

17-000

000259

Abt. 11 - 12/10
J. Nr. 43/37

Don 16. Apr 1941

Über eine neue Methode zur analytischen Bestimmung
des Sulfidgehaltes von Benzinen und Dieselölen: Die Hydrierjodzahl.

Die vorliegende Arbeit ist in früheren Veröffentlichungen über die hydriert
rische Bestimmung von Olefinen Sulfurs erwähnte Hydrierjodzahl
ist in ihren Einzelheiten bereits bekannt. Es ist jedoch, dass die Methode
nunmehr veröffentlicht werden können. Das Prinzip der neuen Methode
besteht in der Oxidation von H₂ mit Hilfe des aktiveren Katalysators
toren unter möglichst milden Bedingungen (Normaldruck, Normal-
temperatur) an die jeweils vorhandenen Sulfidverbindungen, wobei eine
quantitative Erfassung der Sulfidverbindungen sichergestellt werden kann.
Da es sich auch um eine einfache und schnelle Methode handelt, die teil-
weise recht erfolgreich verwendet werden kann, ist die teilweise
operativ und kostengünstig in allen Fällen anzuwenden, so
soll auch auf die hierauf die in der nächsten Mitteilung näher eingegan-
gen werden.

In der ersten Versuchsreihe wurden mit Mengen von 0,5 bis
später 2,2 g. in einem Becherglas als Reagenzienmittel flüchtig. Die
die Schüttelzelle befindet sich in einem kleinen Reagenzglas, die Wasser-
stoffvorrichtung war eine normale Wasserstoffvorrichtung mit Wasser-
sechsentel. Die Vorrichtung zeigte sich bei diesen Versuchen nicht als
besonders geeignet, sondern als ein wenig zu kompliziert. Die Vorrichtung
eine Fruchtsäurelösung besitzt eine Kapazität von 2. Die Vorrichtung war
in der vorliegenden Form gegen Wasser- und Sulfidverbindungen viel zu
empfindlich, sodass durch Kontraktion bzw. Expansion des Wasser-
stoffes in der Schüttelzelle beträchtliche Fehler auftreten. Daher
wurde die Vorrichtung von Grund aus neu aufgebaut. Diese Vorrichtung
Bestimmung und Sulfidgehalt auswechseln aller Teile wurde die weitere
Veränderungen zu erfüllen ermöglicht gute Temperaturkonstanz, die
höchst geringe Mengen an Wasser und Reagenzienmittel und die kurze
Hydrierdauer zu gewährleisten, ermöglichte es, dass Wasser aus verbrauch-
ten Wasserstoffen nicht zuletzt spielte die Frage der Vorrichtung
und ist eine wesentliche Rolle.

Die Vorrichtung im Betrieb befindliche Vorrichtung besteht
aus einem Reagenzglas von 87 cm Höhe, 50 cm Breite und 50 cm Tiefe.
Innen ist er, bis auf die Stirnseite, die nach oben her ausgehen-
den werden kann und aus einem Kolben aus mit eingelagerten Wasserstoff
besteht, vollständig abgedichtet. Die Vorrichtung ist in der Mitte
6 Hydrierzylinder angeordnet, jedoch zunächst nur 3 tatsächlich
verwendet, da diese bisher völlig ausreichten. Der Wasserstoff
Elektrolyt-Wasserstoff wird mit alkalischer Bleichloridlösung und
Hydrogencyanid gewaschen. Dann in einem Turm mit Hängel getrocknet.
Über diesen Turm hinweg tritt er dann in die Wasserzelle ein.

Die eigentliche Hydrierapparatur besteht aus der
Wasserzelle für Wasserstoff, dem Reagenzglas und dem beide ver-
bindenden Rohr. Nähere Einzelheiten sind aus den beigegabe-
nen Zeichnungen zu entnehmen. Von den Wasserzellen sind zwei mit
einer 1/20 Teilung versehen, (Vol. 100 cm) während die dritte eine
1/100 Teilung besitzt (Vol. 50 cm) und für Ablesungen mit niedrigeren
Sulfidgehalten bestimmt ist. Diese Vorrichtung hat sich am besten
bei Ablesungen von 100 cm mit einer besonderen Konstruktion wie z.B. ein
festes Kugelvolumen von 3 cm mit einer gestützten Kapillare von ca.
3 mm l. und einem Volumen von 3 cm - wobei dann 5 cm Volumen bei
Ablesungen mit hoher S.F., das Volumen von 3 cm bei Ablesungen

ent gemessen

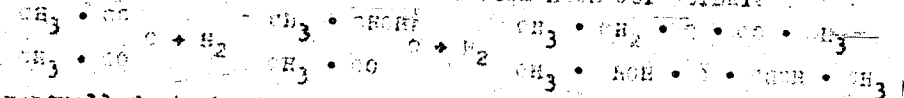
mit kleiner D.F. eingesetzt wurde ermöglicht zu werden eine sehr genaues Ableasen infolge der vergrößerten Bleibeschleife. Der andere Nachteil wie geringe Fehler in der Lawenge, Schwierigkeiten in der exakten Führung der Bleibeschleife, wiederholten Gefährden der Kapillaren beim Schütteln usw. machten eine Änderung notwendig.

Es läßt sich so in apparativer Hinsicht ein verläßlicher Apparat herzustellen, der mit der ersten Quantität von Untersuchungen begonnen werden kann. Die übliche Schwankungen in den Befunden treten bei Anwendung verschiedener Kontakt- bzw. Kontaktstangen sowie Lösungsmittel ein, was die methodischen Schwierigkeiten noch nicht überwinden können.

Es sei schon hier eine Beobachtung mitgeteilt, die sich immer wieder bestätigt hat; je schwerer eine Substanz von Wasserstoff, oder je längerer Katalysator, desto höher liegt die Aktivität bei niedrigen Temperaturen, also dem Vorzug bei Bedingungen der Arbeit. Diese Beobachtung ist eine Methode. Glykoxal beispielsweise wird bei zu langer Einwirkung leicht substituiert, läßt sich dagegen unter normalen Bedingungen nur schwierig katalytisch hydrieren. Umgekehrt addieren u.a. aromatische Stoffe nur dann Brom leicht, wenn diese in größerer Menge vorhanden sind, Substitution tritt auch in diesen Fällen nicht ein. Bei der katalytischen Hydrierung dagegen lagern diese Stoffe sich an der Katalysatoroberfläche an, schon mit einem aktiven Kontaktstoff gelingt eine recht gute Aktivierung der Katalysatoroberfläche. Diese Beobachtungen wurden in grosser Menge bei Vergleichsversuchen zwischen bromwasserstoffsäure J.F. und H.F.F. festgestellt.

Die Untersuchung betreffs des Lösungsmittels für zu sehen, wurde eine Anzahl von organischen Verbindungen der verschiedenen Art untersucht. In Kontakt mittlerer Aktivität (auch auf Wasser, selbst hergestellt) diente in allen Fällen als Katalysator, das zu hydrierende Stoffgemisch enthält vor allem Glykoxal bzw. ein ziemlich reines Diisobutylen. Kontakt- und Lösungsmittelmenge waren stets dieselben.

Es aus Tab. I hervorgeht, gibt isobutyl weitens die besten Werte, ferner verläuft die Aktivierung und Reduktion des Kontaktes vor dem Einsatz der Substanz inigermaßen befriedigend und glatt. Mehrere Substanzen zeigen anormale Reaktionen: Essigsäureanhydrid allein ergibt beispielsweise einen bedeutenden Wasserstoffverbrauch, es könnte dies auf die Reaktion einer oder beider CO-Gruppen zurückzuführen sein; etwa nach der Formel:



und eventuell fortschreitender Hydrierung der sek. Alkoholgruppe bis zum Methyläther. Toluol und Tetralin ergaben keinen Unterschied bei der Aktivierung. Auch andere Verbb. zeigen in ähnlichen Reaktionen, die aus der Tabelle im einzelnen zu ersehen ist.

Nachdem so die Frage eines zuverlässigen Lösungsmittels geklärt worden, wurde der Kontakt herstellung erhöhte

sigkeit nach der Indwert zeigen die besten Ergebnisse.

Tab. 3 bringt nun eine Auswahl von Versuchsergebnissen hervor, dass eine Reduktion der Fertigkeit des katalytischen Aktivitäts erheblich steigert. In Optimum bezüglich der Fertigkeit liegt bei 200°, höhere Temperaturen lassen die Aktivität gänzlich verschwinden, was besonders in den geringeren Temperaturen festzustellen ist. In diesem Zusammenhang sei bemerkt, dass die Aktivität bei 150° liegt. Es sei hier noch angeführt, dass Versuche mit Pt an Stelle des Pt -Katalysators weitgehend negativ verliefen, sodass auf deren Verwendung verzichtet werden kann.

Es lassen sich die Ergebnisse der Tab. 3 im wesentlichen recht verhältnismäßig hinsichtlich der katalytischen Aktivität des katalytischen Katalysators erkennen, so musste in weiteren Verlauf dieser Untersuchungen doch festgestellt werden, dass die katalytische Aktivität teilweise recht erheblichen Schwankungen unterliegt. In der Anzahl der Fälle konnten obige Ergebnisse bestätigt werden, ein nicht unterbrechbarer Prozess konnte beobachtet werden, ein nicht unterbrechbarer Prozess konnte beobachtet werden. Es fiel jedoch völlig aus dem normalen Rahmen der üblichen katalytischen Reaktionen heraus, die gerade hier für Pt -Katalysatoren beobachtet wurde. Es wurde vermutet, dass die bei Pt -Katalysatoren beobachtete katalytische Aktivität auf der katalytischen Oberfläche beruht. Die katalytische Aktivität der katalytischen Katalysatoren konnte in dieser Hinsicht unter Berücksichtigung einer möglichen katalytischen Aktivität der katalytischen Katalysatoren nicht beobachtet werden. Es sei hier noch erwähnt, dass die bei Pt -Katalysatoren beobachtete katalytische Aktivität unter Berücksichtigung einer möglichen katalytischen Aktivität der katalytischen Katalysatoren nicht beobachtet werden konnte. Es sei hier noch erwähnt, dass die bei Pt -Katalysatoren beobachtete katalytische Aktivität unter Berücksichtigung einer möglichen katalytischen Aktivität der katalytischen Katalysatoren nicht beobachtet werden konnte.

Die obigen Ergebnisse auch bei einigen speziellen Produkten vorliegt, z.B. konnten die halogenhaltigen Reaktionsprodukte, die bei der Hydrierung mit Brom erhalten wurden, hier mit nicht exakt analysiert werden, mussten die Untersuchungen mit diesen Katalysatoren abgebrochen werden. Es sei hier noch erwähnt, dass auch eine Reduktion der Fertigkeit des katalytischen Katalysators keine befriedigende Lösung des Problems erbringt.

Es wurden in den Untersuchungen zwei Katalysatoren eingesetzt, die früher meist von der katalytischen Katalysatoren für präparative Zwecke geliebt werden waren. Es handelt sich um Pt -Katalysator und Pt -Katalysator auf Pt -Katalysator. Beide Katalysatoren liegen in reduzierter Form vor, die Bildung für jede Hydrierung erfolgte stets unter völligen Luftabschluss in einer CO_2 -Atmosphäre. Die Ergebnisse liegen in Tab. 4 vor.

Zur Analyse wurden natürlich vor allem schwer hydrierbare Produkte eingesetzt, darunter das schon erwähnte Pt -Katalysator und ein bromhaltiges Hydrierungsprodukt sowie ein Pt -Katalysator, das stark peroxylhaltig war, ein technisches Pt -Katalysator und ein Pt -Katalysator. Während der Hydrierung überall versagte und somit die früheren Erfahrungen mit Pt -Katalysatoren bestätigte, zeigte der Pt -Katalysator eine überraschend hohe Aktivität auch bei diesen, unter normalen Bedingungen nur schwerig zu hydrierenden Verbindungen. Mit Ausnahme des Pt -Katalysators wurden in allen Fällen innerhalb 2-3 Stunden gut überinaktiviert und

Substanz, liegt der Wert vorwiegend zwischen 10 und 150 bestimmt man 30-50 mg, Bestimmungen mit einer J.Z. von 50 und tiefer führt man am besten mit einer Einwage von 50-100 mg durch.

Nachdem also die Analysesubstanz so in die Schüttelzelle eingebracht worden ist, sich aber noch in dem Mikrobockergläschen auf den Platinarmen des Verschlusstoppers befindet, verfährt man genau so wie schon oben bei der Kontaktprüfung angegeben, bezüglich des Beprobens von Gaserstoff und Wasserstoff auf die Verbindung Halbdrette-Schüttelzelle. Vorher hat man sich denken lassen, dass das Niveau des Niveaugefäßes den verbrauchten Gaserstoff in der Schüttelzelle wieder bis zu einem Stand von ca. 9-9,5 cm ergibt. Man lässt man bei Niveaugleichheit möglichst genau den Stand in der Röhre ab. Dann erst drückt man den Verschlusstopf um 180°, wer in das Mikrobockergläschen mit der Waage in den inneren Teil und das Messin bzw. die Analysesubstanz sich löst. Hierauf setzt man den Schüttelzelle wieder in Betrieb, da die Hydrierung mindestens 1,5 bis 2.0 h. dauert, ist früheres Ablesen des Hg-Standes in der Schüttelzelle nicht notwendig. Zu beachten ist, dass die Hydrierung vollständig bei einem Überdruck von 40-50 mm Hg durchgeführt wird, demnach das Niveaugefäß 150 mm über dem Niveaugefäß sein muss. Die Hydrierung kontrolliert man die weitere Gasverbrauchnahme, die zum Schluss ziemlich langsam verläuft, ca. alle 10 min. Ist ein weiterer Verbrauch von Hg innerhalb 20 min nicht zu beobachten, d.h. sich bei Bemerkung einer eventuellen Kapazitätsnaheherung 3-mal der gleiche Stand bis auf 0,1 cm abgelesen, so ist die Hydrierung beendet. Man nimmt die Schüttelzelle von der Halbdrette ab, reinigt sie und kann dann ausschließlich eine neue Hydrierung beginnen, bzw. falls ein Reserveschüttelgefäß vorhanden ist, sofort eine neue Analyse durchführen. Eine mehrfache Verwendung des gleichen Kontaktes ist eventuell möglich, doch treten hierbei z.B. Fehler auf, deren Ursache im einzelnen noch nicht festgestellt werden konnte. Dies gilt insbesondere für die Hydrierung von schwer hydrierbaren Produkten wie z.B. Polystyrolen. Dies ungegen leicht hydrierbare Verbindungen zu analysieren, so bestehen gegen eine wiederholte Verwendung des gleichen Kontaktes dann keine Bedenken, wenn man sich mit einer Genauigkeit von 0-3% begnügt, während sonst sich die Reproduzierbarkeit auf 0,5-1% des Gehaltswertes beläuft. Eine mehrfache Verwendung des gleichen Kontaktes ergibt neben Material auch eine beträchtliche Zeiterparnis, da sich die Kontaktsättigung nacheinander erübrigt und unmittelbar nach Beendigung einer Hydrierung, mindestens solange, wie oben geschildert, in das Schüttelgefäß gegeben werden kann.

Berechnung der Hydrierjodzahl:

V_1 = Ges. Vol. der Apparatur zu Beginn der Hydrier.
(Schüttelente + Gasbürette) abzüglich 3 ccm
für Flüssigkeit

V_1 = dto. nach der Hydrierung

V_2 = Ges. Vol. zu Beginn der Hydrier. reduziert auf
und 760 mm Hg

V_2 = dto. nach der Hydrierung

P_1 = Barometerstand) zu Beginn der Hydrierung

t_1 = Temperatur)

P_2 = Barometerstand) nach der Hydrierung

t_2 = Temperatur)

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{(1 + 0,00366 \cdot t_1) \cdot 760} \quad V_2 = V_1 \frac{P_2}{(1 + 0,00366 \cdot t_2) \cdot 760}$$

$$H.J.Z = 0,011318 \cdot (V_2 - V_2)$$

V = Wägung in g

Die Kesselinhalt für die H.J.Z. drückt sich ebenfalls aus in g Jod/100 g Substanz. Die aufgenommene H_2 -Menge wird auf die äquivalente Menge Jod umgerechnet. Dazu dient der Faktor 0,011318 in der Endformel.

Besondere Hinweise: Die volumetrische Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffes bedingt ein möglichst temperaturkonstantes Arbeiten. Die Apparatur darf daher nur an einem Platz aufgestellt werden, der weitgehend frei von Temperaturschwankungen ist. Das Volumen der Schüttelente ist daher zur Auswiegen mittels Quecksilber oder anderer spezifischer Flüssigkeiten das Volumen zu bestimmen. Der Barometerstand und die Temperatur sind stets zu Beginn und nach Beendigung der Hydrierung abzulesen, um das H_2 -Volumen auf Normalbedingungen korrigiert wird. Das Quecksilber in der Bürette und dem Niveaufass muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, da - wahrensähnlich durch etwas Schlauchrieb - Verunreinigungen auftreten. Auf die Verwendung möglichst schweffel- freier Schlauchverbindungen und eines völlig reinen Wasserstoffs sei noch einmal ausdrücklich hingewiesen.

Debitposten				Zufluss	
Premien					
Arbeits					
34,5				225,5	
30,0					
34,6					
32,7					
Poly - Benzin A					
22,2				196,5	
23,0					
30,6				74,5	
35,3				181,5	
29,1				127	
62,0				197	
30,0				222	
				184	

zum Monat September d. J. von der
3500 Mark Abrechnung

Debitposten
Kreditposten

TABELLE II.

Versuche mit H₂ aber verschiedenen R₂ Konzentrationen
 Lösungsmittel: C₂H₅SO₄ - PA - ca. 30% je Ansatz.

000268

Reaktions- temperatur	g Katalysator mg Pd	Anfangs- kontakt- menge	Anteil an mg Pd	Substanz	Eintrag mg	Hydrat- dauer in Std.	Lebens- nach Std. wie lang	Bemerkungen
120°C	3g 200mg	0,15g	1mg	Poly-Benzol roh. S.	22,5	Monate viel zu gering	-	Hydratverlauf sehr langsam
120°C	3g 300mg	0,15g	2,5mg	"	36,7	2 1/4	137,5	langsam Hydratverlauf wegen Versuchsweise
120°C	3g 100mg	0,15g	5mg	heptan Fraktion	27,5	2	174	Sättigung und Hydratung ziemlich gut
120°C	3g 500mg	0,15g	25mg	"	24,5	2 1/2	196	" " " " gut
120°C	3g 2000mg	0,0615g	40mg	Poly-Benzol roh. P.	36,5	6	190	Kontaktsättigungsverlauf langsam, Hydratung gut
120°C	3g 2000mg	0,9232g	620mg	"	-	-	-	Sättigung sowie Hydratung sehr langsam
120°C	3g 2000mg	0,2462g	160mg	"	26,5	6	-	Monate viel zu gering daher abgebrochen
150°C	3g 100mg Pd	0,15g	5mg	"	37,5	2 1/4	95	Hydratverlauf zu langsam
120°C	3g 100mg	0,15g	5mg	heptan Fraktion	42,5	2 1/2	205	Sättigung und Hydratung gut

Reaktion Aktivitätsdruck
 Operanz-Hoffen

T A B E L L E I I I .

000269

Versuche mit HK5 über verschiedenen Trocknungstemperaturen
 - Lösungsmittel: Eisessig PA Riedel, Kontaktmenge ca. 0,15 g.

Richtwerte für die Aktivierung

Operiertemperatur tunden °C	Substanz	Einsparung mg	Hydratanz in Std.	Zustand, HJZ nach 3 Std. sta- lind
3 Std. 150 °C	Poly - Benzol	29,5	3 1/4	Ähnlich zu geringe Ab- nahme viel zu niedrig
3 Std. 250 °C	"	28,0	3 1/4	zu niedrig
3 Std. 400 °C	"	29,0	3 1/4	140,5
3 Std. 600 °C	"	29,5	2,3 A	149,5
3 Std. 800 °C	"	34,4	3	154
3 Std. 800 °C	"	36,0	2	165,5
3 Std. 800 °C	"	34,5	2,72	165
3 Std. 1000 °C	"	33,5	nach 2 Std. abgebrochen, da nach 2. Ste- permeierte. Abnahme zu verzehren.	
3 Std. 1000 °C	"	30,5	"	"
bei 1000 °C voraktiviert 3 Std. 300 °C	"	33,0	2,72	137
bei 1000 °C voraktiviert 3 Std. 1000 °C	"	33,5	nach 2 Std. abgebrochen da fast keine Abnahme zu verzehren	
3 Std. 800 °C	"	33,0		165,5
bei 700 °C voraktiviert 3 Std. 800 °C	"	35,0		166
bei 700 °C voraktiviert 3 Std. 800 °C	"	30,5		165
bei 700 °C voraktiviert 3 Std. 300 °C	"	29,9		158

Einsatzprodukt	Hydrierkontakt einigs. Temp.	Leungsmittel	Wänge ca 3	Substanz Zinnapp in g	Schütteldauer	Gasdruck % J. Z.
Polybenzin aus C ₂ H ₄	450g	Flüssig pA	3	25,3	3	139
Dihydroxyben techn.	"	"	"	29,1	3	161
Poly Benzin A	"	"	"	26,7	3	163
Benzin I	"	"	"	23,7	2,5	79
Poly Benzin B	"	"	"	33,7	3	168
Benzin II CII	"	"	"	27,9	2	64
Flisprebenzin III	"	"	"	40,7	2	5,3
" IV	"	"	"	51,7	2	6,5
Benzin V gas. Fr.	"	"	"	35,1	2,5	69
Heptan technisch	"	"	"	24,3	2	222
Benzin VI spez. Prod.	"	"	"	30,1	2	121
Heptan destilliert	"	"	"	22,7	2	241
Dihydroxyben (rein)	"	"	"	26,7	3	225
Ölsäure technisch	"	"	"	42,1	2	88,4
Dihydroxyben	"	"	"	17,1	3	412
Poly Benzin C	"	"	"	23,6	3	221
" D	"	"	"	30,5	3	176
" E	"	"	"	29,1	3	183
" F	"	"	"	37,8	3	39
Flisprebenzin V	"	"	"	55,4	2	2,7

F d Kontakt 10% = 1g
auf Silika = 0,1 g =
Hilfsart von der
Katalysator A, B, C
abhängig

000272

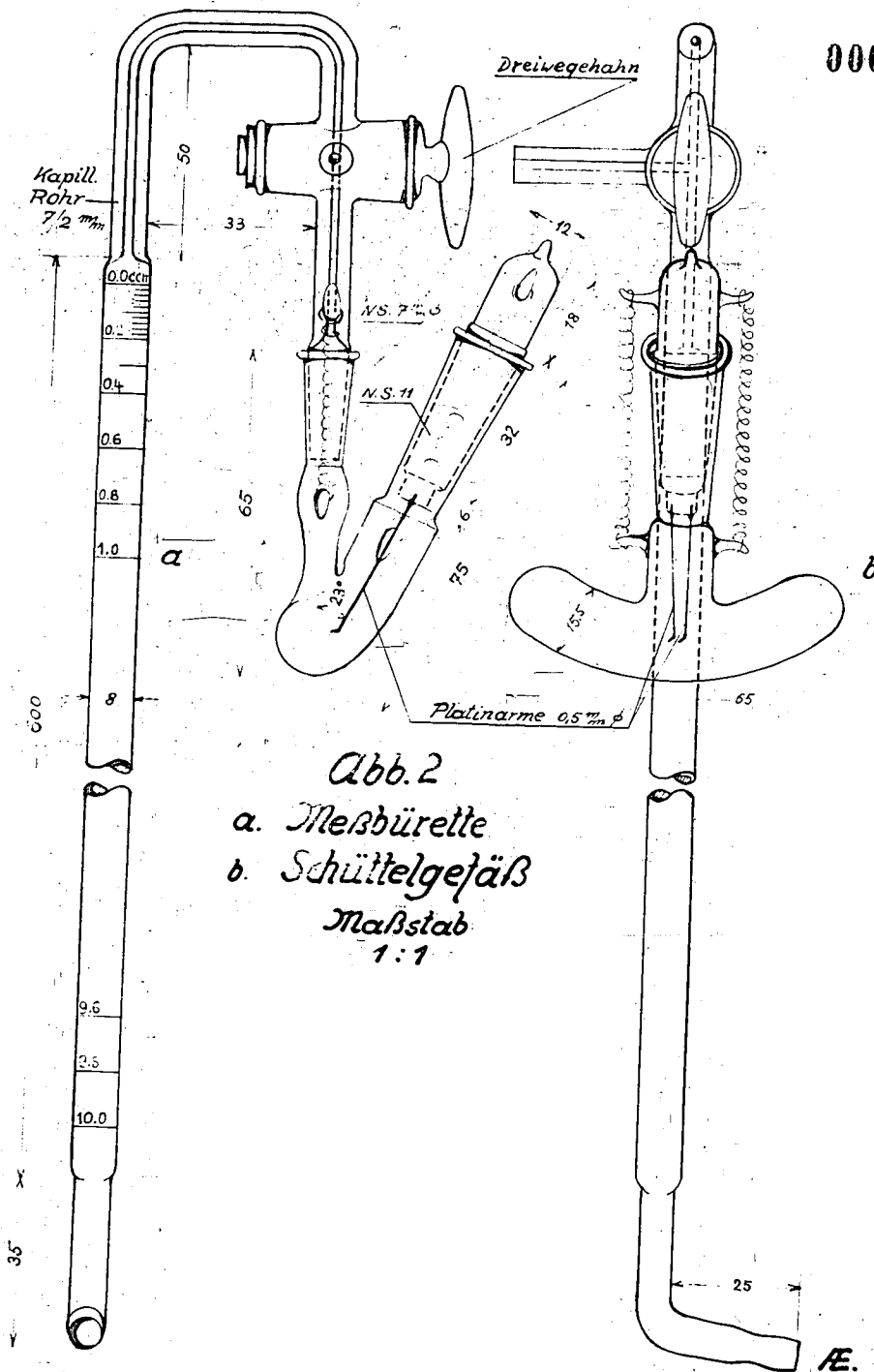


Abb. 2
a. Meßbürette
b. Schüttelgefäß
Maßstab
1:1