

Bestimmung der Jodzahl mittels Jodrhodan.

Allgemeines und Theoretisches:

Vergleiche Analysenmethoden des Hauptlaboratoriums Nr. 51:
Die Bestimmung der Jodzahl von Benzin und Ölen.

Reagenzien:

Benzol p.A., Tetrachloräthan p.A. (nur für Urtlösung III),
Eisessig p.A., Essigsäureanhydrid p.A., Bleirhodanid (Dar-
stellung siehe Nachtrag), Jod p.A., Brom p.A. Eine 10%ige
wässrige Kaliumjodidlösung, eine einprozentige Stärkelösung,
 $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung.

Apparatives:

100 ccm Pulverflaschen mit Schliff, geeichte 5ccm- und 1 ccm-
Pipetten, Spezialpipetten (siehe Bericht über die "brommetri-
sche Mikrojodzahl) Vol. ca. 0,05 ccm, eine Spezialbürette (Skizze).

Ausführung.

Man pipettiert aus der zu untersuchenden Benzinprobe, die mög-
lichst eine Temperatur von 20°C haben soll, mittels der Spe-
zialpipette ca. 0,05 ccm ab und löst in 5 ccm Chloroform, die
sich in einer 100 ccm Schliffflasche befinden. Bei der Be-
stimmung von Ölen werden ca. 50 mg (genau gewogen) in einem
Mikro-Bechergläschen ebenfalls in 5 ccm Chloroform gelöst.
Nun pipettiert man mittels der 1 ccm-Pipette 0,5 ccm heraus
und löst in 5 ccm $\frac{n}{10}$ Jodrhodanlösung, die sich gleichfalls in
einer 100 ccm Schliffflasche befinden. Es ist darauf zu ach-
ten, daß die Jodrhodanlösung nur in tadelloso schließende
Schliffflaschen hineinpipettiert wird. Man läßt 24 Std. im
Dunkeln stehen, gibt nach dieser Zeit 3 ccm Jodkaliumlösung
in einem Guß hinzu und schüttelt das Ganze sofort kräftig
durch, um eine restlose Umsetzung des nicht verbrauchten Jod-
rhodans mit dem überschüssigen Jodkalium sicherzustellen und

001102 B
~~000~~

eine Polymerisation des Jodrhodans infolge der Anwesenheit von Wasser auszuschließen.) Nun wird mit $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung titriert bis noch eine schwache Gelbfärbung sichtbar ist, danach fügt man einen kleinen Guß der Stärkelösung hinzu und titriert anschließend auf farblos. Ein Blindversuch ist in gleicher Weise durchzuführen.

Zur Bestimmung der Einwaage ist bei Benzinen und Dieselölen sinngemäß das Volumen der 50 mm³ Spezialpipette mit der Dichte der zu untersuchenden Substanz zu multiplizieren. Da diese Menge in 5 ccm Chloroform gelöst worden ist, zur Analyse aber nur 0,5 ccm pipettiert worden sind, ist als Einwaage natürlich der zehnte Teil einzusetzen. Da aber durch die kleine Menge der zu untersuchenden Benzinprobe das Gesamtvolumen Benzin + Chloroform nicht mehr genau 5 ccm sondern ca. 5,05 ccm beträgt, entsteht ein Fehler von ca. 1 %, d.h., die Jodzahl wird um 1 % des Gesamtwertes zu tief gefunden. Diese 1 % sind also dem gefundenen Jodzahlwert in allen Fällen hinzuzuzählen.

Die Berechnung der Jodzahl geschieht nach folgender

Formel

$$(a - b) \cdot \frac{1,002,54}{E} \cdot f \cdot 100$$

a = titrierte ccm $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung beim Blindversuch,

b = dto. beim Hauptversuch,

f = Faktor der Thiosulfatlösung,

E = Einwaage

Auf Durchrechnung eines Zahlenbeispielles kann hier verzichtet werden, da analoge Methoden und ihre Ausrechnung zur Genüge bekannt sein dürften.

Vor dem Öffnen der Schliffflasche ist der Rand zwischen den beiden Schliffen vorsichtig mit destilliertem Wasser zu benetzen, um kleine Mengen der Reaktionslösung, die evtl. beim Schüteln zwischen den Schliffen emporgekrochen sein kann, beim Öffnen des Schliffes in die Flasche zurückzuspülen.

von Restlösungen - d.h. nach der Reaktion mit einem Olefin -, daß auch hier das Verhältnis Brom : Rhodan immer noch 1 : 1 war; andernfalls wäre Rhodan im Überschuß gefunden worden. - Ausscheidungen von polymerem Rhodan oder von Rhodaniden finden nicht statt, überhaupt scheint eine Bromrhodanlösung erheblich stabiler und unempfindlicher zu sein als eine entsprechende Jodlösung.

Als Nachteil mußte leider festgestellt werden, daß bei Bromrhodanlösungen in fast allen Fällen ein Weiterlaufen der Jodzahl stattfindet, so daß man kaum von einem eindeutigen Haltepunkt sprechen kann. Zwar scheint nach ca. 2 - 3 Std. ein gewisser Haltepunkt vorhanden zu sein, auch spricht dafür, daß die Werte nach dieser Zeit denjenigen der Mikro- und Hydrierjodzahl weitgehend entsprechen. Aber bei weiterer Einwirkung des Bromrhodanreagenzes steigt auch die Jodzahl langsam aber stetig weiter an. Nun ist Analoges bei fast allen Jodzahlmethoden zu beobachten, würde also nicht unbedingt ein Kriterium für die Unbrauchbarkeit dieser Methode darstellen.

Da jedoch eine Lösung von Brom im Methanol (siehe nächster Bericht) zur Bestimmung von ungesättigten Verbindungen gegenüber Bromrhodan erhebliche Vorteile aufweist, wurde von weiteren Untersuchungen analytischer Art mit Bromrhodan abgesehen. Es ist allerdings möglich, daß diesem Reagenz noch einmal eine gewisse präparative Bedeutung zukommen wird.

Urlösung V:

(Siehe auch Urlösung I - IV im Bericht über Jodrhodan.)

450 ccm Benzol p.A., 25 ccm Eisessig p.A., 25 ccm Essigsäureanhydrid p.A. (diese 3 Substanzen müssen mindestens 8 Tage zusammen in einer verschlossenen Schliffflasche im Dunkeln gestanden haben), 7,5 g Bleirhodanid und 0,75 ccm Brom p.A. werden bis zur Entfärbung geschüttelt. Danach werden 0,65 ccm Brom hinzugefügt. Man filtriert sofort durch ein bei 100°C getrocknetes Faltenfilter. Die Lösung ist gleichfalls im Dunkeln aufzubewahren.

Die Durchführung der Analyse geschieht auf die gleiche Weise wie schon beim Jodrhodan beschrieben.

Tabelle 1.

Hepten Nr. 3. 0,1065 g eingewogen und in 50ccm Urlösung V gelöst. Für jeden Versuch 5 ccm pipettiert entsprechend einer Einwaage von 0,0106 g.

Reaktionsdauer in Std.	Gefundene Jodzahl	Bemerkungen
1	219,5	Das Hepten war durch Feinfraktionierung aus AK-Benzin gewonnen worden und siedete zwischen 92,5 und 93°. Die Hy-drierjodzahl betrug 227.
1,5	223,5	
2	232	
2,5	234	
3,5	232,5	
4,5	232,5	
5,5	232,7	
16	234	
53	245	

Deurag-Benzin niedrig siedend. 0,1487 g eingewogen und in 50 ccm Urlösung V gelöst. Für jeden Versuch 5 ccm pipettiert entsprechend einer Einwaage von 0,0146 g.

Reaktionsdauer in Std.	Gefundene Jodzahl	Bemerkungen
1	111,3	Schwefelgehalt des Produktes nur angehähert bekannt (ca. 0,3 %).
1,5	113,7	
2	115,5	
2,5	118	
3,5	118,9	
4,5	120	
5,5	121,3	
16,5	140,5	
53	148,5	

Ac-Versuch 12 Gesamtkondensat Spezialprodukt 0,1554 g eingewogen und in 50 ccm Urlösung V gelöst. Für jeden Versuch 5 ccm pipettiert entsprechend einer Einwaage von 0,0154 g.

Reaktionsdauer in Std.	Gefundene Jodzahl	Bemerkungen
1	91,5	
1,5	91,5	
2	97,5	
3	99	
4	103	
5	101	
6	101,5	
24	108	

Deurag-Benzin hochsiedend 0,1498 g eingewogen und in 50 ccm Urlösung V gelöst. Für jeden Versuch 5 ccm pipettiert entsprechend einer Einwaage von 0,0148 g.

Reaktionsdauer in Std.	Gefundene Jodzahl	Bemerkungen
1	64,1	Das Benzin besaß einen Schwefelgehalt von ca. 0,6 %.
1,5	69,5	
2	76,9	
3,5	83,7	
4,5	86,2	
5,5	97	
24	110,5	

Hepten Nr. 4. 0,1064 g eingewogen und in 50 ccm Urlösung V gelöst. Für jeden Versuch 5 ccm pipettiert entsprechend einer Einwaage von 0,0105 g.

Reaktionsdauer in Std.	Gefundene Jodzehl	Bemerkungen
2,5	227	Englerdestillat 92,5 - 92,8
4,5	230,5	von Hepten Nr. 3.
7	233	
24	243	
47	243	
73	253	
122	252	
148	253	
172	250	

Anlage zum Bericht über die Anwendbarkeit von Jodrhodan bzw. Bromrhodan zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen vom 16. September 1941.

Zur Herstellung der Jodrhodan- bzw. Bromrhodanlösungen fand im allgemeinen ein Bleirhodanid des Handels (z.B. von Kahlbaum) Verwendung. Es stellte sich aber heraus, daß dieses Produkt nicht immer gleichmäßige Qualität aufweist, was sich besonders nachteilig bemerkbar macht, wenn auf Lösungen großer Haltbarkeit Wert gelegt wird. Da zudem das Bleirhodanid in letzter Zeit nur schwer zu beschaffen war, wurde es nach untenstehender Vorschrift zuletzt selbst hergestellt. Die Angaben sind einer Veröffentlichung von Kaufmann und Grosse-Ötringhaus entnommen, die sich in der Zeitschrift Öl und Kohle, Jahrgang 14, (1938) auf Seite 200 befindet.

In einem 1,5 l - Becherglas wird 1 l destill. Wasser zum kräftigen Sieden gebracht. Man löst darin 320 g Bleiacetat p.A., kühlt auf Zimmertemperatur ab und filtriert. Aus einem Tropftrichter läßt man nun in die klare Lösung unter ständigem Rühren eine frisch bereitete kalte Lösung von 150 g Ammonrhodanid p.A. in 500 ccm destill. Wasser in dünnem Strahl zufließen, bis etwa 200 ccm der Lösung verbraucht sind; der Rest wird tropfenweise hinzugegeben. Nach Beendigung läßt man noch etwa $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ Std. stehen, saugt scharf ab, wäscht mit destill. Wasser (schwach essigsauer) mehrere Male nach. Starke Lichtwirkungen sind zu vermeiden. Das so gewonnene schneeweiße Rhodanid wird sofort in einem braunen Exsikkator über Phosphor-pentoxyd aufbewahrt und ist bei wiederholtem Wechsel des Phosphor-pentoxyds nach ungefähr 8 - 14-tägiger Trocknung gebrauchsfertig.

END OF

REEL NO. 14

Bag N° 3446

C.I.O.S. Target N°

30/5.01

Ruhrchemie AG

~~Sterkrade-Kolten~~

Index of Documents

Bag No. 3446
C.I.C.S. Target No. 30/5.01
Ruhrgenie A.G.
Sterkrade - Holten

3446-30/5.01

1. Lub. Oil Synthesis - Research Reports
2. Water gas recirculation - product analysis
3. Investigation of black wax
4. Wax from medium pressure synthesis
5. Research programmes for M.P. synthesis
6. M.P. synthesis - miscellaneous
7. Wax from Fe catalyst synthesis
8. Recirculation over Co catalyst - miscellaneous
9. Fe catalyst synthesis - miscellaneous
10. Fe catalyst - research collaboration with Luigi
11. Fe catalyst synthesis - miscellaneous
12. Test comparison of two ovens
13. Wax from Fe catalyst synthesis
14. Lub. oils - motor tests
15. Octane and Cetane NO. tests on products
16. Refining product of olefine - synthesis (a minute)
17. Olefine Synthesis (Water gas)
18. New Ruhrbenzin Project for Water gas Synthesis (1941)
19. Product distribution and octane nos. - Wanne Lichel
20. Nitration of Toluene
21. Dehydrogenation of Hydrocarbons
22. Aromatization - Patent claims
23. Aromatization - Reports
24. Miscellaneous Analytical Methods
25. Catalyst Preparation
26. Decay of the Catalyst at various depths in the bed
27. Dependence of Yield on Length of Catalyst bed
28. Decay of Yield with Time
29. Kieselguhr Analyses and Catalyst Activity
30. A Ni - Mn - Al_2O_3 Catalyst
31. Analyses of Catalyst
32. Reaction at Reduced Pressures
33. Synthesis gas from a Fischer - Hillebrand Generator
34. Liquid Phase Synthesis
35. Cobalt Catalyst Synthesis 1935
36. Starting up the Synthesis
37. Corrosion of Plant Material by the Reaction Water
38. Works Conference, 1941
39. Works Conference, 1943
40. Conferences of Works Managers 1937 - 1944
41. Hungarian Plant for Acetylene from Methane
42. Toluene and Aircraft Fuel Synthesis. Hungary
43. A Plant for the preparation of C_3 and C_4 Fuels from Hungarian Crude Oil Benzin
44. Miscellaneous Flow Sheets
45. Monthly Data from the Works of All the Licensees
46. Effect of the Cobalt and Kieselguhr Content of the Catalyst
47. A Project for the further treatment of Ruhrchemie and Heesch Benzin's Primary Product so as to give the best yield of Aircraft Lubricating Oil
48. Details of the Normal Pressure Ovens of all the Licensees
49. Polymer Petrol
50. Large Scale Preparation of Lubricating Oil stabilized by an Inhibitor
51. Flow Sheets for the Proposed Japanese Lubricating Oil Plant
52. Lubricating Oils. General
53. Investigation of a Cracked Product

54. Drawings of the Oxo Plant
55. Oxo Synthesis
56. Kieselguhr
57. Synthesis Catalysts
58. Cracking with the addition of low boiling hydrocarbons
59. An Aromatization Catalyst
60. Miscellaneous Additions to Patents
61. Addition of Acetylene to Synthesis Gas
62. Dubos Cracking Plant
63. Treatment of Cracked Benzin with SPO_4
64. Methods of Hydrocarbon Analysis

54. Drawings of the Oxo Plant
55. Oxo Synthesis
56. Kieselguhr
57. Synthesis Catalysts
58. Cracking with the addition of low boiling hydrocarbons
59. An Aromatization Catalyst
60. Miscellaneous Additions to Patents
61. Addition of Acetylene to Synthesis Gas
62. Dubus Cracking Plant
63. Treatment of Cracked Benzoin with SPO_4
64. Methods of Hydrocarbon Analysis