

Hauptlaboratorium.

16. September 1941.

Betrifft: Anwendbarkeit von Bromrhodan zur Bestimmung von Olefinen in Kohlenwasserstoffgemischen.

Nach Abschluß der Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Jodrhodanreagenzes zur Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde eine Anzahl von Versuchen durchgeführt, die ebenfalls eine quantitative Erfassung der Olefine beabsichtigten. Hierzu wurde eine in der analytischen Chemie noch nicht bekannte Verbindung verwendet: das Bromrhodan. Die von Fluor bis Jod fallende Aktivität der Halogene führte zu der Überlegung, daß ein Ersatz des Jods im Jodrhodan durch Brom evtl. eine erhebliche Verringerung der Reaktionsdauer im Gefolge haben würde, abgesehen von dem Vorteil, das teure und schwer zu beschaffende Jod durch das billige Brom ersetzen zu können. Vorversuche hatten zudem ergeben, daß eine benzolische Bromrhodanlösung (Urlösung v. weiter unten beschrieben) eine praktisch unbegrenzte Haltbarkeit aufwies. So betrug z.B. der Titer einer Lösung, ausgedrückt in $\text{ccm } \frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung nach 2 Tagen 26,9 und nach 9 Wochen 26,1. Die Voraussetzungen waren also in jeder Hinsicht günstig. Tabelle 1 enthält die gefundenen Ergebnisse.

Bemerkenswert ist zunächst, daß es tatsächlich gelungen ist, die Einwirkungsdauer auf ca. 2 Stunden zu senken, gegenüber 24 Std. bei der Jodrhodanlösung. Trotzdem die Einwaage zum Teil bedeutend höher ist als bei den Versuchen mit Jodrhodan, ist die Solljodzahl in allen Fällen innerhalb von 2 Std. erreicht worden, obwohl die untersuchten Benzine nach Herkunft und Herstellung stark voneinander abweichende Zusammensetzung besaßen. Die Verkürzung der Reaktionsdauer ist nicht etwa darauf zurückzuführen, daß zunächst nur Brom reagiert. Schon äußerlich unterscheidet sich eine Bromrhodanlösung von einer äquivalenten Bromlösung durch den viel helleren gelben Farbton gegenüber dem mehr bräunlichen einer Bromlösung. Deutet schon dieses ziemlich sicher auf das Vorliegen einer Verbindung vom Typus Br.SCN hin, so bewiesen Analysen

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 Fein- fraktionierung 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	