

42/1/1

A 29
3448 - 30/5.01 - 22

000759

N a c h t r a g

zu dem Bericht über eine neue Mikro-Jodzahl-
Methode.

Zur Ergänzung und Verbesserung der vor einiger Zeit ausführlich beschriebenen neuen Mikro-Jodzahl-Methode wurde eine Anzahl von Untersuchungen durchgeführt, über deren Ergebnisse nachstehend berichtet werden soll.

I. Versuchstechnisches und Apparatives:

Zur Prüfung der Frage, ob mit $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfat-Lösung und der Titration mittels der im Hauptbericht erwähnten Bürette eine ausreichende Genauigkeit bezüglich der Durchführung der Titration gewährleistet sei, wurde eine Anzahl von Substanzen untersucht, die ausnahmslos hohe Jodzahl^{en} aufwiesen, so daß sich also eventuelle Abweichungen hier am deutlichsten hätten bemerkbar machen müssen. Die Einwaage wurde durch Pipettieren mittels der Mikropipette vorgenommen, aus der in Chloroform gelösten Substanz wurden in allen Fällen 0,5 ccm herauspipettiert und in 5 ccm $\frac{n}{10}$ methylalkoholischer Bromlösung gelöst. Die Bestimmung der Jodzahl geschah einmal durch Titration mit der normalen Spezialbürette, zur Kontrolle wurden 2 eigens für diesen Zweck angefertigten Büretten eingesetzt, von denen die eine eine Titriergenauigkeit von 0,003 ccm besaß. Titriert wurde mit $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Wie ersichtlich, sind die Abweichungen nach beiden Titrierweisen voneinander so gering, daß die Anwendung der im Hauptbericht angegebenen Spezialbürette mit $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung unbedenklich ist. Ob man als Ableseskala eine 5 - oder 10 ccm Bürette wählt, ist eine Frage der exakten Einstellung der Natriumthiosulfatlösung. Im ersten Falle sind zwischen Blind- und Hauptversuch nur 5 ccm ablesbar, dies bedeutet, daß man unbedingt darauf zu achten

Martin

Kagemann

Alberts

Feips

Rollen

Hilde

Jüchmes

Gottschall

Lohr

Herrn-Horn

Kolling

Spiske

Borg

Linn

Gübier

Joh,

Rg.

hat, bei der Titration des Blindversuches möglichst auf dem unteren Teil der Bürette abzulesen bzw. den Endpunkt der Titration möglichst nahe an 5 ccm heranzubringen. Läßt man diese Notwendigkeit außer Acht, so kann der Fall eintreten - da die Methode ja eine Differenzmethode ist - daß bei der Durchführung eines Hauptversuches, der ein Produkt mit hoher Jodzähl enthält, die Titration bis zum Umschlag bereits beendet ist, ohne daß die Thiosulfatlösung schon den kalibrierten Teil der Bürette erreicht hat, so daß eine Ablesung in diesem Falle nicht durchzuführen ist. Sind dagegen 10 ccm kalibriert und ablesbar, so ist derartiges nicht im gleichen Maße zu befürchten, da die Differenz zwischen Blind- und Hauptversuch bei hohen Jodzahlen ca. 2 - 3 ccm $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung beträgt.

Die Frage einer 5 ccm - bzw. 10 ccm Skala ist daher mehr eine "individuelle Angelegenheit" - wenn man davon absieht, daß infolge der Unterteilung in $\frac{1}{100}$ ccm bei der 5 ccm Bürette gegen $\frac{1}{50}$ ccm bei der 10 ccm Bürette im ersten Falle die Ablesegenauigkeit etwas größer ist. Grundsätzlich sind beide Einteilungen mit etwa dergleichen Genauigkeit anwendbar. Wir gebrauchen z.Zt. eine 10 ccm Bürette und finden hiermit Werte, die mit denen der Hydrierjodzahl recht gut übereinstimmen. Zweckmäßig ist es, Büretten mit Schellbach-Streifen anzuwenden.

Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, auf die Kapillare über der Kugel - siehe Skizze - im Abstand von ca. 5 ccm vom oberen Kugelrand gemessen, noch eine zweite Kugel mit ca. 5 - 6 ccm Volumen aufzusetzen. Diese Kugel dient als Auffang- bzw. Sicherheitskugel und verhindert das lästige Überlaufen der Thiosulfatlösung, falls einmal der Überdruck in der Vorratsflasche beim Heraufpumpen der Lösung in die Bürette nicht schnell genug abgelassen werden kann.

Die Feststellung des Volumens der Mikropipette durch Auswiegen mit Quecksilber hat sich als sehr zeitraubend, schwierig und lästig herausgestellt, vor allem weil die Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr leicht zur Bildung ganzer Tröpfchen führt und die Abnahme geringerer Mengen, wie es zum Erreichen der Marken häufig notwendig ist, nur

000761

selten einwandfrei gelingt. Daher wurde ein Verfahren entwickelt, das schnell und in eleganter Weise unter Zuhilfenahme der Jodzahl, die exakte Bestimmung des Volumens der Mikro-Pipette ermöglicht. Sinngemäß läßt sich dies natürlich auch für größere und kleinere Volumina durchführen.

Ausgangspunkt zu der im folgenden beschriebenen Methode war die Überlegung, daß sich die Jodzahlen von reinen, niedrig molekularen, gradkettigen Olefinen, z.B. C₇, C₆ oder auch C₅ sehr exakt bestimmen lassen. Unverzweigte Olefine sind aus dem Grunde hierzu besonders vorteilhaft, da bei ihnen Nebenreaktionen, wie beispielsweise Substitution, mit Sicherheit ausgeschlossen sind. Die theoretischen Werte für reine Olefine betragen

C ₇	J.Z. = 259,6
C ₆	" = 295,8
C ₅	" = 353.

Vergleichsversuche ergaben, daß sich auch diese extrem hohen Zahlen mit einer Genauigkeit von ± einer Einheit, d.h. 0,3 - 0,4 % ermitteln lassen.

Testsubstanzen zur Bestimmung des Volumens sind am besten solche Olefine oder Olefinfraktionen, die aus AK-Benzin durch Destillation und anschließende Feinfraktionierung isoliert werden können. Man stellt zweckmäßig je 1 l möglichst reines Produkt her, diese Menge ist für eine größere Anzahl von Bestimmungen ausreichend. Die bromometrisch gefundene Jodzahl wird zur Sicherheit mittels der Hydrierjodzahl überprüft und kontrolliert. Peinlich exaktes Arbeiten gerade bei der bromometrischen Volumenbestimmung ist selbstverständlich und Vorbedingung zum Gelingen.

Die Durchrechnung eines Beispielles soll die neue Methode veranschaulichen. Die mathematische Voraussetzung ist, daß mittels beider Mikropipetten, nämlich der mit dem bekanntesten Volumen und der mit dem unbekanntesten Volumen gleiche Jodzahlwerte erhalten werden.

Volumen der bekannten Mikropipette 0,0468 cm³
0,0468 cm³ Einwaage + 5 cm³ ChCl₃ (Lösungsmittel)
ergeben 5,0468 cm³ Gesamtvolumen.

Davon 0,5 cm³ für die Titration pipettiert

$$\frac{0,5}{5,0468} = 9,91 \%$$

0,0468 cm³ = 0,03324 g (angenommene Dichte des zu untersuchenden Benzines = 0,710)

also Einwage pro Bestimmung:

$$0,03324 \cdot 0,0991 = 0,003295 \text{ g.}$$

Hierfür verbrauchte cm³ $\frac{n}{50}$ Na₂S₂O₃-Lösung = 2,67 cm³.
(2,67 cm³ sind die Differenz zwischen Haupt- und Blindversuch). Der Vorgang zur Titration mit der nicht geeichten

neuen Mikropipette gestaltet sich experimentell analog:

Verbrauchte cm³ $\frac{n}{50}$ Na₂S₂O₃-Lösung = 2,79 cm³.

Die unbekannte Einwage x, die der nicht geeichten Mikropipette entstammt, errechnet sich zu:

$$x = \frac{0,003295 \cdot 2,79}{2,67} = 0,003444 \text{ g oder}$$

$$0,004852 \text{ cm}^3. (D_{20} = 0,710)$$

d.h., nach dem Lösen des Volumens Benzin aus der unbekannten Mikropipette in 5 cm³ Chloroform und Herauspipettieren von 0,5 cm³ Gemisch zur Analyse waren in diesen 0,5 cm³ enthalten

0,004852 cm³ Benzin
und außerdem 0,495148 cm³ Chloroform.

Die weitere Ausrechnung erfolgt nach der Dreisatzformal, also z.B.

$$\begin{aligned} 0,495148 + 0,004852 &= 0,5 \text{ cm}^3 \\ \text{bzw. } 0,5 &+ \frac{0,004852 \cdot 0,5}{0,495148} = 0,00489 \text{ cm}^3 \\ \text{oder } 5 \text{ cm}^3 &+ 0,0489 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Also sind 0,0489 cm³ das "Einwage-Volumen" der neuen Mikropipette.

Es konnte festgestellt werden, daß speziell bei den geringen Volumina der Mikropipetten diese Methode an Einfachheit und Schnelligkeit jeder anderen überlegen war, wobei die Genauigkeit ebenfalls von anderen Verfahren kaum übertroffen werden kann.

Diese mathematische Durchrechnung läßt sich durch folgende Überlegung erheblich vereinfachen:

000763

Es verhält sich:

$$\frac{\text{titrierte cm}^3 \text{ bei der Analyse mittels der bek. Mikropipette}}{\text{Gesamtvolumen der bekannten Mikropipette}} = \frac{\text{unk.}}{\text{unbek.}}$$

in unserem Falle also

$$\frac{2,67}{2,79} = \frac{0,0468}{x} \text{ oder } x = \frac{0,0468 \cdot 2,79}{2,67} = 0,0489 \text{ cm}^3.$$

Also läßt sich eine derartige Volumenbestimmung in ca. 5 Min. bei einer Genauigkeit von ca. 0,3 %, bezogen auf das Gesamtvolumen, durchführen.

Bezüglich der angewandten Mikropipetten wurden einige Änderungen angebracht. Zunächst wurde, um ein günstigeres Verhältnis Wandfläche:Gesamtinhalt herzustellen, eine neue Mikropipette, wie sie Figur 2 zeigt, 0,5 mm - Kapillarrohr wird auf eine Länge von ca. 15 mm zu einer Weite von ca. 2 mm licht aufgeblasen, oberhalb und unterhalb der Erweiterung sind 2 Marken angebracht. Die gesamte Länge beträgt 280 bis 290 mm. Eine derartige Mikropipette ^{be} sitzt außer den bereits erwähnten noch den Vorteil, daß sie nicht zu rasch abläuft, und so der Flüssigkeitsmeniskus unter die Markierung rutscht, infolge einer schon vorhandenen Stauwirkung in der dünnen Kapillare. Der Nachteil ist, daß sie nur bei Benzinen und evtl. gerade noch Dieselölen zu verwenden ist, die größere Viskosität höherer Kohlenwasserstoffe und Öle verbietet ihre Anwendbarkeit bei diesen Substanzen. Jedoch hat sie sich bei Benzinen recht gut bewährt.

Eine zweite Neukonstruktion wurde eingeführt, die das Pipettieren der Benzinprobe, das Lösen in Chloroform und das Herausnehmen der 0,5 cm³ Gemisch (Benzin in Chloroform) mit nur einer Pipette und 2 Saugungen ermöglicht. Figur 1 links gibt die Einzelheiten der neuen "Spezialpipette" wieder. Durch Abänderung der drei verschiedenen Volumina ist ihr Anwendungsbereich praktisch unbeschränkt. Die vorliegenden Maße und Volumina haben sich bei der Mikrojodzahl-Bestimmung als zweckmäßig herausgestellt. Es sei hier noch eingeschaltet, daß es sich als notwendig erwiesen hat, das Heraussaugen nicht mittels eines Saugballes vorzunehmen sondern mit dem

000764

Mund, da die Handhabung sonst erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Um das Einsaugen von Benzin- oder Chloroformdämpfen zu verhindern, wurde ein gerades Chlorkalziumrohr am verjüngten Kugelansatz (s. Zeichng. Tab. 1) mit einem dünnen Schlauch von 5 - 6 cm Länge überzogen. In der Mitte des Schlauches befindet sich eine passende Glaskugel als Verschluss. Das freie Ende des Schlauches wird auf die neue Pipette aufgezogen. Im Chlorkalziumrohr befindet über einer ausreichenden Schicht aus Glaswolle oder Asbest in der Kugel Aktivkohle bis ca. 3 cm vom oberen Rande entfernt. Carbotox hat sich besonders bewährt. Auf das gerade Rohrende kommt ein durchbohrter Gummistopfen, der ein ca. 4 - 5 mm weites (außen) Glasrohr trägt, das als eigentliches Mundstück dient.

Die neue Pipette besitzt 3 kreisrunde Markierungen. Außerdem besteht die Pipette aus mehreren miteinander verschmolzenen Kapillaren von verschiedenen lichten Weiten. Zwischen der Pipettenspitze und der ersten Markierung befindet sich das eigentliche Benzinvolumen. Oberhalb der Kugel ist die Marke für Benzin + Chloroform (Gesamtmenge). Die mittlere Markierung ist die eigentliche zur Analyse notwendige Menge von ca. 0,5 cm³ Benzin + Chloroform, und zwar liegt das Volumen hier zwischen dieser Markierung und der Pipettenspitze.

Die Handhabung erfolgt so, daß mit aufgesetztem A-Kohlemundstück und schwachem Spreizen des Kugelventils zunächst aus der zu untersuchenden Benzinprobe bis zur untersten Marke angesaugt wird. Dann läßt man das Kugelventil los, so daß nun automatisch ein Zurückfließen des Benzins verhindert wird. Anschließend taucht man die Pipette in Chloroform, saugt schwach am Mundstück an, öffnet erst jetzt das Kugelventil und mischt nunmehr Chloroform hinzu bis die Marke oberhalb der Kugel erreicht ist. Man schließt das Kugelventil, läßt zur Aufbewahrung und vollständigen Durchmischung in ein 50 cm³ Fläschchen ablaufen, schüttelt evtl. kurz durch und pipettiert erneut die eigentliche Analysenmenge des Gemisches (mittlere Marke) heraus. Die weitere Durchführung der Analyse ist bekannt. Der Pipette dürfte in der vorliegenden und evtl. etwas abgeänderten Form eine weite und allgemeine Anwendbarkeit zukommen, in allen Fällen, in denen es sich um die Her-

stellung von ein- oder mehrstufigen Verdünnungen handelt, wobei die Verdünnungsverhältnisse ruhig extreme Werte annehmen können. Auf die Eichung sei nachstehend kurz eingegangen

Die Bestimmung der Volumina bis zur Marke 1 und Marke 2 unterhalb der Kugel geschieht, wie bereits beschrieben worden ist. Zu ermitteln bleibt also noch das eigentliche Kugelvolumen zwischen Marke 2 und 3.

Zwecks Vereinfachung der Durchrechnung wird angenommen, das Volumen bis zur Marke 1 betrage $0,05 \text{ cm}^3$, das Volumen bis zur Marke 2 (von der Spitze an gemessen) betrage $0,5 \text{ cm}^3$. Man setzt also, wie im Bericht beschrieben, eine oder mehrere Jodzählbestimmungen mit einer bekannten Eichsubstanz an, ferner führt man eine oder mehrere Titrations mit derselben Eichsubstanz unter Anwendung einer bekannten Mikropipette durch. Die angenommene Dichte der Eichsubstanz soll $0,8$ betragen, bei Berücksichtigung dieses Wertes die Einwaage mittels der bekannten Mikropipette $0,004 \text{ g}$ sein. Titriert wurden:

Mikropipette (bekannt)	$1,5 \text{ cm}^3$	} $50 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg.
Spezial- " (unbekannt)	$1,4 \text{ "}$	

Somit waren in den zur Analyse abpipettierten $0,5 \text{ cm}^3$ (aus der neuen Spezialpipette) Benzin-Chloroform-Gemisch

$$\frac{0,0040 \cdot 1,4}{1,5} = 0,00373 \text{ g oder } 0,00467 \text{ cm}^3$$

An Benzin waren mittels der Spezialpipette bis zur Marke 1 genau $0,05 \text{ cm}^3$ pipettiert worden. (siehe oben).

$0,00467 \text{ cm}^3$ Benzin waren also nach den vorangehenden Titrations in $0,5 \text{ cm}^3$ Chloroform-Benzin-Gemisch, die mittels der Spezialpipette pro Analyse pipettiert wurden.

$0,01 \text{ cm}^3$ Benzin in $\frac{0,5}{0,00467}$ oder
 $0,05 \text{ cm}^3$ Benzin in $\frac{0,5 \cdot 0,05}{0,00467} = 5,41 \text{ cm}^3$.

Diese Menge enthält also $0,05 \text{ cm}^3$ Benzin in $5,41 \text{ cm}^3$ Chloroform. Kugelvolumen daher: (Volumen zwischen Marke 2 und 3

$$5,41 - 0,05 = 5,405 \text{ cm}^3$$

Man kann aber auch auf die Feststellung der 3 Einzelvolumina verzichten und sich damit begnügen zu ermitteln, wieviel der zu untersuchenden Benzinproben volumen- bzw. gewichts-

Wichtig in dem Benzin-Chloroform-Gemisch enthalten ist, das als eigentliche zur Analyse eingesetzte Menge bis zur Marke 2 (von der Spitze an gemessen) abpipettiert wird. Man nimmt also die "Spezialpipette" und verfährt so, daß man bis zur Marke 1 die zu analysierende Probe einsaugt, anschließend sofort bis zur Marke 3 mit Chloroform auffüllt in ein 50 cm³ Fläschchen ablaufen läßt und aus dem Gemisch jetzt bis zur Marke 2 abpipettiert. Dann löst man sofort in 5 cm Bromlösung. Sämtliche Volumina sind also unbekannt.

Bekannt ist hier das Ergebnis der Titration einer Eichsubstanz mit einer geeichten Mikropipette. Angenommen 0,003 g = 0,00375 cm³ (Dichte der zu analysierenden Substanz = 0,8) verbrauchen 1,5 cm³ n Natriumthiosulfatlösung.

Unter Anwendung der Spezialpipette (Volumen unbekannt) beträgt der Verbrauch an $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung 1,6 cm³.

Bei Berücksichtigung der Gleichung von Seite 5 oben erhält man:

$$\frac{1,6}{1,5} = \frac{x}{0,00375} \text{ oder } x = \frac{1,6 \cdot 0,00375}{1,5} = 0,004 \text{ cm}^3$$

das heißt, bei dem voranstehend geschilderten Vorgang des Pipettierens werden in allen Fällen 0,004 cm³ der zu untersuchenden Probe erfasst. Dies ist also die Menge, die zur Analyse jeweils eingesetzt wird. Um das Gewicht zu erhalten, muß natürlich noch mit der entsprechenden Dichte multipliziert werden.

Im Hauptbericht wurde s.Zt. angegeben, daß das Abmessen der 5 cm³ n Bromlösung am besten mittels einer Pipette und nicht mit einer Burette vorgenommen würde, wegen des ungünstigen Wandfläche:Volumen-Verhältnisses der letzteren. Nun benutzen wir seit einiger Zeit eine Apparatur, die eine Kombination einer Pipette mit einer Burette darstellt, und vor allem ein optimales Wandfläche:Volumen-Verhältnis besitzt. (Kugel!!) Aus der Zeichnung Figur 3 ist das Wesentliche ersichtlich. Das Volumen der unteren Kugel - die obere ist nur eine Sicherheitskugel gegen das Überlaufen - beträgt ca. 5 cm³ und kann nach Errechnung des Durchmesserf von einem Glasbläser mit völlig ausreichender Genauigkeit

000767

angefertigt werden. Die lichte Weite der Kapillaren ist 2 mm. Ein Nachlaufen findet bei dieser Bürette nicht statt bzw. ist geringer als 1 mm Höhe in der Kapillaren. 1 mm Höhe aber sind nur 0,003 ccm, d.h. weniger als 0,1 %. Fehler treten daher nicht auf. Ein Eichen bzw. die genaue Feststellung des Volumens zwischen der oberen und unteren Marke erübrigt sich, da stets ein Blindversuch durchgeführt wird. Oben wird am besten ein wagerechtes oder nach unten gerichtetes Chlorkalziumrohr aufgesetzt. In der vorliegenden Form hat sich die Bürette bisher ausgezeichnet bewährt und wird z.Zt. für sämtliche Bestimmungen ausschließlich verwendet.

Bezüglich der Ausrechnung der Jodzahl sei noch folgendes erwähnt: Wie bereits im Hauptbericht mitgeteilt, bedarf die Formel zur Ausrechnung der Jodzahl einer kleinen Korrektur, die dadurch bedingt wird, daß die Einwage in Chloroform nicht ein Gesamtvolumen von genau 5 cm³ besitzt, sondern um das Volumen der Einwage vergrößert ist und bei Anwendung der vorbeschriebenen Mikropipetten ca. 5,05 cm³ beträgt. So muß der endgültige Jodzahlwert um ca. 1 % korrigiert, d.h. mit 1,01 multipliziert werden. Da dies in der Praxis meist vergessen wird, hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, diese Korrektur entweder in das Jodäquivalentgewicht von 0,00254 oder in den Faktor der Natriumthiosulfatlösung mit hineinzuarbeiten, damit wird der endgültig zutreffende Wert automatisch richtig errechnet. Da nun der Faktor der Natriumthiosulfatlösung sich infolge Erneuerung der Lösung häufig ändert, ist es unpraktisch, diese Zahl mit dem Korrektionsfaktor zu versehen. Besser ist es, hierzu den Äquivalentfaktor für Jod zu verwenden. Wir benutzen z.Zt. als Äquivalentfaktor für Jod nicht 0,00254 sondern 0,00254 · 1,01 = 0,00257 und erhalten somit sofort den endgültigen Jodzahlwert.

Die Frage der Anwendbarkeit der Mikromethode bei Diolefinen war bisher noch nicht restlos geklärt. (siehe Hauptbericht). Zur Verfügung standen die gleichen Präparate wie dort, allerdings war mit Sicherheit anzunehmen, daß gerade diese Substanzen seit der letzten Untersuchung

000768

(ca. 3 Monate vorher) durch teilweise Polymerisation usw. einen erheblichen Abfall des Jodzahlwertes aufweisen würden.

II. Hiermit beginnt Teil 2 des Berichtes, der ergänzende analytische Untersuchungen zum Hauptbericht bringt. Nachstehende kleine Tabelle enthält die Ergebnisse mit Diolefinen:

Tabelle 2.

Probe Nr. 9 Dipenten	
Jodzahl (mikro): 289	Hydrier-J Z. (halbmikro): 286
287	288
	281

Probe Nr. 11 Dicyklopentadien	
Jodzahl (mikro): 293	Hydrier-J.Z. (halbmikro): 286
291	289

Diese Probe hatte sich inzwischen stark braun gefärbt und war auch sonst uneinheitlich. (bei Zimmertemperatur von ca. 20° teilweise flüssig, teilweise fest).

Dipenten besitzt eine theoretische Jodzahl von 2 mal 186,5. Bei früheren Versuchen wurde 311 - 315 gefunden, ein Zeichen, daß das damalige frische Präparat schon nicht ganz rein war. Der neuerliche Abfall auf ca. 285 ist fraglos einer geringen Polymerisation zuzuschreiben, doch stimmen die bromometrisch gefundenen Werte recht gut mit der Hydrierjodzahl überein.

Seinerzeit hatte der für Dicyklopentadien bromometrisch gefundene Wert bei ca. 450 gelegen, die Hydrierjodzahl hatte 412 ergeben. Diese Befunde konnten bei wiederholten erneuten Bestimmungen nicht bestätigt werden. Nach beiden Methoden lagen die Werte jetzt bedeutend tiefer, wie oben angegeben, bei ca. 290. Der theoretische Wert beträgt 2 . 195,5, es ergibt sich also auch hier das Vorhandensein einer beträchtlichen Polymerisation bzw. eines unreinen Produktes. Genau wie oben stimmen jedoch die Mikrojodzahlwerte recht befriedigend mit den Hydrierjodzahlen überein.

Somit dürfte die Frage der Anwendbarkeit der Mikrojodzahlmethode bei Diolefinen in bejahendem Sinne gelöst sein.

Zur Bestätigung bereits im Hauptbericht angegebener Resultate wurde erneut eine Anzahl von mehr oder weniger stark verzweigten Olefinen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten, wo gleichzeitig die Werte anderer Methoden mit aufgeführt sind. Wie ersichtlich liefert die Mikro-Jodzahl wie bereits im Hauptbericht erwähnt - Zahlen, die mit den Hydrierjodzahlwerten recht befriedigend übereinstimmen. Im Gegensatz dazu sind alle rhodanometrisch gefundenen Angaben erheblich zu niedrig, wendet man dagegen die Methode nach Cortese an, erhält man - wahrscheinlich infolge Substitution - zu hohe Zahlen. Diese Methode dürfte daher - speziell bei iso-Olefinen - zur Feststellung des Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wohl kaum mehr infrage kommen.

Folgende Feststellungen dienen noch zur Ergänzung bereits früher mitgeteilter Ergebnisse: Zur Untersuchung lag ein ungesättigter Aldehyd (C_6 -Aldehyd) aus dem Forschungslaboratorium vor. Bei mehrfachen Analysen betrug der bromometrisch gefundene Wert ca. 173, die Hydrierjodzahl lag dagegen bei 240 (Theorie 260). Es bestand die Vermutung, daß bei diesem Aldehyd die Doppelbindung in der Nähe der Aldehydgruppe stehen würde, da in diesem Falle die Bromaddition nicht quantitativ verläuft. Analoge Beispiele finden sich auch in der Literatur und sind ferner im Hauptbericht angegeben. (z.B. Seite 7 unten, Seite 11 oben). Nach Rücksprache mit Herrn Dr. Büchner kann diese Erklärung als zutreffend angesehen werden, da auf Grund der Synthese dem Aldehyd nur Strukturformeln zukommen können, die eine Doppelbindung 2 bzw. 3 C-Atome von der Aldehydgruppe entfernt aufweisen. Solche Aldehyde addieren aber nur ca. 75% der theoretischen Brommenge. Damit dürfte auch diese Frage restlos geklärt sein. Es kann also bei derartigen Substanzen zur vollständigen Erfassung der Doppelbindungen nur die Hydrierjodzahlmethode allein Anwendung finden, alle übrigen Halogen-Additionsmethoden versagen hier.

Eine interessante Beobachtung konnte noch gemacht werden: Bei einer Anzahl Vergleichsversuche zwischen Mikro- und Makro-Jodzahl wurden an mehreren Spezialprodukten dauernd Differenzen zwischen den Werten nach beiden Methoden beobachtet.

006770

tet, und zwar lagen die Mikrowerte stets tiefer als die entsprechenden Makrozahlen. Wurde die Reaktionsdauer bei der Mikrojodzahl von 2 Min. auf 30 Min. verlängert, konnte ebenfalls der Endwert der Makrobestimmung erhalten werden. Bei sorgfältigen Nachprüfungen stellte sich heraus, daß in der zu analysierenden Substanz geringe Mengen einer hochmolekularen harzartigen Verbindung enthalten waren (unter 1 %). Hiermit reagierte das Brom im Verlauf längerer Zeit - über 10 Minuten - unter Bildung von Substitutionsprodukten, ein Haltepunkt trat nach ca. einstündiger Einwirkungsdauer des Reagenzes ein. Somit konnte auch hier die Richtigkeit des nach der Mikromethode erhaltenen Wertes bestätigt werden. Die Untersuchungen gestalteten sich im vorliegenden Falle etwas schwierig, da die Hydrierjodzahl zu Kontrollversuchen nicht eingesetzt werden konnte. Die zu analysierenden Substanzen waren sämtlich halogenhaltig. Durch gleichzeitigen Angriff des Hydrierungskontaktes auf die Doppelbindung und das Halogen unter Bildung von Halogenwasserstoff wurde der Kontakt rasch vergiftet und inaktiv. Inzwischen ist es aber gelungen, auch derartige Produkte ohne Schwierigkeiten nach der Hydrierjodzahlmethode zu analysieren durch Herstellung halogenwasserstoffester Kontakte.

Zu klären bleibt nun noch, ob die Mikro-Methode auch bei Erd- bzw. Syntheseölen universell anwendbar ist. Die ersten Versuche hierzu sollen in Kürze begonnen werden.

Rottig



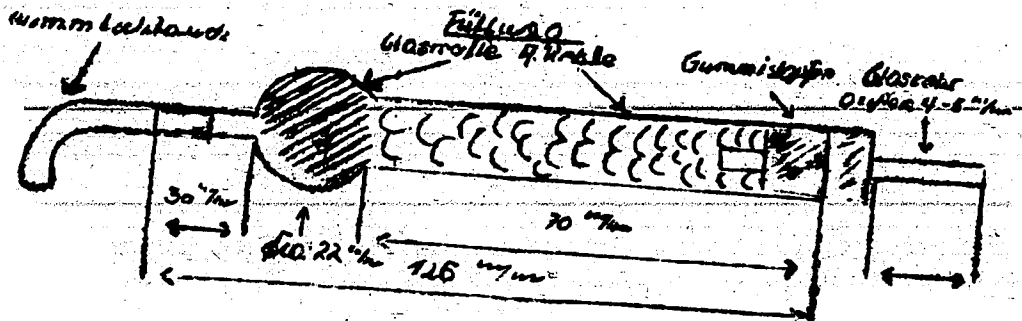
000771

Tabelle 1.

Vergleichsversuche zur Feststellung etwaiger Verschiedenheiten bei der Titration mit $\frac{n}{50}$ und $\frac{n}{100}$ Thiosulfatlösung.

Substanz	Einwaage in mg pro Titration	gef. Jodzahl mit $\frac{n}{50}$ Thiosulfatlösung	gef. J.Z.m. $\frac{n}{100}$ Thiosulf.Lsg.
Ölsäure-Äthylester	4,31	81,9	81,5
Nonen-1- techn.	4,46	169,1	171,8
Diisobutylen techn.	4,16	172	171,8
iso-C ₈ selekt. C ₄ -Polymerisat	4,26	175,6	174,5
Eisenkontaktbenz. bis 200°	4,01	165,0	164,2

A-Kohlemundstück für Spezialpipette.



.000772

Tabelle 3.

Mikrojodzahlen von verzweigten Olefinen im Gemisch mit gradkettigen Olefinen und verschiedenen Olefingehalten.

(C₁₁-Fraktion)

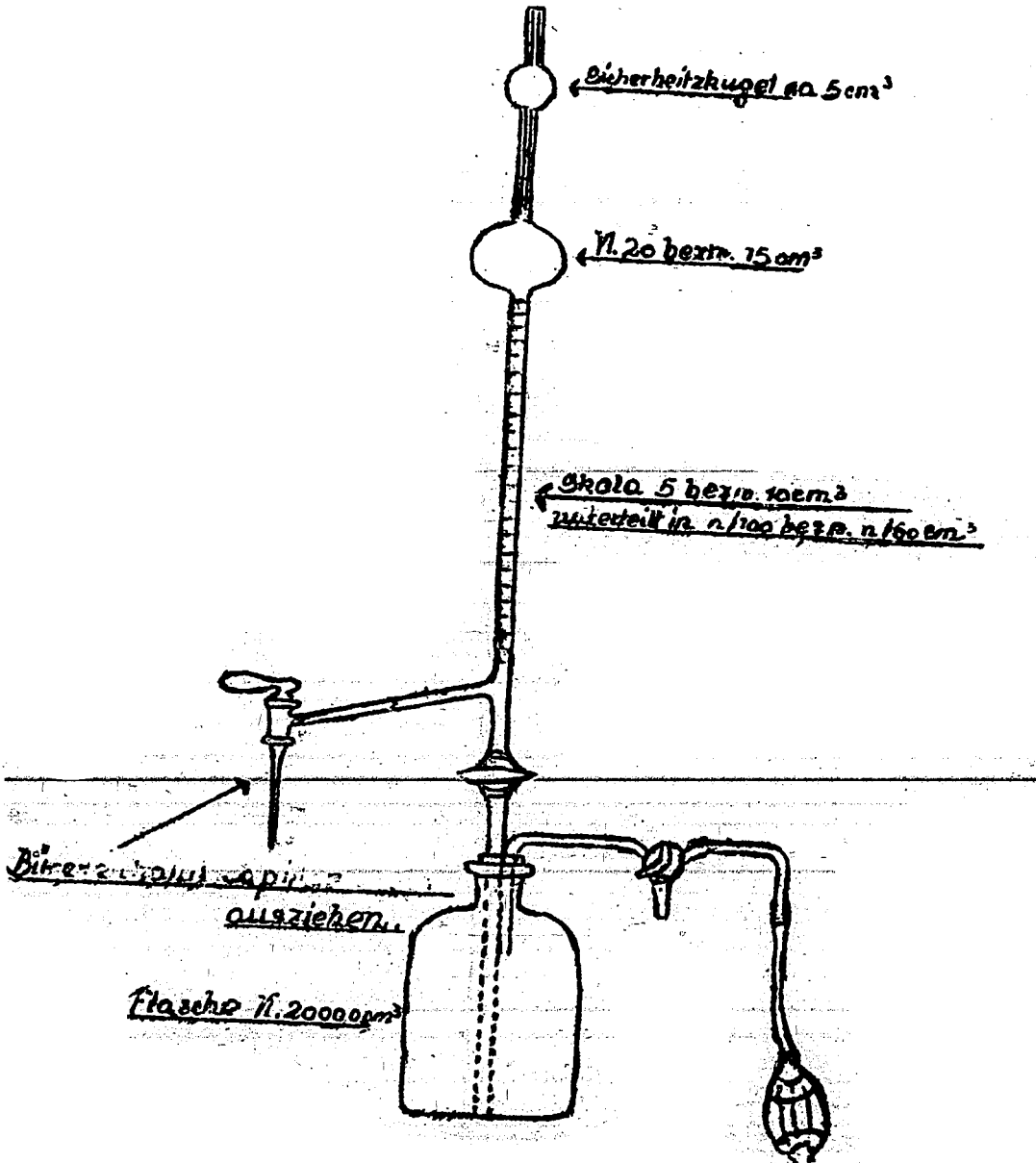
0,0420 ccm Benzin jeweils in 5 ccm Chloroform gelöst. Für jede Bestimmung 0,5 ccm herauspipettiert.

Bezeichn. d. Probe	D ₂₀	Rhodanzahl	S.P.L.	Corthese- J.Z.	Mikro- J.Z.	Hydrier- J.Z.
68	0,759	46	44 %	95	77,0	-
69	0,757	47	47	93	74,4	-
73	0,756	45	41	85	68	-
78	0,748	45	-	84	-	64
85	0,751	58	-	102	90,3	89
88	0,751	59	-	95	88,5	87,8
93	0,751	57	-	106	92,3	92
100	0,750	55	-	103	86,5	85,2
110	0,747	45	-	76	55	53
117	0,747	53	-	77	63,8	65
120	0,748	43	-	62	51	-
130	0,745	32	-	44	37,1	36
139	0,745	21	-	31	22,5	22,7
M 11	0,746	-	-	-	137,5	-

000773

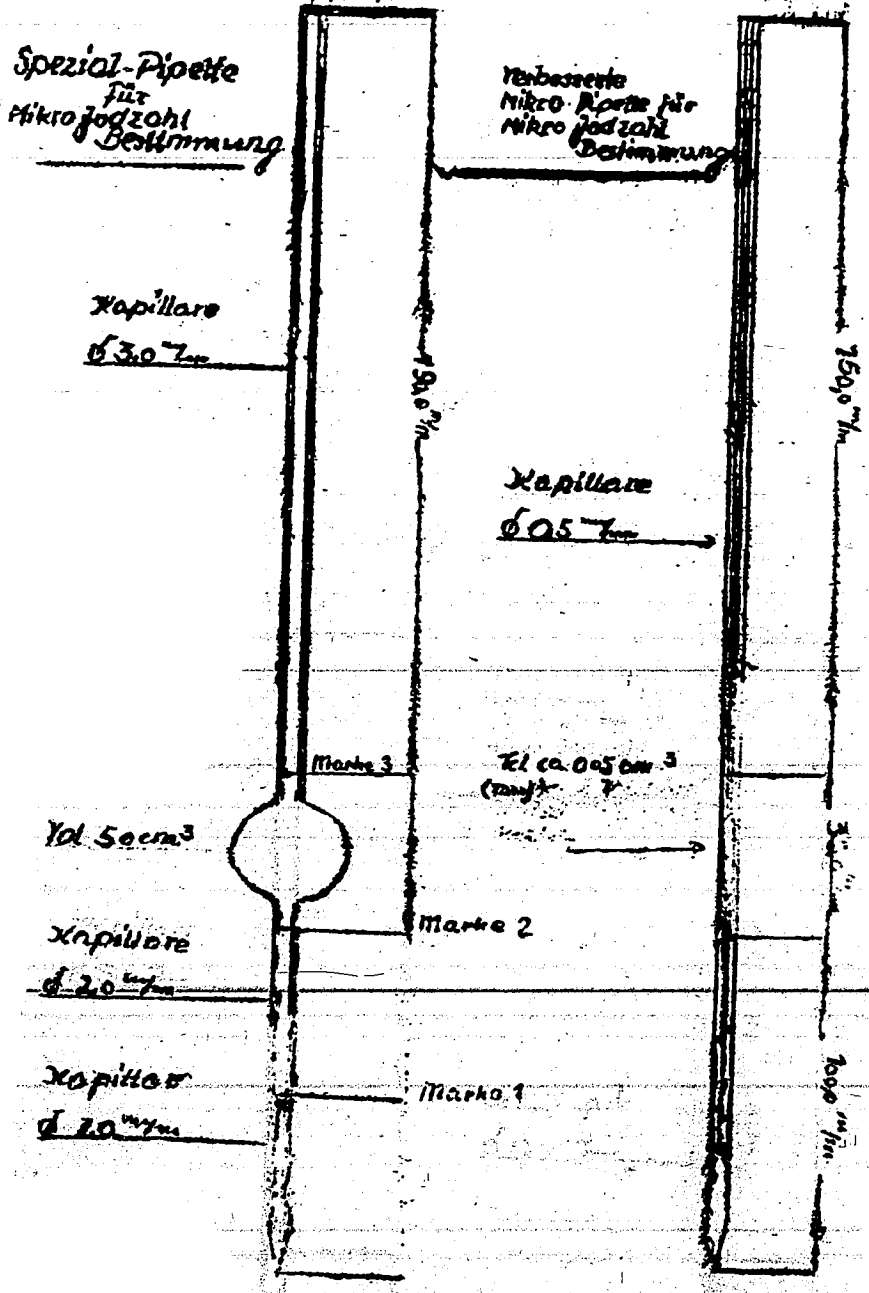
Titrier Burette:
(Natriumthioauflo) für
Micro Jodzahl - Bestimmungen.

Figur 1



000774

Figur 2



000775

Vorrichtung zum abmessen
der $\frac{1}{10}$ Brämlösung für
Mikro Jodzahl - Bestimmungen.

Figur 3

