

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 3. März 1941
Verw.Eg/Ko/RH.

Herrn Dr. Tra m m
Herrn Dr. V e i d e
Herrn Dr. F e i s t
Herrn H e g e r

000670

Betrifft: CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl.

Wegen der Bedeutung der Olefinsahlen in den Primär-
produkten ist eine einheitliche Methode zur Prüfung der Ole-
fine für sämtliche Laboratorien unbedingt erforderlich. Bei-
liegend erhalten Sie eine Bestimmungsmethode, wie sie von Dr.
Büchner im Forschungslabor ausgearbeitet worden ist.

Ich bitte Sie, zu dieser Methode Stellung zu nehmen,
da ich beabsichtige, diese Bestimmungsmethoden für diese Unter-
suchungen für sämtliche Laboratorien verbindlich zu machen.

gez. Hagemann.

Anlage

Oberhausen-Holtten, den 21. 2. 1941
Abtg. Fl. BU/GI.

Herrn Dir. Dr. H a s e m a n n .

Betr.: CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl.

A. CO-Zahl-Bestimmung.

Erforderliche Lösungen:

- 1.) Hydroxylamin-Reagens: 40g Hydroxylamin-Chlorhydrat werden mit 80 ccm Wasser gelöst, mit 800 ccm 95%igen Alkohol - auch Holzgeist - oder petroläthervergälltem - gemischt und unter Rühren mit 600 ccm 0.5 n alkoholischer Natronlauge versetzt und filtriert.
- 2.) Methylorange-Lösung 0.1 g auf 1 l Wasser.
- 3.) 0.5 n Salzsäure.

Ausführung:

2 - 10 g der Probe werden im 300 ccm Schlifferlennmeyer-Kolben mit 75 ccm Hydroxylamin-Reagens eine Stunde auf dem Dampfbad am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Erkalten - bei festen Produkten in der Wärme - gegen Methylorange mit Salzsäure 0.5 n titriert. Gleichzeitig werden 75 ccm des Hydroxylamin-Reagens als Blindversuch ohne Substanzzugabe ebenso behandelt.

Sind für a g Probe im Hauptversuch b ccm 0.5 n Salzsäure und im Blindversuch c ccm 0.5 n Salzsäure verbraucht worden, so beträgt die Carbonylzahl = $\frac{c - b}{a} \cdot 14$

Maßeinheit: CO-Z = mg CO/1 000 mg Einwaage (Kaufmann).

Nach I.G. Vorschlag = mg KOH/1 000 mg Einwaage
d.h. $\frac{c - b}{a}$ ist mit 28 zu Multiplizieren.

B. Rhodanzahl.

Erläuterung. Die von 100 g Fett verbrauchte Menge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Menge Jod, ist die "rhodanometrische Jodzahl" kurz "Rhodanzahl" genannt.

Zweck. Nachweis und Bestimmung ungesättigter Verbindungen.

Maßeinheit. g Jod/100 g Fett.

Abkürzung. RhZ.

Herstellung der Rhodanlösung.

Als Lösungsmittel dient Eisessig, der bei in Eisessig allein schwer löslichen Substanzen mit 30% über Phosphorpentoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff versetzt wird. Infolge der großen Empfindlichkeit des Rhodans gegen Feuchtigkeit und Verunreinigungen der Lösungsmittel (Gefahr der Hydrolyse oder Polymerisation des Rhodans) müssen die Reagentien von größter Reinheit sein. Zur völligen Entwässerung kann Essigsäureanhydrid oder Phosphor-pentoxyd angewendet werden.

Eisessig (99 - 100%) wird mit 10% frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt. Eine Destillation der Mischung wie bei Benutzung von Phosphorpentoxyd ist unnötig. Zur besseren Löslichkeit für schwer lösliche Fette wird der Eisessig mit 30% Tetrachlor-kohlenstoff versetzt. Die Lösung wird in 200 ccm-Flaschen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen gefüllt. Man schüttet in je 200 ccm 6 g Bleirhodanid (Handwaage) und läßt aus einer Bürette 0.6 ccm Brom in jede Flasche fließen, schüttelt bis zur Entfärbung und filtriert wie im Folgenden:

Eisessig (99 - 100%) wird unter Zusatz von 10% Phosphorpentoxyd destilliert und durch Fraktion mit Siedepunkt 118 - 120° aufgefangen. Um 500 ccm Rhodanlösung zu gewinnen, versetzt man 200 ccm des destillierten Eisessigs in einer gut schließenden Schliff-Flasche mit 15 g Bleirhodanid (Handwaage), das mindestens 8 Tage lang im braunen Exsikkator (bei Lichtabschluß) über Phosphor-pentoxyd gestanden hat. Dazu werden etwa 4 g (= 1.3 ccm) Brom ("sur Analyse"), in 250 ccm des wasserfreien Eisessigs gelöst, allgählich gegeben. Bei gutem Schütteln entfärbt sich die Lösung. Man läßt absetzen und filtriert durch einen bei 100° getrockneten Trichter mit Doppelfilter. Die erhaltene Rhodanlösung soll wasserhell sein.

Verfahren.

Titerstellung. Zweckmäßig wird die Rhodanlösung aus einer Bürette, die möglichst in 1/20 ccm geteilt ist, entnommen. Man läßt

20 ccm Rhodanlösung in einen sorgfältig getrockneten Jodsäulkolben fließen, dazu aus einem weiten Meßzylinder in schnellem Guß etwa 20 ccm wäßrige 10prozentige Kaliumjodidlösung, schwenkt gut um, verdünnt mit etwa gleicher Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung.

Rhodanierung. Man wägt in einen Miniaturbecherglas bei Substanzen mit hoher Jodsäul etwa 0.1 - 0.12 g ab, bei Substanzen mittlerer Jodsäul 0.2 - 0.3 g, bei Substanzen kleinster Jodsäul 0.5 - 1 g. Die Bechergläschen werden in die Jodsäulkolben gebracht, in die man aus einer Bürette je 20 ccm Rhodanlösung fließen läßt. Bei Substanzen mit hoher Jodsäul sind 40 ccm Rhodanlösung erforderlich. Die Lösungen, die nach und nach gelbe Rhodanierungsprodukte abscheiden, bleiben 24 Stunden im dunkeln stehen. Dann gießt man unter tüchtigem Schütteln in einem Schuß 10prozentige Kaliumjodidlösung dazu, deren Menge ungefähr gleich der angewendeten Rhodanlösung sein soll, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Natriumthiosulfatlösung zurück.

Berechnung. Unter Zugrundlegung des Titors der Rhodanlösung stellt man die Anzahl der verbrauchten ccm Lösung fest und errechnet die Rhodanzahl, indem man diesen Verbrauch auf Jod bezieht.

Gegeben: c = Einwaage
a = verbrauchte n/10-Thiosulfatlösung (für die Blindprobe)
b = verbrauchte n/10-Thiosulfatlösung (für den Hauptversuch)

Berechnet: Rhz. = $\frac{1.259}{c} \cdot (a-b)$

gez.: Dr. Bückner