

001052

METHODS FOR HYDROCARBON ANALYSIS

Hauptlaboratorium.

17. September 1941.

A 41/911

3446 - 30/5.07 - 64

Betrifft: Eine modifizierte Methode zur Bestimmung von Olefinen in Benzenen und Dieselölen auf bromometrischem Wege. (Mikro-Methode).

Die zur Zeit allgemein angewandten Methoden zur Bestimmung von Olefinen in Benzenen und Dieselölen - Hanus (Brom-Jod in Eisessig), Wijs (Jod-Trichlorid in Eisessig), von Hübl (Jod und Quecksilberchlorid in Alkohol), Margosches (Jod in Alkohol 95%ig, Lösungsmittel für die Substanzen absoluter Alkohol), Rosenmund und Kuhnhehn (Pyridin, Schwefelsäure und Brom in Eisessig) u.a. - ergeben nicht in allen Fällen die richtigen Werte. Auch die Methode nach Kaufmann (Brom in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol) dürfte bei einigen Spezialprodukten überhöhte Zahlen liefern, während die Jodrhodanzahlmethode wohl mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse besitzt, vor allem wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Jodrhodanlösung und der verhältnismäßig langen Einwirkungsdauer von mindestens 20 Stunden. Die größte Schwierigkeit bei allen bromometrischen Methoden liegt vor allem darin, daß der Addition von Brom eine teilweise Substitution parallel geht, die ~~vorwiegend~~ bei Poly-Benzinen und bei Syntheseölen in teilweise stark überhöhten Werten zum Ausdruck kommt. Speziell sind es die verzweigten Olefine, die außerordentlich leicht substituiert werden. Die meisten Methoden benötigen eine mehrstündige Einwirkung des Bromreagenzes auf die zu untersuchende Substanz, wobei dann versucht wird, die große Aktivität des Broms durch verschiedene Maßnahmen - selektive Lösungsmittel, komplexe Bindung usw. - abzuschwächen und seine Neigung zur Substitution zu verringern. Doch ergibt eine eingehende Prüfung, daß alle diese Vorschriften die erwähnten Schwierigkeiten nur teilweise und unvollkommen zu beseitigen vermögen.

Bei der Ausarbeitung einer neuen Methode sollten also folgende Punkte berücksichtigt werden:

- 1.) Vermeidung von Substitutionsreaktionen unter gleichzeitiger quantitativer Erfassung der Olefine jeglicher Struktur.

- 2.) Verringerung der Einwaage unter gleichzeitiger Verminderung der anzuwendenden Reagenzienmengen.
- 3.) Herabsetzung der Reaktionsdauer.

Die seit einiger Zeit bei uns im Hauptlaboratorium ausschließlich angewandte Methode von Kaufmann erschien zur Weiterentwicklung in dem oben geschilderten Sinne wegen ihrer Einfachheit und Billigkeit besonders geeignet. Zudem waren durch längere Beobachtung ihre Fehler und Schwächen hinlänglich bekannt. Gearbeitet wurde bisher mit einer Einwaage von 200 bis 500 mg und ~~25~~ ccm einer $\frac{1}{5}$ normalen Bromlösung in Methylalkohol. Titriert wurde mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Es sei schon hier vorweggenommen, daß für die nachstehend geschilderten Versuche einschließlich der Serienversuche zunächst Einwaagen vorgenommen wurden, später aus Zeiterparnisgründen die zu untersuchenden Substanzen ausschließlich abpipettiert wurden. (vgl. auch Bericht über eine N.Z.- und V.Z.-Halbmikromethode vom Juni 1941). Die Pipetten wurden durch Ausziehen einer Jena'er Kapillare von 1 mm l.W. zu einer feinen Spitze hergestellt. Die Gesamtlänge betrug ca. 30 - 35 cm. Ungefähr 10 - 11 cm, von der Spitze an gerechnet, wurde mit einem Glasmesser eine kreisrunde Markierung angebracht, oberhalb dieser in einem Abstände von 40 - 60 mm eine zweite Markierung. Das Volumen zwischen diesen beiden Marken wurde nach öfterem Reinigen der Pipette mit Chromschwefelsäure, Wasser und Methylalkohol p.A. durch Auswiegen mittels reinstem, mehrfach destilliertem Quecksilber vorgenommen. (Mindestens 15 bis 20 Wägungen!!!). Aus den erhaltenen Zahlen wurde das arithmetische Mittel errechnet und dieser Wert als das "Einwaage-Volumen" bezeichnet. Es beträgt bei Anfertigung der Pipetten nach obiger Vorschrift ca. 0,05 ccm. Zur Ermittlung der eigentlichen Einwaage muß also dieses Volumen noch mit der Dichte des zu untersuchenden Benzines multipliziert werden.

Es ist bekannt, daß Methanol Benzine und Dieselöle nur schwierig löst. Um also eine schnelle und quantitative Erfassung der ungesättigten Verbindungen sicherzustellen, war die Anwendung eines Lösungsvermittlers unerlässlich. Zur Fest-

stellung der Aktivität wurde eine Anzahl organischer Lösungsmittel untersucht, deren Ergebnisse Tabelle 1 enthält.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß jeweils 0,0468 ccm der angegebenen Substanz in 5 oder 10 ccm des betreffenden Lösungsmittels hineinpipettiert wurden. Durch kurzes, vorsichtiges Umschütteln wurde für eine homogene Verteilung gesorgt. Anschließend pipettierte man 0,5 oder 1 ccm heraus und löste in 5 ccm methylalkoholischer $\frac{n}{10}$ Bromlösung. Nach 2 Min. Stehen im Dunkeln wurden 3 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung hinzugegeben. (kleiner Meßzylinder). Man schüttelt etwa 20 - 30 Sekunden vorsichtig, damit das überschüssige Brom sich quantitativ mit dem Jodkalium umsetzt, und titriert sofort mit $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung zurück, unter Anwendung einiger ccm einer einprozentigen Stärkelösung als Indikator. Ein Blindversuch wird in gleicher Weise durchgeführt.

Wie ersichtlich, sind die Unterschiede in den erhaltenen Jodzählwerten außerordentlich hoch. Chloroform ergibt den höchsten Wert, dann folgt Butylalkohol, o-Xylol usw. Halogenierte Kohlenwasserstoffe sind dafür bekannt, daß sie Additionsreaktionen, wie z.B. die vorliegende, beschleunigen. Zur weiteren Untersuchung mit den verschiedenartigsten Substanzen wurden daher außer Chloroform und Butylalkohol noch Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthan herangezogen. Die Resultate sind in Tabelle 4a - c enthalten. Außerdem wurden in einer besonderen Versuchsreihe noch Chloroform und Dekalin miteinander verglichen (siehe Tab.5). Dekalin schien in anderer Hinsicht, wie später noch zu erörtern sein wird, die Addition von Brom zu begünstigen.

Aus Tabelle 2 ist ganz kurz zu ersehen, daß die Menge und Konzentration des Jodkalium, von einer bestimmten unteren Grenze ab, keinerlei Einfluß auf den Jodzählwert besitzt.

Auf die Wiedergabe von Versuchen mit $\frac{n}{25}$ Bromlösung und $\frac{n}{20}$ Thiosulfatlösung soll hier verzichtet werden. So viel sei nur gesagt, daß $\frac{n}{10}$ Bromlösung bezüglich der Konzentration und $\frac{n}{50}$ Thiosulfatlösung bezüglich der Titriergenauigkeit zur Zeit optimale Verhältnisse darstellen. Vor allem ergaben diese

Versuche, daß bei den im allgemeinen angewandten Substanzmengen von 5 - 15 mg und der möglicherweise zu erwartenden hohen Jodzahl von 200 und mehr, 5 ccm Methanol schon eine Konzentration von $\frac{n}{10}$ Brom erforderten, um innerhalb von 2 Minuten eine vollständige Erfassung der Olefine sicherzustellen.

Daß dies gelungen ist, zeigen die Werte, die in Tabelle 3 enthalten sind und unter Verwendung von Tetrachloräthan als Lösungsmittel gefunden wurden. Später wurde von diesem Lösungsmittel abgegangen. Seine Nachteile bestehen vor allem in seiner leichten Zersetzlichkeit. Freies Chlor, ferner HCl sind stets darin nachzuweisen, umsomehr, je länger eine angebrochene Flasche gebraucht wird, Trotz dunkelbraun gefärbter Vorratsgefäße, Aufbewahren im Dunkeln in tadellos schließenden Schliffflaschen, war dieser Übelstand nicht zu beheben. Da ferner die Beschaffung zeitwählig Schwierigkeiten bereitete, wurde dieses Lösungsmittel - wie bereits erwähnt - nur vorübergehend eingesetzt, trotzdem die Aktivität vollauf befriedigte. - Die Ergebnisse von Tabelle 3 zeigen, daß die Olefine innerhalb von 2 Min. quantitativ erfaßt werden. Erhärtet wird dies durch die parallel festgestellte Makrojodzahl und bei einigen Substanzen auch durchgeführte Hydrierjodzahl. Allerdings handelt es sich in vorliegender Tabelle hauptsächlich um n-Olefine mit teilweise endständigen und teilweise mittelständigen Doppelbindungen, bei denen Nebenreaktionen im größeren Ausmaße von vornherein unwahrscheinlich waren.

Tabelle 4a veranschaulicht nun die Ergebnisse, die mit verschiedenen Benzinben bei Verwendung von Chloroform, Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff und Butylalkohol als Lösungsmittel erhalten wurden. Als Kontrollwerte dienen die Makrojodzahl, Hydrierjodzahl und in einigen Fällen die Jodrhodanzahl. ~~Butylalkohol ergibt in fast allen Versuchen etwas zu niedrige~~ Werte, scheidet also für den vorgesehenen Zweck aus. Die halogenierten Kohlenwasserstoffe sind untereinander fast gleichwertig, doch scheint Chloroform am aktivsten zu sein. Zur weiteren Feststellung wurden daher die drei Halogenderivate bei neuen verschiedenen Benzinproben miteinander verglichen (siehe Tab. 4b).

Hier werden die Resultate von Tabelle 4a im wesentlichen bestätigt. Chloroform scheint die Addition am meisten zu beschleunigen, doch sind die Unterschiede gegenüber Tetrachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff zum Teil so geringfügig, daß die Differenzen fast in die Fehlergrenze fallen. Die bereits geschilderten Nachteile von Tetrachloräthan wurden im Verlauf dieser beiden Untersuchungsreihen als so störend empfunden, daß diese Substanz als Lösungsvermittler nun gleichfalls auschied. In Tabelle 4c wurden noch einmal Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff miteinander verglichen. -

Hieraus geht nun hervor, daß diese Beiden bezüglich der Aktivität völlig gleichwertig sind. Wenn zukünftig doch ausschließlich Chloroform verwendet wurde, so geschah dies einmal, weil größere Mengen in p.A.-Qualität zur Verfügung standen, während dies bei Tetrachlorkohlenstoff nicht der Fall war. Außerdem ist Chloroform für die verschiedensten Substanzen im allgemeinen doch ein besseres Lösungsmittel als Tetrachlorkohlenstoff. Nicht zuletzt ergaben einige Spezialprodukte mit CCl_4 etwas tiefere Werte als mit Chloroform. Im allgemeinen dürften aber beide Lösungsmittel für vorliegenden Zweck zu verwenden sein.

Tabelle 5 enthält eine Versuchsreihe, in der Dekalin und Chloroform bezüglich der Aktivität miteinander verglichen wurden. Da das Auftreten einer Jodatzahl bei Anwendung von Chloroform die Abspaltung von Bromwasserstoff anzeigt, während dies bei Dekalin nur im geringen Maße der Fall ist, wurde zunächst angenommen, daß schon in den ersten 2 Minuten der Bromaddition eine Bromsubstitution parallel geht, wenn man Chloroform als Lösungsmittel verwendet. Es stellte sich aber später heraus, daß dies nicht der Fall ist. Da die Addition unter Verwendung von Dekalin erheblich langsamer erfolgt, mußte auch auf dieses Lösungsmittel verzichtet werden. Die Durchführung aller dieser Versuche geschah wie bereits eingangs beschrieben worden ist.

Tabelle 6 zeigt eine Anzahl von Versuchen, die Vergleiche der neuen Methode mit der alten Makro-Methode von Kaufmann bringt. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung

miteinander bis auf die Polybenzine. Hier zeigt sich deutlich die Überlegenheit der neuen Methode. Während die Makro-Methode infolge der Einwirkungsdauer von 2 Std. stark überhöhte Zahlen ergibt, dürften die Werte der Mikro-Methode weitgehend den vorhandenen Tatsachen entsprechen, denn abgesehen davon, daß Poly-Benzine aus C_4 , die der Siedelage nach weitgehend aus Iso- C_8 -Olefinen bestehen, theoretisch niemals eine Jodzahl von 300 und höher besitzen können - die Anwesenheit von Diolefinen kann als ausgeschlossen gelten - sind die nach der Mikro-Methode gefundenen Werte auch durch die Hydrierjodzahl bestätigt worden. Später wird noch gezeigt werden, wie dieser Vorzug, neben weiteren, sich im Wettbewerb mit anderen Methoden eindeutig darstellt.

Wie aus den voranstehenden Tabellen ersichtlich, ist bei einer Anzahl von Spezialprodukten und speziell bei Poly-Benzinen, ein Weiterlaufen der Jodzahl zu beobachten, so daß von einem endgültigen Haltepunkt nur teilweise gesprochen werden kann. Von der 1. - 3., manchmal auch bis zur 5. Minute bleibt die Jodzahl konstant, um dann langsam aber stetig weiterzulaufen. Dies erklärt leicht, warum die meisten der bisherigen Methoden, speziell bei Poly-Benzinen, überhöhte Jodzahlwerte liefern. Eine stundenlange Einwirkungsdauer von Brom begünstigt eben die Substitutionsmöglichkeit außerordentlich. Eine Verkürzung der Reaktionsdauer ist aber deshalb nicht angängig, weil die Addition von Brom an die Olefine noch nicht vollständig wäre. Der Zeitverlauf der Bromaddition stellt sich so dar, daß über 90 % der Olefine fast momentan Brom anlagern. Die restlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe addieren dann erheblich langsamer. Geht nun die Dauer der Addition über einen bestimmten Zeitpunkt hinaus, so tritt bereits nebenher Substitution ein. Schematisch ist dieser Verlauf in den beiden Kurven 1 und 2 wiedergegeben. Wählt man nun, wie z.B. bei der vorliegenden Mikro-Methode den Bromüberschuß ziemlich hoch, so läßt sich innerhalb von 2 Minuten - ja bei den meisten Produkten trotz hoher Jodzahl schon nach 1 Minute - eine vollständige Erfassung der Olefine ermöglichen, ohne daß bis

dahin schon Substitution eintritt. (Schematisch angedeutet in Kurve 3 und 4). Durch eine Anzahl von Untersuchungen mittels der Hydrierjodzahl-Methode, ferner Feststellung des durch Substitution abgespaltenen Bromwasserstoffs mittels der Jodid-Jodat-Zahl konnte obige Arbeitshypothese auch experimentell bestätigt werden. Es sei also noch mal darauf hingewiesen, daß die restlose Erfassung der Olefine innerhalb kurzer Zeit praktisch ausschließlich eine Frage des Bromüberschusses ist. Diese Tatsache kommt auch in der vorliegenden Methode zum Ausdruck.

Um die universelle Anwendbarkeit der neuen Methode bei Benzin und Dieselölen in jeder Richtung sicherzustellen, wurde zunächst mit dem Forschungslaboratorium eine größere Anzahl von Parallelversuchen mit den verschiedenartigsten Produkten durchgeführt. Das Forschungslaboratorium wendet zur Erfassung von Olefinen in Benzin die Rhodanzahlmethode nach Kaufmann an, eine Tatsache, die von vornherein stark zu Bedenken Anlaß gibt, da schon Kaufmann und Grosse-Ötringhaus^{†)}, ferner Hugel und Krassilohik^{††)} darauf hingewiesen haben, daß gerade diese Methode bei Kohlenwasserstoffen nicht anwendbar sei. 15 verschiedene Proben wurden uns vom Forschungslaboratorium übersandt und gleichzeitig dort und bei uns analysiert. Die Ergebnisse enthält Tabelle 7.

Wie ersichtlich, sind übereinstimmende Werte nur in den Fällen gefunden worden, in denen nach beiden Methoden keine Doppelbindungen nachzuweisen waren. Probe 10, 12 und 14. Nun ist aber in der Literatur bekannt, daß Crotonsäure und ihre Derivate keinerlei Halogen anlagern, wohl infolge sterischer Hinderung durch die Carboxylgruppe, es kann aber die elektrische Ladung dabei auch eine Rolle spielen. Es gelingt unter Umständen, die Addition von Halogenwasserstoff. Ganz allgemein sind Doppelbindungen in der Nähe von Carboxylgruppen bei Carbonsäuren nicht imstande, Halogen zu addieren. In der Fettchemie macht z.B. die Petroselinensäure, eine 2,3 ungesättigte C₁₈-Säure, die gleichen Schwierigkeiten. Diese Ergebnisse bieten also nichts besonders. Die noch in der Entwicklung

†) Dissertation Grosse-Ötringhaus Münster 1936.

††) Chim. et Ind. 23, Sonder-Nr. 3, S. 267-27 (1930).

begriffene Hydrierjodzahl dürfte allein die Möglichkeit schaffen, derartige Substanzen schnell und sicher analytisch zu erfassen. Umbelliferon addiert nach den Angaben der Literatur gleichfalls kein Brom.

Einigermaßen übereinstimmend sind die Werte von Nr. 6, 7 und 13. Nr. 6 ist ein Dieselöl aus der Oxosynthese, Nr. 7 ein dehydriertes Dieselöl, beide enthalten wenig Olefine. Immerhin sind die Abweichungen hier schon höher als der eigentlichen Fehlergrenze entspricht. Auch Probe 13, ein Gemisch eines Olefines mit einem Aldehyd, zeigt bereits eine Differenz nach beiden Methoden von 10 %. Der Rhodanzahlwert ist wahrscheinlich infolge der Anwesenheit des Aldehyds überhöht, wie noch weiter unten gezeigt werden wird.

Was die reinen Kohlenwasserstoffe (Monoolefine) anbelangt, so zeigen die Proben Nr. 1, 2 und 15 interessante Resultate. Bei Nr. 2 und 15 ist die gefundene Jodzahl rhodanometrisch bedeutend geringer als die bromometrische Jodzahl. Zur eindeutigen Klärung wurden diese Proben nach der Hydrierjodzahl-Methode bestimmt. Danach sind die bromometrisch gefundenen Werte unzweifelhaft richtig. Zieht man zudem in Betracht, daß die Addition von Rhodan gerade in der letzten Phase sehr langsam verläuft, - Analoges konnte auch bei Untersuchungen über die Jodrhodanzahl gefunden werden - so kommt man zu der Ansicht, daß die quantitative Erfassung der beiden Kohlenwasserstoffe rhodanometrisch noch nicht beendet war. - Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Probe Nr. 1, das ein 1-Hepten sein soll. Doch zeigt bereits die Dichte von 0,710, daß dies unmöglich der Fall sein kann, da in der Literatur die neuesten Angaben für 1-Hepten bei 0,702 und 0,703 liegen. Somit dürfte der fast theoretische Wert der Rhodanzahl mehr dem Zufall als den Tatsachen entsprechen (Theorie 259,6). Außerdem wurde auch hier die Hydrierjodzahl bestimmt und der gefundene Wert von 241 läßt keinerlei Zweifel, daß die bromometrische Methode auch hier das richtige Ergebnis liefert.

Proben Nr. 4 und 5 hätten nun unbedingt richtige Werte für die zu untersuchenden Substanzen ergeben müssen,

denn so wenig sich die Rhodanzahl in der Kohlenwasserstoff-analyse bewährt hat, so sicher sind ihre Ergebnisse in der Fettohemie. Hat der Verfasser dieses Berichtes doch selbst wiederholt diese Substanzen rhodanometrisch untersucht (Institut Prof. Kaufmann, Münster) und stets vollständige Übereinstimmung mit den bromometrischen Werten erhalten. Die besonderen Schwierigkeiten bei der Herstellung und Anwendung der Rhodanlösung gestalten die Durchführung der Analyse außerordentlich kompliziert. Fraglos sind die hier angegebenen rhodanometrisch gefundenen Zahlen zu tief. Bromometrisch wurde bei der Ölsäure 88,3 gefunden, die Hydrierjodzahl ergab 89,4 (Theorie 89,6). Es handelt sich also um eine ziemlich reine, von Linolsäure und Linolensäure freie Ölsäure, die evtl. noch geringe Mengen Stearinsäure enthält. Der für Ölsäureäthylester bromometrisch gefundene Wert entspricht praktisch dem theoretischen und dürfte auch hier der richtige sein, obwohl diese Substanz zur Hydrierjodzahl nicht eingesetzt wurde. Probe Nr. und 11 sind zwei Diolefine, deren undeutige Charakterisierung mit zu dem schwierigsten analytischen Problem gehört, da die meist stark unterschiedliche Aktivität der beiden Doppelbindungen, bzw. bei anfangs gleicher Aktivität nach Absättigung der ersten häufig stark verminderte Reaktionsfähigkeit der zweiten Doppelbindung, den Analytiker vor schwierige Aufgaben stellt. Sicher ist, daß rhodanometrisch nur eine Doppelbindung erfaßt wird. Der theoretische Wert für eine Doppelbindung beträgt bei Dipenten 186,5 und bei Dicyclopentadien 192,5. Beide Rhodanzahlen sind also zu hoch gefunden worden, möglicherweise infolge Polymerisation eines geringen Teiles Rhodan in der Reaktionslösung. Die Jodzahlen ergeben gleichfalls kein eindeutiges Bild. Beim Dipenten ergaben wiederholte Bestimmungen stets den gleichen Wert von ca. 315. Da nun Brom sicher an beiden Doppelbindungen angelagert wird, würde dies bedeuten, daß hier ein unreines Präparat vorläge. Die endgültige Entscheidung darüber kann erst unter Zuhilfenahme der Hydrierjodzahl erfolgen, mittels der das Produkt bisher noch nicht untersucht werden konnte. - Etwas anders liegen die Verhält-

nisse bei Probe Nr.11: Dicyclopentadien. Hier ist die gefundene Jodzahl (bromometrisch) erheblich höher als der Addition von 2 Molekülen Brom an 2 Doppelbindungen entspricht. Zwar wurde auch mittels der Hydrierjodzahl ein Wert gefunden (410), der beträchtlich höher liegt als der Theorie entspricht ($2 \times 195,5$). Substitution scheidet bei beiden Diolefinen mit Sicherheit aus. Wir sind z.Zt. damit beschäftigt, die noch schwebenden Unklarheiten bei diesen Produkten zu klären und werden die Ergebnisse in einem Nachtrag zu vorliegendem Bericht später mitteilen.

Die eindeutige Überlegenheit der neuen Methode geht aus einem Vergleich der Werte von Probe 8 hervor. Wie im Forschungslabor bereits vielfach beobachtet, ergeben gesättigte Aldehyde meist eine erhebliche Rhodanzahl, täuschen also einen ungesättigten Aldehyd bzw. ein Gemisch von Olefinen und gesättigten Aldehyden vor. Ein solcher Fall zeigt sich hier, der bromometrisch gefundene Wert von 0 ergibt ganz eindeutig, daß ungesättigte Bestandteile hier nicht vorhanden sind. Trotzdem ist die beachtliche Rhodanzahl von 55 gefunden worden. Die Möglichkeit, dass Doppelbindungen benachbart der Aldehydgruppe vorliegen könnten, ist hier außer acht zu lassen, da darauf auch die Rhodanzahl nicht ansprechen würde, analog den Verhältnissen bei der Crotonsäure. Versuchsweise wurde die Einwirkungsdauer bei der Mikro-Methode von 2 Minuten auf 30 Minuten gesteigert, Selbst nach dieser Zeit war die gefundene Jodzahl noch 0. Hier dürfte also eine der wichtigsten Vorteile der neuen Mikro-Methode liegen.

Über die letzte Probe Nr.3, ein synthetisches Schmieröl, kann noch nichts Näheres mitgeteilt werden, da die Untersuchungen auf dem Gebiete der Schmieröle noch nicht abgeschlossen sind. Die gefundene Rhodanzahl von 32 ist vermutlich zu tief, doch müssen die eigenen Untersuchungen erst weiter vorgeschritten sein, um eine eindeutige Entscheidung treffen zu können.

Nachdem also die Unzulänglichkeit der rhodanometrischen Jodzahlmethode für unsere Zwecke hinlänglich bewiesen sein dürfte, wurde ^{mit} dem Betriebslaboratorium I (Dr. Velde) eine Serie von Parallelversuchen verabredet. Zunächst sollen die

Resultate von Tab. 8 diskutiert werden. Hierin sind die Substanzen enthalten, die uns vom Betriebslabor I zur Untersuchung übersandt wurden. Dort wird z.Zt. die Methode von Rosenmund und Kuhnemann durchgeführt, die Pyridin, Schwefelsäure und Brom in Eisessig gelöst zur Addition verwendet und mit arseniger Säure zurücktitriert.

Probe Nr. 1 und 2 sind Zimtsäure und Maleinsäure, also zwei Verbindungen, von denen analog der Crotonsäure bekannt ist, daß sie kein Halogen addieren. Dies ergaben auch eindeutig beide Methoden. Nr. 3 ist wieder eine Ölsäure. Der gefundene Wert von 90,1 entspricht dem theoretischen, es dürfte sich also auch hier um ein ziemlich reines Präparat handeln. Nr. 4 ist ein 2-Orten unbekannter Herkunft. Daß es einen ziemlich reinen Kohlenwasserstoff darstellt beweist die gefundene Jodzahl von 220 gegenüber 226,8 der Theorie. Zufällig ist von diesem Präparat die Rhodanzahl bekanntgeworden und zeigt mit einem Wert von 184 auch hier die gänzliche Unzulänglichkeit dieser Methode. Die genauen Zahlen des Betriebslabors bezüglich 3 und 4 waren bisher nicht in Erfahrung zu bringen, sie sollen den Angaben von Dr. Velde zufolge den unsrigen jedoch weitgehend entsprechen. Zu bemerken wäre hier noch, daß sogar die ziemlich viskose Ölsäure ohne Schwierigkeiten pipettiert werden konnte.

Nr. 5 - 8 sind Benzine, die der CO-Hydrierung über Eisenkontakten entstammen, also die verschiedenartigsten sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten können. Auch hier ergibt ein Vergleich mit den dieses mal bekanntgewordenen Zahlen des Betriebslabors, daß beide Methoden - von Probe Nr. 5 abgesehen - recht befriedigend übereinstimmende Werte liefern. Die etwas exaktere Titrierweise mit Thiosulfat und Stärke als Indikator dürfte genauere Werte liefern als die Methode von Rosenmund und Kuhnemann, die Methylrot als Indikator verwendet. Bei den bisher erwähnten Benzinen ergeben also beide Methoden praktisch die gleichen Werte.

Die sicherste Prüfgrundlage bezüglich der Brauchbarkeit einer Vorschrift ist immer dann gegeben, wenn verzweigte Olefine, also beispielsweise Poly-Benzine, zur Untersuchung eingesetzt werden. Daher wurden von uns 4 verschiedene Poly-

Benzine an das Betriebslabor I zur Untersuchung geschickt. Diese Proben wurden auch gleichzeitig bei uns analysiert. Tabelle 9 enthält die Ergebnisse.

Ganz eindeutig ist zu erkennen, daß die Methode von Rosenmund und Kuhnemann bei diesen Produkten völlig versagt, sehr wahrscheinlich deshalb, weil die außerordentliche Aktivität des freien Broms in hohem Maße zu Substitutionsreaktionen führt. Nur so lassen sich die viel zu hohen Jodzahlen erklären. Nun verlangt die Vorschrift von Rosenmund und Kuhnemann allerdings auch nur eine relativ kurze Reaktionsdauer von 2 Minuten. Hier dürfte aber entscheidend sein, daß die große Aktivität des freien Broms ungeschwächt in erheblichem Maße zu Nebenreaktionen führen kann. Dagegen ist in der neuen Mikro-Methode das Brom durch Natriumbromid komplex gebunden und hierdurch die Aktivität weitgehend verringert worden. Damit dürften die großen Unterschiede der Werte bei Poly-Benzinen nach beiden Methoden zwanglos erklärt sein.

Die Überlegenheit der neuen Methode über die bisher bei uns gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der ungesättigten Verbindungen dürfte mit den vorliegenden Ergebnissen hinreichend bewiesen sein. Aber weitere Vorteile kommen hinzu: die geringe zur Untersuchung erforderliche Substanzmenge, der sehr geringe Verbrauch an Chemikalien, die schnelle und exakte Durchführung der Analyse und die universelle Anwendbarkeit bei Benzinen und Dieselölen jeglicher Struktur. Allerdings erfordert die genaue Ausführung einer Bestimmung immerhin eine gewisse Geschicklichkeit und Übung, doch läßt sich beides von einem einigermaßen talentierten Analytiker in relativ kurzer Zeit erlernen. Grundsätzliche Schwierigkeiten existieren nicht.

Nachstehend soll noch ein Vergleich der Kosten zwischen der bisher bei uns angewendeten Makro-Methode nach Kaufmann (die bei einem Vergleich mit der Methode nach Rosenmund und Kuhnemann bzw. der Rhodanzahlmethode noch die billigste darstellen dürfte) und der neuen Mikro-Methode gegeben werden, anschließend folgt die Beschreibung der neuen Methode.

Berechnung der Kosten einer Analyse nach der Makro- und Mikro-Methode.

Nach dem Katalog von Merck von Januar 1941 betragen die Kosten pro kg von

Methanol p.A.	3,50 RM
Jodkalium p.A.	13,75 "
Brom p.A.	7,-- "
Natriumbromid D.A.B.6	2,95 "
Tetrachloräthan p.A.	5,-- "
Tetrachlorkohlenstoff p.A.	2,80 "
Chloroform p.A.	5,-- "

Pro Analyse betragen also die Kosten:

	Makro Rpf.	Mikro Rpf.
Methylalkohol	7,0	1,4
Natriumbromid	1,2	0,24
Brom	0,2	0,02
Jodkalium	2,1	0,4
Tetrachloräthan	5 (nur bei Ölen)	-
Chloroform	-	<u>3,7</u>
	15,5	5,76

Die Kosten für Stärkelösung und Natriumthiosulfat sind in vorliegender Aufstellung nicht berücksichtigt worden, da dieselben nur sehr gering sind. Bei der Makro-Methode wird zur Bestimmung von Benzinen kein Tetrachloräthan benötigt, so daß sich die Kosten auf 10,5 Rpf. ermäßigen. Bei der Mikro-Methode entfallen über 50 % der Kosten auf das als Lösungsvermittler eingesetzte Chloroform. Wie aus dem Bericht ersichtlich, kann dieses aber auch in praktisch allen Fällen durch den billigeren Tetrachlorkohlenstoff ersetzt werden, wodurch sich die Kosten von 5,76 Rpf. auf 3,86 Rpf. ermäßigen. Schließlich wäre noch die Möglichkeit zu überprüfen, die angegebene Menge Chloroform (5 ccm) auf 2 ccm herabzusetzen.

Es sei noch bemerkt, daß obige Aufstellung nur die Ersparnis an reinen Materialkosten enthält. Da die neue Methode aber pro Tag annähernd die doppelte Anzahl Analysen durchzuführen gestattet, ergibt sich eine beträchtliche zusätzliche Ersparnis an Zeit und Löhnen.

danj