

000682

11. September 1941.

leger

Betrifft: Analytische Versuche über die Anwendbarkeit der Jodrhodanzahlmethode 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 Benzinen und Schmierölen innerhalb gewisser Fehlergrenzen einigermaßen konstante Endwerte gefunden würden. 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<sup>†</sup>) und Hilberath in Mülheim diese Methode ebenfalls einer Prüfung unterzogen und gefunden, daß mit den verschiedenartigsten Benzinen und Synthesölen gute Werte und Haltepunkte erhalten wurden.

Sämtliche bisherigen Vorschriften gehen noch von einer Einwaage 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 Einwaage und dementsprechend auch kleineren Mengen der einzusetzenden Jodrhodanlösung. Die näheren Angaben sind in den einzelnen Tabellen enthalten. Die bisher gebräuchliche Einwirkungsdauer der Jodrhodanlösung auf die zu untersuchende Substanz von 24 Std., die von anderer Seite im allgemeinen als ausreichend gefunden worden war, wurde

<sup>†</sup>) Koch und Hilberath Brennstoffchemie Bd. 21 S.185 ff (1940)

000683

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 Einwage 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 <sup>die</sup> 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 Hydrierjodzählbestimmung 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-Jodzähl gefundenen Werte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß in der Jodrhodanzählmethode 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.

000685

Anlaß zu Bedenken gegenüber einer allgemeinen Anwendbarkeit gibt die Tatsache, daß Jodrhodan ein äußerst empfindliches Reagenz 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. Nur weisen fast alle unsere Produkte einen geringen Wassergehalt auf. Eine Trocknung der zu untersuchenden Benzolproben ist lästig und nicht immer durchzuführen, auch würden alkoholhaltige Produkte, z.B. Eisenkontaktbenzol, stets Schwierigkeiten bereiten. (Kaufmann und Grosse-Östringhaus lösen die Benzolproben sogar in Äther, trocknen mit Chlorcalcium und destillieren das Lösungsmittel später wieder ab). Als Nachteil der Jodrhodanzahlmethode kann ferner gelten, daß die Einwirkungsdauer 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 Urlösungen I - IV angegeben werden mit anschließender Beschreibung der Methode, wie sie zur Zeit als für unsere Zwecke geeignet angesehen wird.

#### Urlösung I:

900 ccm Benzol, 50 ccm Essigsäureanhydrid, 50 ccm Eisessig werden in eine Flasche (500 ccm) gegeben, 4 Tage stehen lassen. Dann gibt man hinzu: 7,5 g Bleirhodanid (muß mindestens 8 Tage im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxid, im Dunkeln stehend, getrocknet worden sein), 0,75 ccm Brom. Man schüttelt bis zur Entfärbung im Dunkeln oder bei diffusem Tageslicht. Danach fügt man 3,2 g Jod hinzu, schüttelt bis zur Auflösung, filtriert durch ein doppeltes,  $\frac{1}{2}$  Std. bei  $100^{\circ}\text{C}$  getrocknetes Faltenfilter. Die Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt.

#### Urlösung 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 Urlösung I.

Urlösung III:

200 ccm Tetrachloräthan, 100 ccm Eisessig, 100 ccm Essigsäureanhydrid, 6 g Bleirhodanid, 0,5 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 Schliffflasche zusammengegeben. Nach mehrtägigem Stehen werden 7,5 g Bleirhodanid, das mindestens 8 Tage 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 diffus~~em~~ Tageslicht. Danach werden 3,2 g Jod p.A. hinzugegeben. ~~Man~~ ~~schüttelt~~ schüttelt bis zur Auflösung, filtriert durch ein doppeltes, eine Stunde bei 100°C getrocknetes Faltenfilter. Die Lösung wird ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt.

000687

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 Benzines 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 Jodzähl	Bemerkungen
21	42,4	Schwefelgehalt des Ben- zines 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 Jodzähl	Bemerkungen
21	186	Mikro-Jodzahl 218,5 (2 Min. Reaktionsdauer). Makro-Jodzahl 220 (2 Std. Reaktionsdauer).
29	194	
45	208	
50	212	
141	217	
165	219	
189	219	
213	221	

000688

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°). 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
70	217	Makro-Jodzahl 276
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
48	160	Mikro-Jodzahl 162
96	164	
120	168	

000689

Tabelle 2.

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

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

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

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



Tabelle 3.

Titerkonstanz von Jodrhodan in verschiedenen Lösungsmitteln; ausgedrückt in ccm  $\frac{F}{50}$  Thiosulfatlösung für je 5 ccm der entsprechenden 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 Abscheidung v. polymerem Rhodan	15,6
8 "	20,40		-
9 "	-		-
10 "	19,70		13,75
	Lösung immer noch klar		erhebliche Abscheidung von polymerem Rhodan.

000091

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. 0,0341 g. Gefundene Jodzahl.	Einwaage pro Bestg. 0,00682 g. Gefundene Jodzahl.
24	108	
48	111	117
72	113	117
96	117	117
		118

Ac Versuch 12 Spezialbenzin Gesamtfraktion.

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

Mikrojodzahl 91; Makrojodzahl 92.

000693

Tabelle 5.

Umlösung IV.

Untersuchtes Benzin	Reaktionsdauer in Std.					Ein- waage pro Bestg. mg	Mikro- J.Z.
	24	48	72	96	120		
Katalyt. Spaltbenzin	22	22	22	22,1	-	2,50	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°	237	239	243	245	-	1,37	243
" 150-175°	138	139	139	140	-	3,02	139
Spezialbenzin II über 45°	36,2	39	39	40	-	9,86	36
" " III)	86	87	86	86	-	3,19	86
Gesamtkondensat							
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 Umlösung 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	30	25	29	
118	35	29	32	
142	37	32	34	
Makro-J.Z. nach 2 Stunden	56	48	43	

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 Urlösung III),  
Eisessig p.A., Essigsäureanhydrid p.A., Bleirhodaniä (Dar-  
stellung siehe Nachtrag), Jod p.A., Brom p.A. Eine 10%ige  
wässrige Kaliumjodidlösung, eine einprozentige Stärkelösung,  
<sup>n</sup>  
50 Natriumthiosulfatlösung.

Apparatives:

100 ccm Pulverflaschen mit Schliff, geeichte 5ccm- und 1 ccm-  
Pipetten, Spezialpipetten (siehe Bericht über die "brom metri-  
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 <sup>n</sup><sub>70</sub> Jodrhodanlösung, die sich gleichfalls in  
einer 100-ccm Schliffflasche befinden. Es ist darauf zu ach-  
ten, daß die Jodrhodanlösung nur in tadellos 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

000695

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 mm<sup>3</sup> 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

$$\frac{(a - b) \cdot \overset{000254}{f} \cdot 100}{E}$$

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.