Über die Aromaten- und Olefinbestimmung in Benzenen
gemäß den Bauvorschriften 1940.

Von Dr. W. Hirschberger, I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen/Rh.,
Hochdruckversuche.

In den Bauvorschriften 1940 ist als offizielle Methode zur Bestimmung der Aromaten die Arbeitsweise nach Kattwinkel vorgeschrieben. Hiernach wird nach der Volumenabnahme des eingesetzten Benzins nach Ausschüttelung mit Kattwinkelsäure (conc. H_2SO_4 mit Phosphorpentoxyd) die Summe der Aromaten + ungesättigten KW bestimmt. Die Aromaten allein werden als Differenz der Ungesättigten gegen diese Summe errechnet, nachdem die Ungesättigten durch Ausschüttelung mit 90%iger Schwefelsäure ermittelt wurden.

Es hat sich nun an Hand einer großen Anzahl Untersuchungen gezeigt, daß die nach der vorgeschriebenen Arbeitsweise erhaltenen Olefinwerte weit über den überhaupt möglichen bzw. aus anderen Methoden (z. B. Jodzahl) ermittelten Werten liegen und zudem noch stark streuen.

Beispiel 1) Sechs verschiedene Prüfstellen fanden in einem Ringversuch bei der gleichen Probe 3,5; 5,0; 11,8; 3,4; 19,3; 16% Olefine.

Beispiel 2) In olefinfreien (ausraffinierten) Modellmischungen wurden nach dieser Methode folgende Werte für Olefine erhalten:

Mischung	80% Aromaten + 20% Normalbenzin	14,5 Vol.-% Olefine
	50% " + 50% "	8,9 " "
	20% " + 80% "	4 " "

d. h. fast 20% dieser Aromaten wurden als scheinbare Ungesättigte ermittelt. Diese Beispiele dürften genügend die vollständige Unzulänglichkeit dieser Arbeitsweise für Olefinbestimmung gezeigt haben. Weiterhin ergibt sich hieraus, daß durch derartig falsche Werte auch die Bestimmung der Aromaten als Differenz beeinträchtigt wird. Es kann deshalb für die Beurteilung der Kattwinkelmethode nur die Summe Aromaten + Olefine herangezogen werden.

Es ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen daß in der Beschreibung der Arbeitsweise in den Bauvorschriften mehrere Faktoren, deren großer Einfluß bekannt ist, nicht genügend im einzelnen festgelegt sind. So sind z.B. über Temperaturhaltung während der Bestimmung, über Art und Intensität der Schüttelung keine bzw. nur sehr allgemeine Angaben gemacht. Ferner kann der Satz: "Beträgt die Volumenabnahme mehr als 10 vom Hundert, so ist die Säure abzulassen, neue Säure aufzufüllen und anschließend nochmals zu schütteln" verschieden ausgelegt werden, je nachdem ob man unter der Volumenabnahme die Kontraktion oder den Übergang der Aromaten in die Säure versteht. Weiterhin ist eine Schwäche der Methode, daß bei der kleinen Menge des angewendeten Benzins kleine Ablesefehler und das Anhaften von Tropfen an Gefäßwänden schon erhebliche Fehler bedingen.

Es ist unter diesen Umständen nicht zu erwarten, daß die bei verschiedenen Untersuchungsstellen ausgeführten Analysen befriedigende Übereinstimmung aufweisen. Tatsächlich wurden auch bei 6 verschiedenen Untersuchungsstellen mit 3 Benzin-Proben folgende Werte für die Summe Aromaten+Olefine erhalten:

		max.Differenz
Probe 1:	17; 12,5; 21,6; 15,5; 18; 13;	9
" 2:	61; 60; 65,6; 66; 65; 61;	6
" 3:	39; 37; 44; 43; 43; 36;	8

Die Abweichungen sind bei niederen Aromatenkonzentrationen größer als bei hohen.

Es erscheint durchaus denkbar, daß durch eine bis ins Einzelne gehende Arbeitsvorschrift eine wesentlich bessere Übereinstimmung der Resultate erzielt werden kann.

Es ist jedoch auch dann noch fraglich, ob und wie weit die so erhaltenen und reproduzierbaren Werte dem tatsächlichen Aromatengehalt entsprechen.

Nach den bisher vorliegenden Unterlagen kann man sagen, daß die Kattwinkel-Methode zu hohe Werte ergibt.

Es wurden 3 Gemische von olefinfreien Aromaten und

Normalbenzin untersucht und dabei gefunden:

Bei 80% Aromaten eingesetzt	81% gefunden
" 50% " "	52,2 % "
" 20% " "	23,3 % "

In anderen Proben mit bekannten Aromatengehalten und anderen Restbenzinen waren die Differenzen noch größer:

Bei 35% Aromaten + Ungesättigte	47% gefunden
" 45% " + "	50% "
" 64% " + "	67% "

Ein weiterer Hinweis dafür, daß die Kattwinkel-Methode keine exakte Trennungsmethode sein kann, ist daraus zu folgern, daß bei mehrmaligem Ausschütteln immer wieder neue Anteile des Benzins in die Schwefelsäure überführt werden.

So wurden z.B. aus einem Benzin beim erstmaligen Behandeln mit Kattwinkel-Säure 51% herausgelöst, beim zweiten Mal weitere 5%, beim dritten Mal noch 3%.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

- 1) Die in den Bauvorschriften gegebene Fassung der Kattwinkel-Methode genügt nicht den Ansprüchen, die man an eine technische Analysen-Methode stellen muß.
- 2) Es bleibt zu prüfen, ob durch eine genaue Festlegung des Arbeitsganges übereinstimmende und reproduzierbare Resultate erzielt werden können.
- 3) Es bleibt dann noch zu prüfen, ob die Abweichung vom theoretischen Wert innerhalb tragbarer Grenzen liegt.