

RUHRBENZINAktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

13. Okt. 1941

3445-30/5 01-104

Abl.:

Ber. Nr.

Bestimmung der Jodzahl von Benzin und Dieselölen.
(Mikro-Methode)

Reagenzien

Methylalkohol, reinst, wasserfrei und frei von Aceton; Natriumbromid p.A., bei 130° im Trockenschrank getrocknet; Chloroform p.A., Brom p.A.

$\frac{n}{10}$ Bromlösung. Man sättigt eine größere Menge (1 l) Methylalkohol mit Natriumbromid, wozu ca. 150 g erforderlich sind. Die Sättigung wird durch Schütteln in einer Maschine beschleunigt und dauert ungefähr 1 Std. Zweckmäßig wird stets eine gewisse Menge dieser gesättigten Lösung vorrätig gehalten und im Dunkeln aufbewahrt. Von dieser Vorratslösung gießt man 500 ccm in eine braune Flasche (zweckmäßig durch ein großes Faltenfilter) und gibt mittels einer kalibrierten Pipette 1,3 ccm Brom p.A. hinzu. Nach kurzem Umschütteln ist die Lösung gebrauchsfertig.

Eine 10 %ige wässrige Lösung von Kaliumjodid (Jodkalium p.A.)

$\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung. Einprozentige Stärkelösung als Indikator.

Apparatives

100 ccm Pulverflaschen mit tadellos schließendem Schliff, geeichte normale 5 ccm Pipetten und 1 ccm kalibrierte Pipetten, eine Spezialbürette (siehe Zeichnung), mehrere Spezialpipetten, die in folgender Weise hergestellt werden:

Jenaer Kapillarglas von 1 mm l.W. wird zu einer feinen Spitze ausgezogen. Die Gesamtlänge der Pipette soll 30 - 35 cm betragen. Ungefähr 10 cm von der Spitze an gerechnet, wird mit einem Glasmesser eine feine, kreisrunde Markierung angebracht, oberhalb dieser, in einem Abstand von ca. 60 mm, eine zweite

000331

Abt.:

Markierung. Das Volumen zwischen diesen beiden Marken wird nach wiederholtem Reinigen der Pipette mit Chromschwefelsäure, Wasser und Methanol p.A. durch Auswiegen mittels reinstem, mehrfach destilliertem Quecksilber festgestellt. (Mindestens 15 - 20 Wägungen) Aus den erhaltenen Zahlen wird das arithmetische Mittel errechnet und dieser Wert als das "Einwaagevolumen" bezeichnet. Es beträgt bei Anfertigung der Pipetten nach obiger Vorschrift ca. 0,05 ccm. Zur Ermittlung der eigentlichen Einwaage muß also dieses Volumen noch mit der Dichte des zu untersuchenden Benzines multipliziert werden.

Ausführung

Man pipettiert aus der zu untersuchenden Benzinprobe, die möglichst eine Temperatur von 20°C haben soll, mittels der Spezialpipette das "Einwaagevolumen" ab und löst in 5 ccm Chloroform, die sich in einer 100 ccm Schliffflasche befinden. Nach kurzem, vorsichtigem Umschütteln pipettiert man mittels der 1 ccm Pipette 0,5 ccm heraus und löst in 5 ccm $\frac{n}{10}$ Bromlösung, die sich ebenfalls in einer 100 ccm Schliffflasche befinden. Man schüttelt abermals vorsichtig zwecks gleichmäßiger Verteilung des Benzins im Methylalkohol, verschließt die Flasche mit dem Schliffstopfen und stellt ins Dunkle. Die Reaktionsdauer beginnt in dem Augenblick, in dem die gesamten 0,5 ccm Chloroformlösung zu der methylalkoholischen Bromlösung hinzugegeben sind und wird am besten mit einer Stoppuhr gemessen.

~~Nach genau 2 Minuten werden 3 ccm Jodkaliumlösung hinzugegeben. Man schüttelt erneut vorsichtig 20 - 30 sec. zwecks restloser Umsetzung des unverbrauchten Broms mit dem Jodkalium und titriert sofort mit $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung. Danach fügt man einen kleinen Guß Stärkelösung hinzu und titriert auf farblos. Ein Blindversuch ist in gleicher Weise durchzuführen.~~

000332

Besondere Hinweise

~~Es hat sich in der Praxis herausgestellt, daß die größten Schwierigkeiten und Fehler beim Pipettieren der kleinen Benzinmengen~~

RUHRBENZINAktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.:

Bestimmung der Jodzahl von
Benzinen und Dieselölen.
(Mikro-Methode)

- 3 -

Ber. Nr.

mittels der Spezialpipette auftreten. Grundsätzlich ist darauf zu achten, daß schnell gearbeitet wird, damit Verluste durch Verdunstung nicht entstehen können. Auch soll die Pipette nicht zu lange in der warmen Hand gehalten werden, da hierdurch gleichfalls Verluste oder zumindest Fehler entstehen können. Beim Pipettieren selbst ist darauf zu achten, daß das Einwaagevolumen genauestens in die 5 ccm Chloroform hineinpipettiert wird. Vor dem Lösen in Chloroform sind kleine, evtl. an den Pipettenspitzen haftende Benzinspuren durch vorsichtiges Abstreifen an der Wand des Benzinvorratsgefäßes zu entfernen. Das Gleiche hat sinngemäß zu geschehen, wenn das Benzin in Chloroform gelöst ist, d.h. in diesem Falle ist die Pipette vorsichtig an der Glaswand der 100 ccm Schliffflasche, in der sich die 5 ccm Chloroform befinden, abzustreifen. Dieser Vorgang bedarf einiger Übung, läßt sich aber doch innerhalb kurzer Zeit mit Sicherheit erlernen.

Zur Bestimmung der Einwaage ist bei Benzinen und Dieselölen, wie schon betont, das Volumen der Spezialpipette mit der Dichte der zu untersuchenden Substanz zu multiplizieren. Zur Analyse werden nach dem Lösen des Benzins in Chloroform nur 0,5 ccm benötigt, als Einwaage ist zur Berechnung der Jodzahl also nur der zehnte Teil einzusetzen. Nun ist aber das Chloroformvolumen um das Volumen der Benzineinwaage verneht worden, beträgt also jetzt bei Anwendung der oben erwähnten Spezialpipetten ca. 5,05 cm³. Dadurch entsteht in der Berechnung ein Fehler von fast genau 1 %, d.h. die Jodzahl wird um 1 % des Gesamtwertes zu tief gefunden. Zu dem gefundenen Jodzahlwert ist daher in allen Fällen 1 % hinzuzuaddieren.

Bei der Titration mit Thiosulfat ist darauf zu achten, daß kurz vor dem Farbumschlag blau- farblos nur noch mit halben und Viertel tropfen titriert wird, da sonst Fehler entstehen können, die bis zu 1 % betragen. Bei einiger Übung bereitet auch dieses keinerlei Schwierigkeiten.

Sollten bei der Durchführung der Analysen Jodzahlen von 5 und

000333

tiefer zu erwarten sein, ist es vorteilhafter und genauer, statt einer Einwaage von 0,05 ccm eine solche von 0,2 ccm oder sogar 0,3 ccm zu wählen.

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die 5 ccm methyalkoholischer Bromlösung aus der Vorratsflasche mittels geeicherter 5 ccm Pipette abzupipettieren und nicht mittels einer Bürette abzumessen, da in diesem Falle durch die Adhäsion der Bromlösung an der Wand der Bürette und das dadurch bedingte Nachlaufen die Meßgenauigkeit stark beeinträchtigt wird.

Berechnung

Die Berechnung der Jodzahl erfolgt nach der Formel:

$$\frac{(a - b) \cdot f \cdot 0,00254 \cdot 100}{E}$$

- a = titrierte ccm $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung beim Blindversuch,
 b = " " " " Hauptversuch.
 f = Faktor der Thiosulfatlösung.
 E = Einwaage in Gramm.

0,00254 bedeutet diejenige Menge Jod, die einem ccm $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung äquivalent ist.

Zahlenbeispiel (Substanz: Hepten aus AK-Benzin, Fraktion 92 - 93°C)

0,0468 ccm = 32,8 mg mittels Spezialpipette gelöst in 5 ccm CHCl₃

a = 22,90 ccm $\frac{n}{50}$ Natriumthiosulfatlösung,

b = 20,70 " " "

f = 1,155 E = 0,00328.

$$\text{Jodzahl} = \frac{(22,90 - 20,70) \cdot 1,155 \cdot 0,00254 \cdot 100}{0,00328} = 198,8$$

Wie bereits oben erwähnt, muß zu diesem gefundenen Wert 1 % hinzugezählt werden, so daß die nunmehr endgültig richtige Jodzahl

198,8

+ 1 % 2,0

200,8 beträgt.

000334

RUHRBENZIN
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.:

Ber. Nr.



20 cm³

Spezial-Pipette

Spezial-Burette

Jenaer-Kapillarglas

Vol. 50 cm³
Teilung 0,00

190

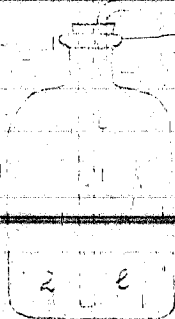
1 mm

1 mm

350

60

100



000335