) zu lange Zeit in Anspruch nehmen.

Von Herrn Dr. Bahr wurden mir für die Untersuchungen Produkte vom Ofen II der Druckversuchsanlage zur Verfügung gestellt. Ausserdem wurde noch J.G.-Sten benutzt und eine G₇-Fraktion mit etwa 88 % Olefinen (nach Jodzahl), die in Hauptlabor in einer Reinfractionier-Kolonne

Durchschrift

*Reaktion in Abwesenheit
von Wasser*

destilliert worden war. Zur Verdünnung dienten Normal-Benzin von Berck und Fahlbaum, ausserdem Kuhrcheie-Cetan und Normal-Heptan.

Das Primärprodukt von Ofen II wurde in 3 Fraktionen geteilt:

Benzinfraktion bis 200°

Dieselfraktion von 200 - 320°

Rückstand 320°

Die analytischen Daten der untersuchten Fraktionen sind in Anlage 1 zusammengestellt. Das I.C.-Cetan hatte eine Jodzahl von 112,3, die unter der Voraussetzung, dass fast reines $C_{16}H_{32}$ vorliegt, einen Olefingehalt von 99,3% entspricht. Das Heptan hatte eine Jodzahl von 229, entsprechend einem Olefingehalt von 88,5%, wenn man als Olefgewicht C_7H_{14} annimmt. Die Verdünnungsmittel wurden nicht näher auf ihre analytischen Daten untersucht und nur die Olefingehalte bei verschiedenen Verdünnungen mit Schwefelsäure bestimmt. Über die Ergebnisse wird weiter unten berichtet.

Die Durchführung der Bestimmung selbst geschah einheitlich in der bisher bei uns üblichen Weise:

Nach vorsichtiger Uberschichtung von Benzin oder Benzinsmischung und Schwefelsäure in einem graduierten, etwa 40 ccm enthaltenden Glas hohlen, wurde die Vermischung unter möglichster Vermeidung von Wärmeentwicklung durch Eintauchen in kaltes Wasser vorgenommen. Nach Abklingen der Hauptreaktion, was etwa 5 - 10 Minuten in Anspruch nahm, wurde nochmals 5 Minuten geschüttelt und dann durch Zentrifugieren Restbenzin und Schwefelsäure getrennt. Bei den höher siedenden Produkten war durch Zentrifugieren allein eine vollständige Trennung nicht durchzuführen, infolgedessen blieben die Glasröhren stehen, bis keine weitere Veränderung der Grenzfläche eintrat. Die Zeit bis zum restlosen Absitzen betrug im Höchstfalle etwa 50 Stunden.

1. Untersuchung der Benzinfraktion.

Die Ergebnisse der Untersuchung einer Benzinfraktion und des Heptans sind in Anlage 2 zusammengestellt. Die bisher angewandten Mischungsverhältnisse sind immer unterworfen. Es scheint so, als ob im Benzinsiedebereich das an einigen Stellen bisher benutzte Verhältnis Benzin: Säure = 1 : 3 bequamschnif Olefingehalten etwas niedrige

(15)

Resubstituiertes Kerosin
Wiederherstellung

Werte lieferte, während schon ein Verhältnis 7 : 4 etwa die gleichen Zahlen ergibt, wie die Untersuchung des durch Normal-Benzin verdünnten Benzins. Eine weitere Erhöhung der Schwefelkonzentration über 1 : 5 hinaus ergibt vor allem aber bei Verdünnung mit Normal-Benzin wesentlich höhere Olefingehalte als vorhanden sein können. In Grenzen und Grenzen ist die Differenz bei den beiden bisher genannten Methoden überhaupt nicht sehr gross und verschwindet fast vollständig bei Anwendung eines Benzin - Säure - Verhältnisses 1 : 4.

Bei früheren Untersuchungen der Fraktionprodukte der E - Synthese mit bis zu 50 % ungesättigten ergab die Olefinbestimmung mit einem Säure-Verhältnis 1 : 3 stets Übereinstimmung mit der Jodzahl.

2. Untersuchung der Dieselsfraktion.

Die Unterschiede zwischen beiden Methoden wurden im Dieselsbereich wesentlich grösser, wie aus den Daten in Anlage 3 hervorgeht. Die bisher angewandten Mischungsverhältnisse sind wieder unterstrichen. Die Verdünnungsmethode ergibt wesentlich höhere Werte, wobei die Differenzen absolut gerechnet etwa 20 - 25 betragen und auf den Olefingehalt bezogen etwa 50 % sind. Erhöht man das Verhältnis von Dieselsfraktion und Normal-Benzin von 1:1 auf 1:2, so steigt deutlich der Olefingehalt an, ein Zeichen dafür, dass das Normal-Benzin in Mischung mit der Dieselsfraktion entweder selbst von der Schwefelsäure angegriffen wird, oder irgendwie katalytisch die katalytisch die Absorption der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Dieselloil beeinflusst. Bei der Bestimmung ist berücksichtigt worden, dass das Normal-Benzin bei höherem Überschuss an Schwefelsäure verschiedene Abnahmen zeigt, entsprechend folgender Tabelle:

<u>Normal - Benzin</u>	<u>Säure</u>	<u>% Abnahme</u>
1	3	1
1	4	6
1	5	8
1	8	11

1112

Der bei Verdünnung gefundene Olefingehalt erscheint überwiegend zu hoch, da sich aus der Jodzahl Olefingehalte berechnen lassen, die in der Grössenordnung mit Schwefelsäure allein gefundenen Zahlen liegen.

Aus den vorliegenden Versuchen war schon sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Verdünnung mit Normal-Benzin innerhalb des Dieselbereiches zu hohe Olefingehalte liefert. Als absolut sicher erscheint es aufgrund einiger Versuche, die mit I.C.-Ceten durchgeführt wurden. (Vergl. Anlage 4) Ceten ergibt mit Säure 1 : 3 vermischt 100 % Olefine, wie aus der Jodzahl zu erwarten ist. Vermischt man es dagegen mit Normal-Benzin, so findet man bei einem vierfachen Säureüberschuss 118 % Olefine, d.h. es ist ein Teil des Normal-Benzins mit angegriffen worden. Nimmt man anstelle von Normal-Benzin Normal-Heptan, so findet man wieder 100 %, verdünnt man mit Ceten, so findet man mit 3 und 4 Teilen Säure 100 bzw. 102% Olefine und erst bei grösserem Säureüberschuss (8 Teile) werden 112 % gefunden. Es ist also nicht die Verdünnung an sich, die den hohen Olefingehalt bewirkt, sondern die Zusammensetzung der Mischung und die Konstitution des Verdünnungsmittels müssen dabei eine Rolle spielen. Versetzt man nämlich, wie oben angegeben, eine 50%ige Mischung Ceten - Ceten mit Normal-Benzin, so findet man wieder mehr als 100 % Olefine, rd 175 % bezogen auf das Ceten. Der charakteristische Unterschied zwischen Ceten - Heptan einerseits und Normal - Benzin andererseits erhellt auch daraus dass beide, im Gegensatz zu Normal-Benzin, auch bei den höchsten angewandten Säurekonzentrationen, d.h. 8 Teile Säure auf 1 Teil Produkt, keine Volumenabnahme ergeben. Vermischt man dagegen Ceten mit Normal-Benzin, so findet man wieder für 4 Teile Säure 10 % und für 8 Teile Säure 20 % Abnahme, d.h. mehr als mit Normal-Benzin allein.

Es wurde auch versucht, Normal-Benzin durch andere Verdünnungsmittel wie Iso-Oktan und Cyclo-hexan zu ersetzen. Doch ergaben sich hierbei, wie auch mit Normal-Heptan in einigen Fällen, recht undurchsichtige Zahlen, u.a. Maximas des Olefingehaltes bei mittleren Säurekonzentrationen.

*Reaktionen. Vorkonzentration
Wachstum. Katalysator*

nodas davon abgesehen wird, diese Zahlen in einzelnen zu bringen, da aus ihnen, wie oben bereits erwähnt, bisher lediglich resultiert, dass die Verdünnung mit einem Produkt von "benzin"-Charakter innerhalb des Dieselloberbereiches die Olefinbestimmung mit Schwefelsäure beeinflusst und daher an besten ganz unterbleibt. Es ist beabsichtigt, gelegentlich zu untersuchen, ob einzelne Kohlenwasserstoffgruppen besonders stark reagieren.

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchen ergibt sich, dass die Bestimmung des Olefingehaltes mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure (30 g P₂O₅ auf 100 ccm H₂SO₄ konz.) innerhalb des Benzinsiedebereiches bis zu etwa 60 - 65% ungesättigte sowohl mit der direkten Bestimmungsmethode als auch der Verdünnungsmethode durchführbar ist, da beide nur verhältnismäßig geringe Differenzen ergeben. Die direkte Bestimmungsmethode wird verbessert, wenn man nicht wie bisher, 3 Teile Säure auf 1 Teil Benzin, sondern 4 Teile Säure auf 1 Teil Benzin anwendet und ist dann auch für die höchsten Konzentrationen an ungesättigten brauchbar. Im Dieselloberbereich findet man dagegen mit Hilfe der Verdünnungsmethode viel zu hohe Werte, sodass sie für diese Produkte nicht verwendbar ist. Da bei der direkten Methode im Dieselloberbereich zwischen 3 und 4 Teilen Säure kein Unterschied besteht, ist daher vorgesehen, die Olefinbestimmung in Zukunft in allen Produkten mit der vierfachen Menge an Säure durchzuführen.

Dr. H. Dir. Alberts
H. Dr. Feist
H. Dr. Geelen
L. Dr. Trams

118

Benzin u. Kondensat von Ofen II
von 29.10.38

	<u>Fraktion</u> <u>= 200°</u>	<u>Fraktion</u> <u>200-320°</u>	<u>Fraktion 200 - 320°</u> <u>II. Probe, 11.12.38</u>
Siedebereich:	32°	211°	313°
40°	1,5 %		
50°	7,0 %		
60°	15,0 %		
70°	22,0 %		
80°	30,0 %		
90°	35,0 %		
100°	42,0 %		
110°	48,0 %		
120°	52,0 %		
130°	58,0 %		
140°	65,0 %		
150°	71,5 %		
160°	78,0 %		
170°	84,0 %		
180°	90,0 %		
190°	93,5 %		
200°			
210°			
220°		2,0 %	1,5 %
230°		11,5 %	10,5 %
240°		25,5 %	25,0 %
250°		41,0 %	40,5 %
260°		53,5 %	52,0 %
270°		63,0 %	64,0 %
280°		73,0 %	73,0 %
290°		81,0 %	80,5 %
300°		87,5 %	88,0 %
310°		93,0 %	92,0 %
320°		96,5 %	94,5 %
Niederköde:	199°/96,5%	325°/97,5%	326°/96,5%
Nachlauf:	0,5 %	1,0 %	0,5 %
Rückstand:	1,5 %	1,5 %	3,0 %
Verlust:	1,5 %		
K.Z.	116	263	263,5
Spez. Gew.:	0,704/15°	0,777/15°	
Jodzahl:	165	49	57
Schwefelgehalt nach Jodzahl:	65-73 %	38-41 %	44-47,5 %



Olefinbestimmung mit Phosphorpenoxid-Schwefelurea...

1. Fraktion: -20°

a)

Benzin : Säure		Olefine
1	1	45
1	3	65
1	4	67
1	5	68,3
1	8	69

b) Fraktion: -200° H-Benzol 1:1

Mischung : Säure		Olefine in Benzol
1	3	63
1	4	71,5

2. Hepten

a)

Hepten : Säure		Olefine
1	3	80,0
1	4	85,0
1	5	86,5
1	8	90,0

b) Hepten : H-Benzol 1:1

Mischung : Säure		Olefine in Heptan
1	3	87
1	4	88
1	5	88,5
1	8	94

c) Heptan : n-Heptan 1:1

Mischung : Säure		Olefine
1	3	86
1	4	86
1	5	85
1	8	90

d) Hepten:Heptan 1:1 in Mischung mit H-Benzol 1:1

Mischung : Säure		Olefine in Hepten
1	3	90
1	4	83
1	5	84
1	8	98

Fraktion 200 - 320°C Original

Benzin : Säure Olefine

1	1	37,5
1	3	41,0
1	4	42,3
1	5	42,5
1	8	46,25

Fraktion 200 - 320°C in Mischung mit n-Benzin nach Kohbau 1:1

Mischung : Säure Olefine

1	3	54
1	4	61,5
1	5	58,7
1	8	61,5

Fraktion 200 - 320°C Probe neu fraktioniert

Benzin : Säure % Olefine

1	3	49
1	4	50
1	5	50
1	8	62
1	8	60 (Kontrolle)

Fraktion 200 - 320°C in Mischung mit n-Benzin nach Kohbau 1:1

Mischung : Säure Olefine

1	3	65
1	4	75
1	5	75
1	8	79
1	8	84 (Kontrolle)

*Produktion in Aktienproduktion
Erdölwerke*

fortset. von 1003
(119)

Fraktion 200 - 320°C
in Mischung mit K-Benzin nach Kalilbaum 1 : 2

Mischung	Stunde	% Olefine
1	3	94
1	4	87,3
1	5	79
1	8	62,5

I. G. - Ceten.

a) Original

Ceten : Säure		% Olefine
1	3	100

b) Ceten: N-Benzin 1 : 1

Mischung : Säure		% Olefine
1	3	115
1	4	120
1	8	144

c) Ceten : N-Heptan 1:1

Mischung : Säure		% Olefine in Ceten
1	3	100
1	4	100
1	5	100
1	8	110

d) Ceten : Cetan 1 : 1

Mischung : Säure		% Olefine in Ceten
1	3	100
1	4	102
1	8	112

e) Ceten : Cetan in Mischung
mit N-Benzin 1 : 1.

Mischung : Säure		% Olefine in Cetan
1	4	178
1	8	173

121
Oberhausen-Holten, den 20. Nov. 1936

W. von Marnsch,
mit 1 Mtl. im Rückgabe Pae. 9. XII. 37
Bestimmung der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Analyse

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Polymerisation von Ruhrgasol und Fischer gasol wurde auch die Frage der Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe untersucht. Die bisher bekannten Trennungsmethoden beruhen sämtlich auf fraktionierter Destillation bzw. Kondensation oder Absorption mittels A-Kohle und selektiver Desorption. Sie haben verschiedene Nachteile z.T. erfordern sie recht kostspielige Apparaturen und die Dauer einer Einzelanalyse ist sehr groß.

Wir untersuchten die Frage, ob es nicht möglich ist, die Trennung im Gang der normalen Gasanalyse durchzuführen. Die Abtrennung von C_3 und C_4 mittels A-Kohle war mit einfachen Mitteln wegen mangelhafter Selektivität nicht durchführbar. Bei Untersuchung flüssiger Absorptionsmittel, von denen bekannt ist, daß sie im Gang der Orsatanalyse durch Aufnahme höherer Paraffinkohlenwasserstoffe zu Fehlern Veranlassung geben, z.B. Silber-sulfat-Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, mit Silbersulfat aktivierte rauchende Schwefelsäure u.a., die sämtlich Propan und Butan nur ungenügend absorbierten, fanden wir in einem zur CO-Bestimmung vorgeschlagenen Absorptionsmittel, einer Aufschlammung von Jodpentoxyd in rauchender Schwefelsäure, ein Mittel, Propan und Butan schnell und vollständig aus Gasen zu entfernen.

Nach Dittrich (Z.f. angew. Chem. 43(1930) 979) ist bekannt, daß CO in Anwesenheit höherer Paraffinkohlenwasserstoffe nicht mittels J_2O_5 -rauchender Schwefelsäure bestimmt werden kann, da Butan, Propan und in kleinem Umfange auch Athan absorbiert werden. Im Verlaufe unserer Untersuchungen erschien eine weitere Arbeit von Dittrich (Brennstoffchemie 17 (1936) 245) über gasanalytische Methoden, in der ausdrücklich angegeben ist, daß J_2O_5 -rauchende Schwefelsäure nicht zur Bestimmung der Paraffine benutzt werden könnte, da die Absorption bis zum Endpunkt zu lange Zeit erforderte. Wir stellten demgegenüber fest, daß es durch geeignete Wahl der J_2O_5 - und SO_3 -Konz. möglich ist, so zu arbeiten, daß Butan und Propan in verhältnismäßig kurzer Zeit absorbiert werden, während man für Athan durch Konstanthaltung

55

der Absorptionsdauer zu einem konstanten Absorptionsfaktor kommt. Man kann daher, wie bei der Propylen-Athylen-Trennung mittels konz. Schwefelsäure auf den Anfangspunkt der Absorption extrapolieren und die absorbierte Athanmenge graphisch oder rechnerisch ermitteln. Bei der anschließenden Verbrennung findet man die Hauptmenge des Athan und das gesamte Methan, das ebenso wie Wasserstoff von Jodpentoxyd-rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen wird. An einem Beispiel wird weiter unten der genaue Gang der Analyse dargelegt.

Infolge der Viskosität der Lösung ist es nicht möglich mit den normalen Pipetten zu arbeiten, da die Gase nicht mehr durch die engen Öffnungen und Kapillaren durchgepreßt werden können. Wir haben daher, wie auch für die CO-Bestimmung vorgeschlagen, mit Glasperlen gefüllte Pipetten angewandt, die wir in der in Fig. 1 dargestellten Form benutzen. 1 ist ein Ablaufhahn, damit die Lösung nach Beendigung der Analysen abgelassen werden kann, da sie bei ~~längeren~~^{nein} Stehen in der Pipette der Misstand herausstellt, daß das Jodpentoxyd sich so fest an die Glasperlen anlagert, daß die Lösung nicht mehr bewegt werden kann. 2 ist der Einfüllstutzen für die Glasperlen. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Glasperlen den gesamten Raum der Pipette anfüllen, da die Absorption nur bei Berührung mit festem J_2O_5 mit genügender Schnelligkeit abläuft. Beim Einfüllen der Glasperlen muß daher genauestens darauf geachtet werden, daß die Glasperlen die dichteste Lagerung erhalten, damit sie nicht nachträglich noch zusammenrutschen können.

Für die Durchführung der Analyse hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Gasmenge in die Pipette hineinzudrücken, zwei Minuten in Berührung mit der Flüssigkeit zu halten und dann wieder herauszuleiten. Anschließend zweimaliger Durchgang durch Kalilauge zur Absorption von SO_3 -Dämpfen. Die Jodpentoxyd-Aufschlämmung hat folgende Konzentration: 10 g J_2O_5 auf 250 g 2,5 - 3 %ige rauchende Schwefelsäure.

Wir haben auch höhere Konzentrationen an rauchender Schwefelsäure untersucht, fanden dabei aber, daß vermutlich durch aktivierte Absorption, Athan nicht gleichmäßig absorbiert wird, sondern bei der Anfangsaufnahme von Propan und Butan ebenfalls in größerem Umfange aufgenommen wird, als sich später bei dem konst. Faktor ergibt. Dadurch findet man stets zu viel Propan und Butan und entsprechend weniger Athan. Diese Schwierigkeit trat bei der

123

angegebenen Konzentration nicht mehr auf. Die Jodpentoxydmeng
wurde so gewählt, daß die Viskosität der Lösung nicht zu hoch wird.
Zur Herstellung werden 10 g feingepulvertes Jodpentoxyd mit 125 g
2,5 %iger rauchender Schwefelsäure (pro 100 g : 46 g 96 %ige
 H_2SO_4 , 54 g 20 %ige rauchende H_2SO_4) in einer Reibschale gut ver-
rieben, dann der Rest der Säure zugegeben und 1 Stunde gut ge-
schüttelt.

In Tabelle 1 und 2 sind die mit der ~~gemachten~~^{gemachten} Lösung er-
haltenen Resultate zusammengestellt. Bei Mischungen der drei Be-
standteile Propan, Athan, Methan wird die Trennung in einem Ana-
lysegang erreicht. Die Übereinstimmung zwischen eingegebenen
und gefundenen Mengen ist gut. Enthält das Gas noch Butan, so
muß in einer zweiten Analyse die C-Zahl der Mischung ermittelt
werden, damit auch Propan und Butan getrennt werden können. Wie
man sieht, ist die Übereinstimmung bei den Vierer-Gemischen noch
nicht so gut, wie bei den Dreier-Gemischen, doch sollen darüber
noch einige ~~Versuche~~^{Versuche} ausgeführt werden. Die Genauigkeit läßt sich
steigern, wenn an Stelle der C-Zahl die mit der Gaswaage bestimmte
Dichte tritt, die wesentlich genauer als die C-Zahl ermittelt
werden kann. Bei der Benutzung der C-Zahl muß der Korrekturfaktor
beachtet werden, ~~der~~^{der} sich aus der verschiedenen Größe der Mol-
volumen von Kohlensäure und Butan, Propan usw ergibt. Z.B. ent-
spricht eine

gefundene C-Zahl	1	einer wahren C-Zahl	1,01
"	2	"	1,982
"	3	"	2,939
"	4	"	3,904

Über die bei den Versuchen verwandten Eichgase ist folgendes zu-
sagen:

Die Gase Methan, Propan und Butan lagen in Stahlflaschen
vor, während Athan aus dem ^{aufgegebenen} Betrieb. Das Concordia - Methan ent-
hielt 99 % CH_4 ; höhere KW-Stoffe waren nicht vorhanden; das Athan
enthielt ca 3-4 % Propan und 7-8 % Propylen + Athylen. Der Haupt-
teil der Olefine wurde mit Silbersulfatschwefelsäure herausge-
waschen und der Rest verflüssigt. Zur Analyse wurden nur die
von -95 bis ca -85° übergehenden Anteile verwandt, so daß das
Propan restlos entfernt war; dagegen enthielt das Athan immer
noch etwa 7-8 % Methan. Propan und Butan wurden direkt verwandt;
die Analysen der Flüssigkeiten ergaben:

124

Propan

Verbrennung: $99,2\% \text{ CnH}_{2n+2}$

C-Zahl gefunden: 2,985

" korr. 2,925

Analyse mit J_2O_5 - rauch. H_2SO_4

C_3H_8 96,0 %

C_2H_6 2,7 % konst. Faktor: 0,0

CH_4 0,5 %

C-Zahl aus Analyse 2,940

Differenz : 0,015

Ethan

Verbrennung: $99,2\% \text{ CnH}_{2n+2}$

C-Zahl gefunden: 3,938

" korr. 3,850

Analyse mit J_2O_5 - rauch. H_2SO_4

	I	II
C_4H_{10}	85,8	86,0
C_3H_8	11,8	11,8
C_2H_6	0,2	0,4
CH_4	0,8	0,8
C-Zahl	3,855	3,848
Diff.	+0,005	-0,002

Die einzelnen Gase wurden in verschiedenen Mengen zusammengemischt und analysiert. Bei der Analyse eines unbekanntes Gasgemisches ist folgendermaßen zu verfahren: Das Gas wird normal analysiert und die C-Zahl bestimmt. Man findet beispielsweise 65 % gesättigte KW-Stoffe mit korr. C-Zahl 2,755. In der zweiten Probe wird bis CO normal analysiert, dann in die J_2O_5 - H_2SO_4 -Lösung eingeleitet, bevor H_2 verbrannt wird. Man findet nach 20 Absorptionen (je 2 Min.), daß 35 Volumteile in der Lösung aufgenommen worden sind bei einem konst. Faktor von 0,15 (5 x gefunden) d.h. es sind $20 \times 0,15 = 3$ Vol. Teile Athan absorbiert worden. Der Rest wird über Kupferoxyd verbrannt und H_2 und die gesättigten KW-Stoffe, die nur noch aus Methan und Athan bestehen, bestimmt. Man findet eine C-Zahl (korr.) von 1,833 bei einer Verbrennung von 30 Vol. Teilen. In 30 Vol. Teilen sind also $0,833 \cdot 30 = 25,0$

125

Vol Teile C_2H_6 enthalten und demnach 5,0 Vol Teile Ethan. Ingesamt ergibt sich also.

Ges. C_nH_{2n+2} 65 cm^3 C-Zahl 2,755
 davon Propan + Butan 32,0 cm^3 (35-3)
 Ethan 28,0 " (25+3)
 Methan 5,0 "

65 cm^3 C_nH_{2n+2} = 179,2 cm^3 CO_2
 - 28 " C_2H_6 = -56,0 " CO_2
 - 5 " CH_4 = -5,0 " CO_2
 32 cm^3 = 118,2

Rest C-Zahl 3,69
 d.h. Butan 22,1 cm^3 (0,69x32)
 Propan 9,9 "

Ingesamt ergibt sich also

65 cm^3 C_nH_{2n+2} C-Zahl 2,755
 davon Butan 22,1 cm^3
 Propan 9,9 "
 Ethan 28,0 "
 Methan 5,0 "

Enthält ein Gas weniger als 15 % Ethan und Methan, ist es zweckmäßig, bei der Absorption in $J_2O_5 - H_2SO_4$ mit H_2 zu verdünnen. Der Verdünnungseffekt macht sich weniger bemerkbar als die Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

Die vorliegenden Ergebnisse sind noch nicht endgültig und sollen noch ergänzt werden. Einerseits bedarf es dazu einiger Analysen mit Gasen von möglichst über 99 %iger Reinheit, damit die eingegebenen Mengen noch genauer angegeben werden können als es bisher möglich war, andererseits sind noch einige Fragen hinsichtlich der Haltbarkeit der Lösung, der Wiedergewinnung des Jodes und des gesamten Reaktionsmechanismus zu klären. Das Jodpentoxyd wird sehr rasch verbraucht und bei gealterten Lösungen ist die Absorptionsgeschwindigkeit unter Umständen wesentlich geringer. Es ist noch nicht ganz klar, ob sich die Alterung der Lösung ev. durch Zugabe von neuem J_2O_5 oder SO_3 vermeiden läßt und wie lange die Lösung brauchbar ist. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ist noch zu klären, in welcher Weise Butan und Propan mit J_2O_5 reagieren; die Gase werden absorbiert, ohne daß die

126

Äquivalente Menge CO_2 entsteht. Wahrscheinlich werden sie unter intermediärer Olefinbildung sulfuriert; als Oxydationsprodukt müßte dann Wasser entstehen und Jod zurückgebildet werden. Diese Frage ist für die Aufarbeitung der Lösung wichtig, da man wegen des Preises von Jod und Jodperoxyd versuchen muß, aus den ausgebrauchten Lösungen das Jod wiederzugewinnen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, um die gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe im Gang der normalen Gasanalyse zu bestimmen. Eine Aufschlammung von J_2O_5 - in rauchender Schwefelsäure absorbiert Butan und Propan in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig, Athan wird so langsam aufgenommen, daß ein Absorptionsfaktor bestimmt werden kann, während Methan und Wasserstoff überhaupt nicht angegriffen werden.-

2 Anlagen.

Ddr.:V.

W. Müller

(127)

Tabelle 1

Analyse von Propan-Athan-Methan-Mischungen.

Analyse		1	2	3	4	5
C_3H_8	Einges. cm^3	28,8	9,6	67,2	85,0	48,0
	Gefund.	29,1	9,9	67,2	84,8	48,2
	Diff.	+ 0,3	+0,3	± 0	- 0,2	+ 0,2
C_2H_6	Einges.	55,0	69,9	25,2	11,3	37,4
	Gefund.	54,2	69,7	24,7	11,3	37,3
	Diff.	- 0,8	- 0,2	- 0,5	± 0	- 0,1
CH_4	Einges.	5,5	7,0	2,7	1,3	3,9
	Gefund.	5,0	6,8	3,1	1,1	3,5
	Diff.	- 0,5	- 0,2	+ 0,4	- 0,2	- 0,4
4-Zahl	Einges.	2,26	2,031	2,675	2,858	2,496
	Gefund.	2,27	2,034	2,670	2,861	2,503
	Diff.	+ 0,01	+0,003	-0,005	+0,003	+0,007
Konst. Faktor für C_2H_6		0,30	0,433	0,0	0,0	0,2
Zahl der Absorpt. bis zur Erreichung des konst. Faktors		7	4	10	18	11

128

Analyse von Butan-, Propan-, Athan-, Methan- Mischungen.

Analyse		1	2	3
C_4H_{10}	Einges.	33,2	27,8	25,5
	Gefund.	32,1	29,7	23,6
	Diff.	- 1,1	+ 1,9	- 1,9
C_3H_8	Einges.	33,7	39,1	32,4
	Gefund.	34,8	36,5	34,9
	Diff.	+ 1,1	- 2,6	+ 2,5
C_2H_6	Einges.	25,6	25,6	8,8
	Gefund.	27,9	24,5	6,6
	Diff.	+ 2,3	- 1,1	-2,2
CH_4	Einges.	3,3	3,3	31,2
	Gefund.	1,3	4,8	30,8
	Diff.	- 2,0	+ 1,5	0,4
Zahl	Einges.	3,015	2,952	2,531
	Gefund.	3,020	2,956	2,535
	Diff.	-0,005	+0,004	+0,004
Konst. Faktor für C_2H_6		0,175	0,15	0,0
Zahl der Absorpt. bis zur Erreichung des konst.Faktors		5	6	10

Bemerkung:

129

