

Betrifft: Analytische Versuche über die Anwendbarkeit der Jod-rhodanzahlmethode nach Kaufmann zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die schon von Kaufmann und Grosse (Ötringhaus und von anderen Autoren gefundene Unzulänglichkeit der Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels freien Rhodans veranlaßte diese Autoren, ein neues Reagenz zur Bestimmung dieser Substanzen in die analytische Chemie einzuführen. Sie verwandten ein Gemisch aus äquivalenten Teilen Jod und Rhodan, kurz Jodrhodan genannt, und fanden, daß mit einer Lösung in Benzol bei einer größeren Anzahl von Benzin- und Schmierölen innerhalb gewisser Fehlergrenzen einigermaßen konstante Endwerte gefunden wurden. Bemerkenswert an diesem Reagenz ist besonders, daß keinerlei Neigung zu Substitutionsreaktionen besteht, eine Möglichkeit, die bei bromometrischen Methoden niemals mit 100%iger Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist. Diese Vorzüge der obigen Methode veranlaßten uns, den Ergebnissen von Kaufmann und Grosse-Ötringhaus im einzelnen nachzugehen und insbesondere zu prüfen, ob eine generelle Anwendbarkeit dieser Methode speziell für unsere Primär- und Sekundärprodukte in Frage kommen würde. Vor einiger Zeit haben Koch^{*)} und Hilberath in Mülheim diese Methode ebenfalls einer Prüfung unterzogen und gefunden, daß mit den verschiedenartigsten Benzin- und Synthesen gute Werte und Haltepunkte erhalten wurden.

Sämtliche bisherigen Vorschriften gehen noch von einer Einwage aus, die größenordnungsmäßig zwischen 200 und 500 mg liegt und 20 ccm des Reagenzes benötigt, dessen Normalität zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ liegt. Vor allem aus Gründen der Materialersparnis begannen wir unsere Versuche mit einer im allgemeinen um eine Zehnerpotenz verringerten Einwage und dementsprechend auch kleineren Mengen der einzusetzenden Jodrhodanlösung. Die näheren Angaben sind in den einzelnen Tabellen enthalten. Die bisher gebräuchliche Einwirkungs-dauer der Jodrhodanlösung auf die zu untersuchende Substanz von 24 Std., die von anderer Seite im allgemeinen als ausreichend gefunden worden war, wurde

^{*)} Koch und Hilberath Brennstoffchemie Bd. 21 S. 185 ff (1940)

an einigen Substanzen einer Nachprüfung unterzogen (siehe Tabelle 1).

Die Ergebnisse zeigen, daß bei Substanzen mit hoher Jodzahl durchaus nicht immer 24 Std. zur Absättigung sämtlicher vorhandener Doppelbindungen ausreichend sind. Beispielsweise werden 100 und mehr Stunden benötigt; allerdings ist in fast allen Fällen schließlich doch ein endgültiger Haltepunkt erreicht worden, der sich auch im weiteren Verlauf dann nicht mehr geändert hat.

In Tabelle 2 sind Versuche enthalten, die ein anderes Lösungsmittel für Jodrhodan verwenden. Es sollte hiermit bezweckt werden, die Addition von Jodrhodan zu beschleunigen und die Gesamteinwirkungsdauer weitgehend zu verkürzen. Wie die Ergebnisse zeigen, ist dies auch im weiten Umfange als gelungen anzusehen. Allerdings stellte sich bei eingehenden Untersuchungen heraus, daß die Stabilität der Jodrhodanlösung in Eisessig und Tetrachloräthan nicht so groß ist wie in Benzol und der Titer stärker als dort abfällt (Tab.3). Außerdem waren noch im Gegensatz zu den benzolischen Jodrhodanlösungen in Eisessig und Tetrachloräthan vielfach Abscheidungen von Polymerisaten und polymerem Rhodan - Gelbfärbung - zu bemerken. Schließlich spricht vorläufig noch gegen die Verwendung dieser Lösungsmittel, daß nicht in allen Fällen der Haltepunkt der Halogenaddition eindeutig festzustellen war. In einigen Fällen lief die Jodzahl über den theoretischen Wert weiter. Doch würde sich dieser Fehler bei weiteren Untersuchungen wahrscheinlich noch beheben lassen.

Versuche, durch Einwirkung des Reagenzes bei Tageslicht eine Verkürzung der Reaktionsdauer von 24 Std. und darüber zu erreichen, gaben kein eindeutiges Bild, teilweise wurde tatsächlich die Addition beschleunigt, teilweise trat aber auch zusätzliche Polymerisation auf, wie ja im allgemeinen die Polymerisation von Rhodan durch Licht begünstigt wird (Tab.4).

In Tabelle 4a ist noch kurz angegeben, wie sehr die Reaktionsdauer bei gleicher Jodrhodankonzentration von der Einwaage abhängt.

Schließlich gelang es doch noch, durch Erhöhung der Konzentration der Jodrhodanlösung in Benzol (Urlösung IV) und

Verringerung der Einwäge die restlose Erfassung der Olefine innerhalb 24 Std. sicherzustellen. Tab.5 zeigt die Ergebnisse bei einer Anzahl der verschiedenartigsten Benzine. In allen Fällen ist praktisch innerhalb 24 Std. der Endwert der Halogenaddition erreicht, der sich auch im weiteren Verlauf (bis zu 3 Tagen und mehr) nicht mehr ändert. Schwierigkeiten scheinen Produkte zu bereiten, in denen größere Mengen von Alkoholen enthalten sind. Es ist bekannt, daß Alkohole ähnlich polymerisierende Wirkung auf Jodrhodan ausüben wie Wasser, so daß in diesem Falle der Haltepunkt nicht eindeutig definiert ist. Als Vergleichsmethoden wurden die Mikro- und Makro-Jodzählmethode nach Kaufmann herangezogen, ferner in einigen Fällen ^{die} Hydrierjodzählmethode. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte ist im allgemeinen recht befriedigend.

In Tabelle 6 sind zum Schluß noch die Resultate angegeben, die bei der Untersuchung von Syntheseölen erhalten wurden. Hier gelang es nun in keinem Falle, zu einem eindeutig definierten Haltepunkt zu kommen. Es ist innerhalb von ca. 150 Stunden ein langsamer, aber stetiger Anstieg der Jodrhodanzahl zu beobachten. Zu bemerken wäre noch die mit verlängerter Versuchsdauer zunehmende Ausscheidung von Polymerisaten oder polymerem Rhoden. Die Vergleichsjodzahlen (bromometrisch makro) ergeben viel höhere Werte. Die Öle konnten zur Hydrierjodzahlbestimmung bisher noch nicht eingesetzt werden. Die Anwendbarkeit der Jodrhodanmethode bei Ölen muß daher zunächst noch als nicht restlos gesichert angesehen werden. Doch dürfte es schon jetzt feststehen, daß die mittels der Jodrhodanzahl gefundenen Werte dem tatsächlich gefundenen Olefingehalt sehr viel näher liegen dürften, als die nach der Makro-Jodzahl gefundenen Werte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der Jodrhodanzahlmethode nach Kaufmann eine Möglichkeit geschaffen worden ist, die gestattet, ohne Gefahr einer Substitution eine quantitative Erfassung der Doppelbindungen sicherzustellen. Die Abweichungen bei Ölen sind als nicht so schwerwiegend anzusehen, da die gefundenen makrobromometrischen Jodzahlen mit äußerster Wahrscheinlichkeit zu hoch sind infolge Substitution. Die 24 Std.-Werte der Versuchsreihe (Tab. VI) dürften den wahren Verhältnissen weitgehend nahe kommen.

Anlaß zu Bedenken gegenüber einer allgemeinen Anwendbarkeit gibt die Tatsache, daß Jodrhodan ein äußerst empfindliches Reagens darstellt, dessen Haltbarkeit schon durch die geringsten Spuren von Wasser weitgehend verringert wird. Es dürfen auch sämtliche Analysenproben keinerlei Spuren von Wasser enthalten, da hierdurch die Polymerisation des Jodrhodans stark begünstigt wird und demgemäß zu hohe Jodzählwerte gefunden werden. Nun weisen fast alle unsere Produkte einen geringen Wassergehalt auf. Eine Trocknung der zu untersuchenden Benzinproben ist lästig und nicht immer durchzuführen, auch würden alkoholhaltige Produkte, z.B. Eisenkontaktbenzin, stets Schwierigkeiten bereiten. (Kaufmann und Grosse-Ötringhaus lösen die Benzinproben sogar in Äther, trocknen mit Chlorcalcium und destillieren das Lösungsmittel später wieder ab). Als Nachteil der Jodrhodanzahlmethode kann ferner gelten, daß die Wirkungskdauer von 24 Std. für betriebliche Zwecke häufig als schwerwiegender Mangel empfunden wird. Nicht zuletzt ist auch die Herstellung des Bleirhodanids, das als Ausgangsstoff zur Ansetzung einer Jodrhodanlösung unbedingt erforderlich ist, zeitraubend und schwierig.

Nachfolgend soll kurz die Zusammensetzung der Urlosungen I. - IV angegeben werden mit anschließender Beschreibung der Methode, wie sie zur Zeit als für unsere Zwecke geeignet angesehen wird.

Urlosung I:

900 ccm Benzol, 50 ccm Essigsäureanhydrid, 50 ccm Eisessig werden in eine Flasche (750 ccm) gegeben, 4 Tage stehen lassen. Dann gibt man hinzu: 7,5 g Bleirhodanid (muß mindestens 8 Tage im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd, im Dunkeln stehend, getrocknet worden sein), 0,75 ccm Brom. Man schüttelt bis zur Entfärbung im Dunkeln oder bei diffusen Tageslicht. Danach fügt man 3,2 g Jod hinzu, schüttelt bis zur Auflösung, filtriert durch ein doppeltes, $\frac{1}{2}$ Std. bei 100°C getrocknetes Faltenfilter. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt.

Urlosung II:

350 ccm Eisessig, 150 ccm Essigsäureanhydrid, 7,5 g Bleirhodanid, 3,2 g Jod, 0,75 ccm Brom. Die Herstellung der Lösung ist genau die gleiche wie die der Urlosung I.

Urlösung III:

200 ccm Tetrachloräthan, 100 ccm Eisessig, 100 ccm Essigsäureanhydrid, 6 g Bleirhodanid, 0,6 ccm Brom, 2,6 g Jod. Herstellung siehe Urlösung I.

Urlösung IV:

450 ccm Benzol p.A., 50 ccm Essigsäureanhydrid p.a. 50 ccm Eisessig p.A. werden in einer Schliff flasche zusammengegeben. Nach mehrtägigem Stehen werden 7,5 g Bleirhodanid, das mindestens 8 T.ge in einem braunen, evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet worden ist, und 0,75 ccm Brom p.A. hinzugefügt. Man schüttelt bis zur Entfärbung im Dunkeln oder bei diffusm Tageslicht. Danach werden 3,2 g Jod p.A. hinzugegeben. Man schüttelt bis zur Auflösung, filtriert durch ein doppeltes, eine Stunde bei 100°C getrocknetes Faltenfilter. Die Lösung wird ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt.

Tabelle 1.

Deurag-Benzin Fraktion 131 - 151°C (0,1743 g) gelöst in 25 ccm
 Urlösung I, für jede Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro
 Versuch 34,82 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|---|
| 20 | 45,8 | Der Schwefelgehalt des Benzins betrug ca. 0,8 %. |
| 68 | 51,9 | |
| 92 | 54,9 | |
| 140 | 55 | |

Deurag-Benzin Fraktion 175 - 200°C (0,2494 g) gelöst in 50 ccm
 Urlösung I, für jede Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro
 Versuch 24,94 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|--|
| 21 | 42,4 | Schwefelgehalt des Ben- zins nur angehähert be- kannt (ca. 0,3 %). |
| 29 | 43,4 | |
| 45 | 45,8 | |
| 50 | 45,8 | |
| 141 | 49,3 | |
| 165 | 49,9 | |
| 189 | 50,1 | |

Hepten Nr. 1 (0,1053 g) gelöst in 50 ccm Urlösung I, für jede
 Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro Versuch 10,53 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|--------------------------|
| 21 | 186 | Mikro-Jodzahl 218,5 |
| 29 | 194 | (2 Min. Reaktionsdauer). |
| 45 | 208 | Makro-Jodzahl 220 |
| 50 | 212 | (2 Std. Reaktionsdauer). |
| 141 | 217 | |
| 165 | 219 | |
| 189 | 219 | |
| 213 | 221 | |

Hepten Nr. 2 (0,103 g) gelöst in 50 ccm Urlösung I, für jede Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro Versuch 10,3 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|--|
| 3,5 | 114 | Hepten Nr.2 war durch Destillation aus Hepten Nr.1 gewonnen worden. (Englerdestillation Fraktion 93-94 ⁰). Hepten Nr.1 war im Gegensatz zu Hepten Nr.2 stark <u>peroxydhaltig</u> . Hepten Nr.2: Makro-JZ. 227 Hydrier " 228 |
| 95 | 221 | |
| 98 | 223 | |
| 119 | 225 | |
| 143 | 226 | |
| 167 | 227 | |
| 190 | 228 | |
| 215 | 227 | |

Poly-Benzin (0,0468 ccm = 35,35 mg) gelöst in 25 ccm Urlösung IV. Für jede Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro Versuch 7,07 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|--|
| 22 | 211 | Mikro-Jodzahl 224, Makro-Jodzahl 276. |
| 70 | 217 | |
| 94 | 221 | |
| 118 | 232 | |

Vorbehandeltes Eisenkontakt-Kreislaufbenzin (0,1041 g) gelöst in 25 ccm Urlösung I, für jede Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro Versuch 0,0208 g.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|--|
| 24 | 157 | Makro-Jodzahl 162 Mikro-Jodzahl 162 |
| 48 | 160 | |
| 96 | 164 | |
| 120 | 168 | |

002097

Tabelle 2.

Hepten Nr. 2 (0,1093 g) gelöst in 50 ccm Ullösung II. Für jede Titration 5 ccm pipettiert. Einwaage pro Versuch 10,9 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|----------------------------------|
| 19 | 221 | Die kleinen Schwan- ungen von |
| 25 | 225 | der 45.Std.ab dürften auf Tem- |
| 42 | 228 | peratur in Konstanz zurückzufüh- |
| 65 | 231 | ren sein, da die Versuche bei |
| 90 | 233 | sehr warmem Wetter durchgeführt |
| 139 | 230 | wurden. |
| 164 | 228 | Makro-Jodzahl = 227 |
| 188 | 231 | Hydrier- " = 228 |

Hepten Nr. 2 (0,110 g) gelöst in 50 ccm Ullösung III. Für jede Titration pipettiert 5 ccm. Einwaage pro Versuch 11 mg.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl | Bemerkungen |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| 19 | 227 | Das Weiterlaufen der Jodzahl |
| 25 | 230 | von der 91.Std. ab konnte nicht |
| 41 | 228 | völlig geklärt werden. Mögli- |
| 65 | 227 | cherweise ist bei der Titration |
| 91 | 229 | der 91. Std. eine Spur Wasser |
| 140 | 235 | in die Reaktionslösung gelangt. |
| 166 | 245 | Makro- u.Hydrierjodzahl wie oben, |
| 190 | 242 | |

001098

Tabelle 3.

Titerkonstanz von Jodrhodan in verschiedenen Lösungsmitteln;
ausgedrückt in $\text{cm}^{\frac{F}{50}}$ Thiosulfatlösung für je 5 ccm der ent-
sprechenden Urlösung.

| Prüfung des Titers Nach Stunden | Urlösung I (Benzol) | Urlösung II (Eisessig) | Urlösung III (Tetrachloräthan) |
|------------------------------------|------------------------|--|-----------------------------------|
| 18 | 24,7 | - | 28,5 |
| 23 | - | - | 28,3 |
| 40 | - | 22,35 | 28,13 |
| 62 | - | 22,02 | 28,0 |
| 86 | - | 21,52 | 27,55 |
| 113 | - | 21,25 | - |
| 134 | - | - | 26,78 |
| 161 | - | 20,15 | 26,40 |
| 184 | 24,52 | 19,70 | 26,05 |
| 208 | 24,46 | 18,72 | 25,78 |
| 233 | 24,48 | 18,05 | - |
| 255 | 24,45 | - | 25,70 |
| 281 | 24,46 | 16,70 | - |
| 303 | 24,42 | - | 25,15 |
| 329 | 24,46 | 15,6 | - |
| 353 | 23,92 | - | - |
| 399 | 23,72 | - | - |
| 441 | 23,65 | - | - |
| 6 Wochen | - | 9,85 | 18,35 |
| 7 " | 21,95 | starke Abschei- dung v. polymere- rem Rhoden | 15,6 |
| 8 " | 20,40 | - | - |
| 9 " | - | - | 13,75 |
| 10 " | 19,70 | - | - |
| Lösung immer noch klar | | erhebliche Ab- scheidung von polymer em Rho- dan. | |

001099

Tabelle 4.

Additionsgeschwindigkeit von Jodrhodan beim Stehen am Tageslicht und im Dunkeln.

Eisenkontaktbenzin (Mikro-Jodzahl 136) Einwaage 0,1068 g in 25 ccm Urlösung I. Für jede Bestimmung 5 ccm pipettiert entsprechend einer Einwaage von 0,0213 g.

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl beim Stehen am Tageslicht | Gefundene Jodzahl beim Stehen im Dunkeln |
|---------------------------|---|--|
| 24 | 138,2 | 114,4 |
| 48 | 138,8 | 128,5 |
| 96 | 143,0 | 133,8 |
| 120 | 145,1 | 139,3 |

Poly-Benzin Einwaage 37,8 mg in 25 ccm Urlösung I. Für jede Bestimmung 5 ccm pipettiert entsprechend 7,56 mg. (Mikro-Jodzahl 229).

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl beim Stehen am Tageslicht | Gefundene Jodzahl beim Stehen im Dunkeln |
|---------------------------|---|--|
| 22 | 206 | 187 |
| 70 | 260 | 192 |
| 94 | - | 208 |
| 118 | 271 | 215 |

Poly-Benzin Rohprodukt Einwaage 37,8 mg in 25 ccm Urlösung I. Für jede Bestimmung 5 ccm pipettiert entsprechend 7,56 mg. (Mikro-Jodzahl 224).

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl beim Stehen am Tageslicht | Gefundene Jodzahl beim Stehen im Dunkeln |
|---------------------------|---|--|
| 22 | 219 | 210 |
| 70 | 251 | 217 |
| 94 | - | 221 |
| 118 | 260 | 232 |

Tabelle 4a.

Abhängigkeit der Reaktionsdauer von der Einwaage bei gleicher
Jodrhodankonzentration.

Daurag-Benzin Fraktion 71° - 101°C.

| Reaktionsdauer in Std. | Einwaage pro Bestimmg. | Einwaage pro Bestg. |
|---------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| | 0,0341 g. Gefundene Jodzahl. | 0,00682 g. Gefundene Jodzahl. |
| 24 | 108 | 117 |
| 48 | 111 | 117 |
| 72 | 113 | 117 |
| 96 | 117 | 118 |

Ac Versuch 12 Spezialbenzin Gesamtfraktion.

| Reaktionsdauer in Std. | Einwaage pro Bestimmg. | Einwaage pro Bestg. |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| | 0,0121 g Gefundene Jodzahl. | 0,00518 g Gefundene Jodzahl. |
| 20 | 49 | 89 |
| 39 | 51 | 92 |
| 87 | 58 | 92 |
| 111 | 70 | 93 |

Mikroiodzahl 91; Makroiodzahl 92.

001101

Tabelle 5.

Urlösung IV.

| Untersuchtes Benzin | Reaktionsdauer in Std. | | | | | Ein- waage pro Bestg. mg | Mikro- J.Z. |
|--|------------------------|------|------|------|-----|--------------------------------------|----------------|
| | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 | | |
| | danach gefund. Jodzahl | | | | | | |
| Katalyt. Spaltbenzin | 22 | 22 | 22 | 22,1 | - | 2,56 | 21 |
| Spezialbenzin I | 70,3 | 70,0 | 71,4 | 71 | - | 1,28 | 70 |
| Katalyt. Spaltbenzin II | 37,2 | - | 38,5 | 39 | 37 | 3,01 | 36 |
| " " III | 35 | - | 36 | 38 | 36 | 2,93 | 34 |
| Crackbenzin 50-71°C | 237 | 239 | 243 | 245 | - | 1,37 | 243 |
| " 150-175°C | 138 | 139 | 139 | 140 | - | 3,02 | 139 |
| Spezialbenzin II über 45°C | 36,2 | 39 | 39 | 40 | - | 9,86 | 36 |
| " " III } Gesamtkondensat | 86 | 87 | 86 | 86 | - | 3,19 | 86 |
| Aromatisierungsprodukt M 643 | 22 | 24 | 25 | - | 24 | 5,01 | 22 |
| Eisenkontakt-Kreislauf- benz. Rohprod. (Alkoholhalt.) | 138 | 139 | - | 143 | 145 | 2,02 | 136 |
| Eisenkontaktbenzin vorbehandelt | 165 | 165 | 165 | - | 166 | 2,99 | 165 |

Tabelle 6.

Untersuchung von Mineral-Syntheseöl-Gemischen.

(Ungefähr 120 mg Öl genau gewogen wurden jeweils in 5 ccm Benzol gelöst, dazu wurden 25 ccm Urlösung IV gegeben. Für jede Bestimmung 5 ccm pipettiert).

| Reaktionsdauer in Std. | Gefundene Jodzahl von | | | Bemerkungen |
|----------------------------|-----------------------|-------|--------|--|
| | Öl I | Öl II | Öl III | |
| 22 | 25 | 20 | 21 | Ausscheidung von Rhodaniden oder po- lymerem Rhoden. |
| 70 | 28 | 20 | 24 | |
| 94 | 22 | 25 | 29 | |
| 116 | 35 | 29 | 32 | |
| 142 | 37 | 32 | 34 | |
| Makro-J.Z. nach Stunden | 56 | 48 | 43 | |