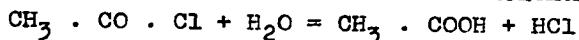
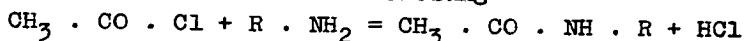


Bestimmung von Wasser in Mineralölen.1. Allgemeines.

Acetylchlorid wird durch Wasser nach der Gleichung



unter Bildung von zwei Äquivalenten Säure hydrolytisch gespalten. Andererseits setzt sich Acetylchlorid mit Aminen unter Bildung der entsprechenden Acetylderivate und von 1 Mol. Salzsäure nach der Gleichung



um.

Diese Reaktionen gestatten die maßanalytische Bestimmung von Wasser in Mineralölen. Setzt man nämlich zu einem wasserhaltigen Mineralöl Acetylchlorid in einem geeigneten Lösungsmittel und beseitigt anschließend den Überschuß an Acetylchlorid durch Zusatz z.B. von Anilin, so kann man die gebildete Säure mit Kalilauge titrieren, wobei 1 Mol  $\text{H}_2\text{O} = 1$  Äquivalent Säure ist. In einem entsprechend angelegten Blindversuch erfährt man die ohne den Einfluß des Wassers gebildete Säuremenge.

2. Reagentien.

Toluol puriss., über Natriumdraht getrocknet; Chloroform puriss., über Phosphorpentoxyd destilliert; Acetylchlorid, Pyridin sowie Anilin: jeweils reinste Reagentien von Merck.

$\frac{n}{10}$  -Lösung von Acetylchlorid in Toluol-Chloroform (1:1).

~~Da es nicht möglich ist, sich eine genaue  $\frac{n}{10}$  -Lösung von Acetylchlorid, wovon 7,848 g im Liter erforderlich wären, herzustellen und da sich die genaue Einstellung durch den Blindversuch auch erübrigt, wendet man etwa 7 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid ( $s = 1,105$ ) für 1 Liter an.~~

$\frac{n}{5}$  alkoholische Kalilauge. Man stellt sich auch hier eine Lösung her, deren Gehalt nur angenähert richtig ist. (theor. = 11,2208 g KOH im Liter), und stellt die Lösung mit Phenolphthalein als Indikator gegen chem. reine Bernsteinsäure oder Oxalsäure ein.

3. Ausführung.

Man wiegt je nach dem Wassergehalt des Öles eine bestimmte Menge Öl (z.B. durch Differenzwägung mit Hilfe eines Wägelgläschens) in eine gut schließende Schliffflasche von

- 2 -

250 cm<sup>3</sup> Inhalt ein und setzt aus einer Bürette 5 cm<sup>3</sup> Pyridin (als Katalysator) zu. Durch vorsichtiges Umschwenken werden Öl und Pyridin gut durchgemischt. Dann läßt man aus einer Bürette eine genau gemessene Menge der Acetylchloridlösung zufließen, die sich ebenfalls ganz nach dem Wassergehalt des Öles richtet und unter Umständen vorher durch einen Handversuch ermittelt werden muß.

Man schüttet nun vorsichtig ohne den Schliff zu benetzen, bis zur homogenen Lösung um und läßt noch eine halbe Stunde unter öfterem Umschwenken stehen. Nach dieser Zeit setzt man aus einer Bürette 5 cm<sup>3</sup> Anilin hinzu und schüttelt um, worauf man nach weiteren 10 Minuten die entstandene Säure mit  $\frac{n}{5}$ -alkoholischer Kalilauge und Phenolphthalein als Indikator titriert.

#### Blindversuch.

Er wird mit denselben Mengen und genau in derselben Weise wie der eigentliche Versuch - nur ohne Ölzusatz - durchgeführt.

#### Säurezahl.

Hat das zu untersuchende Öl eine Säurezahl, d.h., verbraucht es bereits selbst Alkalilauge, so ist die Säurezahl in einem besonderen Versuch getrennt zu bestimmen und eine der Menge des angewandten Öles entsprechende Menge an  $\frac{n}{5}$ -alkohol. Kalilauge abzuziehen. Die Säurezahl ist bei synthetischen Ölen meist sehr klein und kann daher häufig vernachlässigt werden.

#### 4. Besondere Hinweise.

Da Acetylchlorid - auch in der verdünnten Lösung eines indifferierten Lösungsmittels - durch Spuren von Wasser leicht hydrolytisch gespalten wird, ist die  $\frac{n}{10}$ -Lösung von Acetylchlorid vor der Berührung mit der Atmosphäre möglichst zu schützen. Verwendet man z.B. Büretten, die durch Druckluft aus einer Vorratsflasche gefüllt werden, so ist die Luft erst durch Magnesiumperchlorat zu trocknen. Zweckmäßig verwendet man Überlaufbüretten mit automatische Nullpunkteinstellung. Bei Anwendung kleiner Mengen Acetylchloridlösung hat sich auch der Gebrauch automatischer Derona-Büretten sehr empfohlen.

- 3 -

5. Berechnung.

f = Faktor der  $\frac{n}{5}$ -alkohol. KOH  
 a =  $\text{cm}^3 \frac{n}{5}$  KOH beim Hauptversuch  
 b =  $\text{cm}^3 \frac{n}{5}$  KOH beim Blindversuch.

$$1 \text{ l } \frac{n}{5} \text{ KOH} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{5} = \frac{180156}{5} \approx 3,6031 \text{ g.}$$

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ KOH} = 0,0036031 \text{ g H}_2\text{O} \cdot (\log = 0,55668-3)$$

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{(a-b) \cdot f \cdot 0,0036031 \cdot 100}{\text{Einwage in g}} \%$$

6. Beispiel.

f = 0,8718 (Faktor der  $\frac{n}{5}$  KOH), d.h., 1000  $\text{cm}^3$  der alkoholischen Kalilauge verbrauchen z.B. 871,80  $\text{cm}^3 \frac{n}{5}$  Oxalsäurelösung.

~~$$a = 22,80 \text{ cm}^3 \quad b = 20,10 \text{ cm}^3 \text{ alkohol. KOH.}$$~~

Einwage: 8,57 g Öl (auf 5 - 10 mg genau gewogen)

~~$$\text{H}_2\text{O} = \frac{(22,80 - 20,10) \cdot 0,8718 \cdot 0,0036031 \cdot 100}{8,57} =$$~~

~~$$\text{H}_2\text{O} = 0,099 \%$$~~

Anmerkung.

Beispiel für ein Öl mit der Säurezahl (= Neutralisationszahl) 0,38. Über deren Bestimmung vgl. "Bestimmung der Neutralisationszahl und der Verseifungszahl in Ölen."

Säurezahl 0,38 heißt: 1 g Öl = 0,38 mg KOH =  $0,0678 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ KOH}$   
 =  $0,0339 \text{ cm}^3 \frac{n}{5} \text{ KOH}$ .

Angewandt: e g Öl (Einwage)

Verbraucht: a  $\text{cm}^3$  alkohol. KOH für Hauptversuch  
 b " " " " Blindversuch  
 f Faktor der  $\frac{n}{5}$  KOH

~~$$\text{H}_2\text{O} = \frac{[(a-b) \cdot f - e \cdot 0,0339] \cdot 0,0036031 \cdot 100}{e} \%$$~~

~~$$e = 5,28 \text{ g Öl}$$~~

~~$$a = 25,80 \text{ cm}^3 \text{ KOH für Hauptversuch}$$~~

~~$$b = 22,35 \text{ cm}^3 \text{ KOH " Blindversuch}$$~~

~~$$f = 0,8718$$~~

~~$$\text{H}_2\text{O} = \frac{(25,80 - 22,35) \cdot 0,8718 - 5,28 \cdot 0,0339}{5,28} \cdot 0,0036031 \cdot 100$$~~

~~$$= \frac{2,829 \cdot 0,36031}{5,28} = 0,1931 \%$$~~

~~$$\text{H}_2\text{O} = 0,19 \%$$~~

7. Genauigkeit.

Die Genauigkeit der Methode beträgt 1 Einheit  
der 2. Dezimale.

redigiert:

gez.: Dr. Rottig.

gez.: Dr. Tramm

gez. Dr. Henke-Stark