

Erfahrungen bei der Aromatenbestimmung
und der Jodzahl.

Von Dr. H. Velde, Ruhrbenzin A.-G., Oberhausen-Holten.

Von den zur Diskussion stehenden Prüfverfahren möchte ich einiges über unsere Erfahrungen bei der Aromatenbestimmung und der Jodzahl mitteilen. Es handelt sich hierbei um ein Gebiet, das von außerordentlich vielen Seiten schon bearbeitet worden ist, ohne daß aber eine endgültige Klärung über die absolute Sicherheit der einen oder anderen Methode erzielt werden konnte. Ich möchte mich daher in meinen Ausführungen darauf beschränken, mich mit den Methoden auseinanderzusetzen, die bei uns angewendet bzw. geprüft worden sind.

Die Aromatenbestimmung ist zwar für unsere Primärprodukte ohne Bedeutung, da diese frei von Aromaten sind. Wir haben uns aber bei Untersuchung unserer Spaltbenzine und gewisser anderer Produkte mit der Bestimmung des Aromatengehaltes auseinandergesetzt. Man kann hierbei unterscheiden zwischen einem Kraftstoff, der sich aus vielerlei Einzelkohlenwasserstoffen zusammensetzt und gewissen eng geschnittenen Fraktionen. Hat man ganz eng geschnittene Fraktionen, so lassen sich schon auf Grund physikalischer Daten, z.B. Dichte, Refraktion usw., Aussagen über den Aromatengehalt machen. Bei Kraftstoffen dagegen versagen diese Bestimmungen natürlich und man muß andere Untersuchungsmethoden anwenden, Das Schwe-

felsäureverfahren hat sich hierbei nicht bewährt. Ich bezeichne hier mit Schwefelsäureverfahren die Methode, bei der der Olefingehalt mit 90%iger Schwefelsäure und Olefine + Aromaten mit dem Kattwinkel-Reagenz bestimmt werden sollen. Speziell das Kattwinkel-Reagenz ist wenig geeignet, den wahren Aromaten- und Olefingehalt zu ermitteln, insbesondere, wenn größere Mengen sauerstoffhaltiger Produkte in den zu untersuchenden Fraktionen enthalten sind. Wir sind daher bisher noch intern dazu übergegangen, bei der Untersuchung mit dem Kattwinkel-Reagenz überhaupt nicht mehr von Olefinen oder Aromaten zu sprechen, sondern bezeichnen die gefundene Volumenverminderung als SPL, Schwefelsäure-Phosphorsäure-Lösliches.

Ich möchte aber darauf hinweisen, daß sich das Kattwinkel-Reagenz in besonders gelagerten Fällen bei uns sehr gut bewährt hat, vor allem erhält man gut reproduzierbare Werte bei allen Benzinen, die nur aliphatische Olefine enthalten; man kann hierbei auch recht gute absolute Werte bekommen, muß allerdings das Verhältnis von Säure zu Produkt nicht 3:1 nehmen, sondern 4:1, da sonst bei hoch olefinischen Produkten ausgesprochen zu wenig gefunden wird. Bei eng geschnittenen Fraktionen des genannten Benzins wird auch gute Übereinstimmung mit dem durch die Jodzahl und Molegewicht bestimmten Olefingehalt erreicht. Nach unseren Erfahrungen würde ich vorschlagen, die Bestimmung des Aromatengehaltes neben Olefinen nur in eng geschnittenen Fraktionen vorzunehmen, da man dann auch physikalische Untersuchungsmethoden heranziehen kann.

Bei der Jodzahl liegen die Verhältnisse ähnlich; die Hauptschwierigkeit liegt, wie allgemein bekannt ist, bei der Jodzahlbestimmung darin, daß kein scharfer Haltepunkt auftritt, sondern durch Substitution die Jodanlagerung immer weiter geht. Besonders empfindlich sind hierbei diejenigen Olefine, die verzweigter Natur sind. Ich verweise hier auf die Arbeiten von Grosse-Oetringhaus, Kaufmann, Richter und Koch, die sich neben vielen anderen mit diesen Jodzahlmethoden kritisch auseinandersetzen.

Grundsätzlich muß man feststellen, daß die Auswahl einer Jodzahlmethode nach folgenden Gesichtspunkten zu erfolgen hat:

1. Erforderliche Genauigkeit
2. Die Leichtigkeit der Durchführung
3. Die Beschaffbarkeit der Reagenzien

Bezüglich der erforderlichen Genauigkeit muß man sich stets darüber im klaren sein, welche Art von Olefinen zu erwarten ist. Wenn ich also ein Polymerbenzin beispielsweise untersuchen will, so kann ich keine Jodzahlmethode anwenden, von der ich weiß, daß Substitutionen zu erwarten sind. Habe ich dagegen andererseits z.B. ein Benzin vorliegen, wie das Primärbenzin der Synthese, in dem nur wenig verzweigte Olefine vorkommen, so kann ich schon eine Methode anwenden, die unter anderen Umständen Substitutionen ergäbe.

Zu Punkt 2 kann man sagen, daß man in vielen Fällen darauf angewiesen ist, verhältnismäßig schnell Ergebnisse zu erhalten und infolgedessen keine Methode anwenden kann, die voraussetzt, daß das Jodzahlreagenz mehrere Stunden einwirkt.

Zu Punkt 3 wäre generell zu sagen, daß man speziell heute, während des Krieges, auch an die Beschaffung der Reagenzien denken sollte und möglichst solche Bestimmungen anwenden sollte, bei denen der Verbrauch an Jod und Jodverbindungen nicht allzu groß ist, besonders wenn es sich um Reihenuntersuchungen mit großem Materialverbrauch handelt.

Unter Berücksichtigung der obigen Gesichtspunkte haben wir sehr gute Erfahrungen mit folgenden Methoden gemacht: Bei den Primärprodukten arbeiten wir nach der Methode von Rosenmund und Kuhnhenh, die jetzt auch vom ZB vorgeschrieben worden ist. Sie ergibt für nicht allzu stark verzweigte Benzine einen scharfen Haltepunkt und hat den besonderen Vorzug, daß man nur eine Einwirkungszeit von 2 Minuten braucht. Ihre Durchführung ist ebenfalls sehr einfach, da man zur Anlagerung eine Lösung von Brom in Pyridin-Sulfat benutzt und mit arseniger Säure zurücktitriert. Jod wird bei der Bestimmung überhaupt nicht gebraucht.

Für Benzin mit stärker verzweigten Olefinen haben wir uns bisher überhaupt noch nicht auf eine endgültige Methode festgelegt, da die sämtlichen bisher bekannten Jodzahlmetho- den gewisse Mängel aufweisen. Recht gute Erfahrungen haben wir mit der Kaufmann'schen Methode gemacht. Die Jodrhodan- zahl und die Jodzahl nach Wijs sind nur in beschränktem Um- fange anwendbar, da häufig bei der normalerweise vorgeschrie- benen Einwirkungszeit noch keine vollständige Addition einge- treten ist. Auch die Hanus-Jodzahl hat sich hier nicht be- sonders gut bewährt, einerseits ebenfalls wegen der Neigung zu Substitutionen, andererseits auch weil das Hanus Reagenz außerordentlich empfindlich ist gegen äußere Einflüsse, z.B. Spuren von Wasser, eine Eigenschaft, die es allerdings mit Jodrhodan teilt.

Eines unserer Laboratorien ist daher zur Zeit damit be- schäftigt, noch eine weitere Jodzahlmethode auszuarbeiten, die auch für stärker verzweigte Benzine anwendbar ist.

Auch bei Schmieröl haben wir bisher nach Rosenmund u. Kuhnemann bzw. nach Kaufmann gearbeitet, sind uns aber noch nicht restlos im klaren, ob die dabei erhaltenen Werte ganz exakt sind.

Meine bisherigen Ausführungen betreffen allerdings nur Benzine mit mittleren und hohen Jodzahlen. Handelt es sich um die Bestimmung von Olefinen in Flugkraftstoffen, d.h. also von Produkten mit Jodzahlen in der Größenordnung von 5, so kann man meines Erachtens die Auswahl der Methode nach ande- ren als den bisher genannten Gesichtspunkten treffen. Da die Genauigkeit in den meisten Fällen nicht größer als etwa $\frac{1}{2}$ Jodzahleinheit zu sein braucht, spielt die Substitution nicht mehr die entscheidende Rolle wie vorher, und man kann sich nach der leichten Durchführbarkeit der Methode richten. Ich schlage nach dem bisherigen Stande unserer Untersuchungen daher vor, auch in diesem Falle die bereits vom ZB für die Untersuchungen vorgeschriebene Methode von Rosenmund und Kuhnemann anzuwenden, die den Vorzug hat, sehr leicht durch- führbar zu sein, bei einer Einwirkungsdauer von nur wenigen Minuten. Zur endgültigen Klärung wäre vielleicht noch ein Versuch durchzuführen, in dem wenige Kraftstoffe an einigen Untersuchungsstellen zu prüfen wären.