

I-104

B e r i c h t :

Zur Untersuchung olefinreicher Benzine, insbesondere auf ihren Gehalt an
Aromaten.

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
Einleitung.	1
1.) Prüfung der Benzine auf besondere Bestandteile (Tafel 1)	1
a) Ketone und ihre Entfernung. Entfernung als Hydrazone. Entfernung als Oxime.	2 2 2
b) Alkohole.	2
c) Ester.	2
d) Peroxyde.	3
e) Konjugierte Di-ene.	3
2.) Bestimmung der Olefine.	4
a) Die Jodzahl.	4
b) Entfernung der Olefine durch Addition von SO_2 .	6
c) Verfahren nach Riessenfeld u. Bandte mit 85-92 %iger Schwefelsäure.	6
3.) Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen.	6
a) nach Lange-Berl.	6
b) nach Kattwinkel.	6
Abänderung der Methode von Riessenfeld und Bandte.	6
4.) Verknüpfung von chemischen Methoden für die Summe von Aromaten + Olefinen mit physikalischen Methoden.	7
a) Mittels des Anilinpunktes nach Garner.	7
b) Übertragung der Berechnung auf das Verfahren von Riessenfeld und Bandte.	8
c) Versuch einer verbesserten Rechnung.	9
d) Aus der Dichte vor und nach chemischer Behandlung.	9
5.) Rein physikalische Verfahren zur Bestimmung der Aromaten.	9
a) Das Lösungsvermögen.	9
b) Das Raman-Spektrum.	10
c) Auswertung der Refraktion.	11
a' nach Watermann	11
b' unser Verfahren	11
c' nach Thomas, Bloch und Hookstra.	11
6.) Auswertung des U.V.-Absorptionsspektrums.	12
Zusammenfassung.	15

B e r i c h t:

Zur Untersuchung olefinreicher Benzine, insbesondere auf ihren Gehalt an
Acetylen.

Von Dr. R. Roth, Analyt.-Chem.-F. und Dr. B. Tamm, Physikal.-Labor., Oppau.

Einführung:

Das Verfahren des Oppauer Laboratoriums, Olefine durch Polymerisation mit eiskalter Schwefelsäure zu bestimmen, versagt bei olefinreichen Benzinen. Auch die Bestimmung der Sätze von Aromaten und Olefinen stößt bei solchen auf Schwierigkeiten. Die polymerisierten Olefine werden von konzentrierter Schwefelsäure nicht vollständig gelöst und auch die Bestimmung von Naphtalen (bei gleichem Fehler). Die Rückstände bei der Schwefelsäure-Extraktion, die einen zu hohen Gehalt an Naphtalen ergeben, der mit dem spezifizierten Gehalt nicht in Einklang steht, es sind also in den Rückständen Stoffe vorhanden, die ebenfalls den Analysenpunkt erniedrigen.

Stößen kann bei der Bestimmung dieser im Gehalt an Aromaten, Aminen und anderen Stoffen, auf die also vorher geprüft werden muss, wenn sich um nach neuen Verfahren hergestellte Benzine handelt.

1.) Prüfung der Benzine auf besondere Bestandteile (Tabelle)

a) Ketone und ihre Entfernung.

Ketone sind in olefinreichen Benzinen häufig vorhanden und stören die Benzolbestimmung. Die bekannten qualitativen Reaktionen sind zum Teil nicht empfindlich und wohl nicht eindeutig. Acetonabtestung ist für die Bestimmung von Ketonen mit α -Dinitrobenzol.

Zur quantitativen Bestimmung dient die Methode von Fieser, bei der Hydroxylaminhydrochlorid in alkalischer Lösung

Da bei der spektroskopischen Bestimmung der Aromaten die Ketone durch ihre Absorption stören, müssen sie entfernt werden. Da Bisulfidlösung höhere Ketone nicht entfernt, muß man sie als Hydrazone oder als Oxime entfernen.

Entfernung als Hydrazone.

Nach einem von Dr. Friedrichsen, Oppau, erprobten Verfahren kocht man das Benzol einige Stunden mit frisch destilliertem Phenylhydrazin am Rückfluß, destilliert dann das Benzol anfangs unter gewöhnlichem Druck, dann im Vakuum von den Hydrazonen ab und entfernt mitübergegangenes Phenylhydrazin durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und wäscht anschließend mit Lauge und Wasser aus.

Das Verfahren hat den Nachteil, daß bei höheren Destillationstemperaturen Nebenreaktionen auftreten und neue störende Absorptionen entstehen.

Entfernung als Oxime.

Man löst 200-500 g der aus der Ketonsubstanz herabgehenden Oxime in wenig Wasser, gibt das nötige feste Kaliumhydroxyd hinzu und je 50 ccm Alkohol und Benzol. Die Lösung, die nicht homogen zu sein braucht, wird einige Stunden am Rückfluß gekocht und nach Erkalten durch Zusatz von 200 ccm 10 % iger wässriger Natronlauge das Benzol abgeschieden und mit Wasser nachgewaschen.

Die Erniedrigung des Siedepunktes durch Ketone ist durchschnittlich 1,5° für 1 Teil (vgl. Tafel 1).

b) Alkohole.

Höhere, nicht wasserlösliche Alkohole, die durch ihre Molekulargröße bestimmt sind, könnten gelegentlich nachgewiesen werden.

c) Ester.

Die Sulfate sind oft nachzuweisen.

d) Peroxyde.

Peroxyde sind in olefinreichen Benzinen sehr häufig.

Viele Peroxyde machen erst unter hydrolytischer Einfluß von Säure Jod aus Jodkali frei. (Analyse nach Höck und Schrader, Brennstoff-Chemie 1937, 5). Das sind also Bedingungen, die Olefine polymerisieren. Wir versuchten vergeblich die Entfernung der Peroxyde durch Schütteln mit aktiver Kohle, Zinkstaub, $Fe(OH)_2$, oder durch Zugabe von Hydrazin oder Phenylhydrazin. Schütteln mit 10-%iger Bisulfit-Lösung entfernt zwar die Peroxyde, bewirkt aber gleichzeitige Polymerisation der Olefine, so daß eine Wasserdampf-Destillation nicht mehr um ein von Gum freies, zur motorischen Prüfung geeignetes Benzin zu erhalten.

Besser gelang uns die Zerstörung der Peroxyde durch vorsichtigen Zusatz einer alkoholischen, alkalischen Lösung von Eisenkarbonat. Die Probe mit dieser Probe damit nicht mehr reagierte. Das überschüssige Eisenkarbonat zerstörte wir mit einigen Kubikzentimetern $n/4$ -Hydrochlorid und abfiltrierten ab.

Bei dem besonders peroxydreichen Benzin 34 stieg durch Entfernung der Peroxyde die Oktanzahl um 3. Die Neigung zur Peroxydbildung war demnach um den stärksten Di-Isolen geringer zu sein als bei Diisopentyl- und Diisobutylbenzinen. Sie blieb bestehen nach Entfernung der Benzolgruppen Di-Isolen mit Maleinsäure-Anhydrid. Auch die geringe Benzolgruppenzahl bei Diisobutylbenzinen wurde bei Benzinen mit guter Benzolgruppenzahl durch Zugabe von 2,3-Dimethyl-butadien 1,3 oder Tetralinperoxyd über die Oktanzahl etwas beeinflusst, aber nicht die Benzolgruppenzahl. Den Zusammenhang zwischen Benzolgruppenzahl und Benzolgruppenzahl scheint also nicht zu bestehen.

1.5. Entzuglerter Benzol

Die Entfernung der Peroxyde bei der Destillation wurde durch Zugabe von Maleinsäure-Anhydrid mit diesen Werte beider. Die Destillation wurde im Dreifachröhren, Oppau, nach der etwas abgeänderten Katalase-Beimethode durchgeführt.

2.) Bestimmung der Olefine.

a) Die Jodzahl.

In letzter Zeit haben sich viele Veröffentlichungen mit der Jodzahl befasst. Wir müssen feststellen, daß es keine ^{allgemein gültige} ~~allgemein gültige~~ Methode gibt. Zieht man auch noch höher siedende Petroleum- und Dieselöl-Fractionen heran, gibt bald die Methode nach Hamus (J Br in Eisessig), bald die nach H. Ithiney (Br in CCl_4 unter Abzug des substituierbaren Broms) die höhere Addition (z.B. Hamus 2,2; Ithiney 45). Nach der Kaufmann'schen Methode (Na Br₂ in CH_3OH) fanden wir zwar bei Probe 94 mit dem nach Ithiney gefundenen höheren Wert übereinstimmende Werte, aber die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes zeigte, daß unerwarteterweise zu 60-70 % Substitution eingetreten war und wie leicht/Reaktion nach $-CH = CH - + 2 Br - - CBr - CH - HBr$ verlaufen war.

Im allgemeinen gelang es bei Verwendung Benzol als Lösungsmittel die Methode von Ithiney den höheren Wert. Das auch unbekanntes Verhalten des Benzols bei der Reaktion zeigte die Bestimmung der Jodzahl nach Hamus mit 2 verschiedenen Methoden. Die Differenzen betrugen bei 94 fast 10 % bei Zugabe von etwa $FeCl_2$ oder Wasser wirkte nicht beschleunigend.

Durch Vergleich der gemessenen Refraktanz $n_D^{20} = \frac{2}{3}$ mit der aus der Elementaranalyse, der Atomrefraktionen und dem ^{Refraktionsindex} ~~Refraktionsindex~~ der Zahl Doppelbindungen die der Jodzahl entsprechen, berechneten Refraktanz, läßt sich der Aromatengehalt berechnen. Bei Benzolen, die aromatischer sind, läßt deren Aromatengehalt durch die Ultraviolet-Absorption sich feststellen. Es läßt sich also umgekehrt auch refraktometrisch die Jodzahl berechnen. Der geringe Überschuss des refraktometrisch festgestellten Aromatengehaltes, der mit den Jodzahlen nach Ithiney berechnet wurde, über den spektrometrisch gefundenen zeigt, daß die höheren Ithiney'schen Werte die richtigen sind (Tabelle 4). Der gefundene geringe sichtbare Aromatengehalt, d.h. der Überschuss der refraktometrischen Jodzahlwirkung 20 Min. nach Bin
50 Min.

zahl über die titrimetrische, ist sogar zu erwarten, da auch bei der Ibbiney'schen Methode eine Teil der Olefine sich durch Polymerisation der Bestimmung entziehen wird. Der Einfluß des optischen Inkrements der Di-ene dürfte in unseren Fällen zu vernachlässigen sein, da ihre Menge gering oder Null war, und bei den an der Doppelbindung substituierten Di-enen, deren Kräfte wegen der geringen Beständigkeit der anderen anzunehmen ist, das Inkrement geringer ist.

Bei den Polymerbenzinen 1057 und 941 S wurde das Verhalten gegen Hammettsche Jodlösung näher studiert. Sie zeigte sich bei gleichem Jodüberschuß nicht nur abhängig von der Einwirkungszeit, sondern auch bei gleicher Einwirkungszeit abhängig vom Überschuß. Im letzteren Fall lag der Wert höher und erreichte den nach der Ibbiney'schen Methode bestimmten des addierten C_{10} Kohlenwasserstoffes konkurriert also mit der Addition eine Polymerisation. Die Stöchiometrie vom Überschuß ist nach Faragher, Orus und Garner (Ind. Eng. Chem. 56, 1934) für Di-Olefine charakteristisch. Jedoch sind sie kaum limitiert, da die Bestimmung nach Kaufmann nach vorsichtiger Entfernung der Polymeren mit Na_2CO_3 (vgl. Abschnitt "Peroxide") nur geringen Gehalt an C_{10} Kohlenwasserstoff im Descriptions-Spektrum bestätigt. Dagegen zeigt der Vergleich der Descriptions der Einzelaktionen mit den für Mono-Olefine zu erwartenden Werten deutlich die Gegenwart disjunktiver Di-Olefine, namentlich in den Fraktionen mit $C_{10} \pm 1$ Gehalt.

Schließlich wurde noch nach einer von Dreifeldbach, Oppen, angeleitete Abänderung der Tausch'schen Methode der Analyse von C_{10} Kohlenwasserstoffen bestimmt, aber hier bereits, auf die Magerkeit, in der die Methode angewandt wird (vgl. Diagramm 4).

Eine allgemein gültige Methode zur Bestimmung der wahren Zahl der Doppelbindungen läßt sich also nicht erwarten. Der Fall nach Schulz, v. Braun und Schulz bei vielen ungesättigten Bindungen (hoher Jodzahl, Infolge dessen so hohe Werte der Olefine starke Abweichungen zeigen).

x) Diagramm 2

b) Entfernung der Olefine durch Addition von SO_2 :

(Faragher, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 2, 18 (1930))

Die Addition ist unvollständig. Die Destillate zeigen noch hohe Jodzahlen während Aromaten angegriffen werden, wie besondere Versuche zeigen.

c) Verfahren nach Riesenfeld und Banits mit 85-92 %iger Schwefelsäure.

(Lunge-Berl. 8. Aufl. II 1, 116).

Trotz mehrstündigen Schüttelns ist mit 92 %iger Säure die Polymerisation nicht immer vollständig. Schon Jostes (Olj und Kohle 4, 1028) hat festgestellt daß bei Spalt- und Polymerbenzinen 96 %ige Säure nötig ist.

3.) Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen.

a) nach Lunge-Berl. II, 1, 117, mit 100 %iger Schwefelsäure.

b) nach Kattwinkel (Lunge-Berl. II 1, 118) mit Phosphoroxylid-Schwefelsäure.

Aus früheren Untersuchungen in Oppau ist bekannt, daß beide Methoden sehr starke Kohlenwasserstoffe (und damit die meisten Naphtene) stark angreifen. Andererseits werden viele Polymerisationsprodukte von der Säure nicht gelöst.

a) Abänderung der Methode von Riesenfeld und Banits.

Verfahren von Town zur Trennung (Journ. Petri. Techn. 7, 1931, S. 34) - (Polymerisation mit 85- und 96 %iger Schwefelsäure und nachfolgender Destillation wie bei Riesenfeld und Banits).

Town will durch Behandlung mit 85 %iger Säure und nachfolgender Destillation nur die Olefine entfernen, in einer zweiten Probe mit 96 %iger Säure und Destillation Olefine + Aromaten. Jedoch ist die Polymerisation mit 85 %iger, ja selbst 92 %iger auch bei mehrstündigen Schütteln noch unvollständig. Wir prüfen dies durch die Jodzahl der Destillate und den Siedepunkt der spektroskopisch aromatenfreien Benzine.

- 7 -

Selbst 96 %ige Säure polymerisiert nicht immer vollständig, oder es gehen bei der Destillation hochsiedender Benzine polymerisierte ^{Olefine} ~~Benzin~~, teilweise nach Wiederaufspaltung, mit über.

Immerhin ist Behandlung mit 96 %iger Schwefelsäure und nachfolgende Destillation in der Regel bei Olefinreichen Benzinen die beste Methode, um die Summe von Aromaten und Olefinen zu bestimmen.

Der so erhaltene Wert stimmt auf $\pm 0,5\%$ überein mit den Werten

- 1.) nach Kattwinkel, wenn keine Naphtene vorhanden waren (Anilin-punkt 1).
- 2.) mit denen nach Garner (vgl. im Folgenden).
- 3.) wenn die Destillate von der Behandlung mit 85 %iger Säure mit 96 %iger weiterbehandelt wurden und die Summe von Absorption (85 %), Destillationsverlust (85 %) und Absorption (96 %) des Destillates gebildet wurde. Eine weitere Destillation nach der letzten Behandlung mit konzentrierter 96 %iger Schwefelsäure zeigte dann keinen Rückstand über den Siedepunkt des ursprünglichen Benzins.

4.) Verknüpfung von chemischen Methoden für die Summe von Aromaten + Olefinen mit physikalischen Methoden (vgl. Tafel 4).

a) mittels des Anilinpunktes nach Garner:

Wir erwähnten soeben, daß man aus der Differenz der Anilinpunkte vor und nach Behandlung mit aromaten entfernenden Methoden nach Esgard (J. Soc. Chem. Ind. 1921 (40) 207) die Aromaten bestimmen kann. Es dürfte denn kein Zweifel vorhanden sein, die den Anilinpunkt ebenfalls erniedrigende, und auch keine Esters, Alkohole usw. Ketone haben, wie Versuche zeigten, etwa denselben Faktor wie Aromaten. Den Einfluß des Olefins auf den Anilinpunkt und also insgesamt Rechnung getragen werden.

Verfahren nach Garner (Journ. I. P. T. 4 (1928), 621).

Garner verknüpft die Bestimmung der Summe von Aromaten und Olefinen durch

Behandlung mit rauchender Salpetersäure mit einer Bestimmung aus dem Anilin-

punkt.
Er niert bei -10° , indem er das Pulver zur rauchenden Salpetersäure tropfen läßt. Aus der Absorption erhält er eine erste Gleichung, indem er setzt

$$x \text{ Gewichts-\% Aronaten, } y \text{ Gewichts-\% Glufine, Volumenzunahme } B$$

Er bringt also für aronatreiche Proben durch die Bestimmung des Gewichts-% mit Volumen-% eine korrekte Angabe über die Verhältnisse des Aronategehaltes.

Eine zweite Gleichung erhält er, indem er die Dichte über das Anilinpunktes durch Glufine gemittelt der der Aronate mit dem Aronategehalt T (aus G. 1)

$$x + 2/5 y = A.$$

Ist B die Dichte der Probe, $0,866$ die der Aronate, T die der Glufine die der Dichte der nicht-aromatischen Bestandteile D (aus G. 2) dann wäre, so gilt

$$0,866 x + 0,800 y + 0,800 z = 100 D$$

Daraus ergeben sich die Gewichts-% $x = 4/3 (5A - 2B)$, $y = 5/3(A - B)$.

$$\text{Aronaten Volumen-\% } z = x \cdot \frac{1,186}{1,186} + y \cdot \frac{1,186}{1,186} = 1/3 (3A - 2B) \cdot \frac{1,186}{1,186 - 1,186}$$

Bei einem Aronategehalt unter 10% kann man sich an folgendem Beispiel orientieren
 $y = 10\%$ Glufine = $2,0\%$

Weder bei der Darstellung der Probe, noch bei der Analyse sind die Glufine- und Aronate-Verhältnisse sich als genau zu erweisen.

1. Übertragung der Bestimmung des des Volumen-% auf die Bestimmung des

Es wurde nun versucht, ^{auf dem} diesen Körper durch die Bestimmung des Aronate- und Glufine- und durch die Bestimmung des Aronate- und Glufine-gehaltes zu bestimmen. Die Bestimmung des Aronate- und Glufine-gehaltes ist die Bestimmung des Aronate- und Glufine-gehaltes.

ten Aromatenwerte vergleicht, namentlich wenn dieser Wert einwandfrei Nurd ist

c) Versuch einer verbesserten Rechnung.

Es wurde nun versucht, eine korrekte Rechnung aufzustellen:

I. x' Vol% Aromaten + y' Vol% Olefine - V. Volumenabnahme

II. $0,886 x' + 2/5 y' d - A$ (nach Tizard)

III. $100 D - 0,880 x' + (100 - x) d.$

Hier ist D die gemessene Dichte des Benzins,

0,880 die der Aromaten,

d die Dichte der Olefine, von der angenommen ist, daß sie in jeder Fraktion der der Paraffine parallel läuft.

Jedoch geben auch diese Gleichungen keine besseren Ergebnisse.

Bei den aromatenfreien Benzinen müsste die Beziehung bestehen:

$$A = 2/5 VD$$

Diese ist schlecht erfüllt. Vgl. Tabelle 3.

Die Verteilung der Olefine in den Fraktionen läuft also der der Paraffine nicht parallel.

d) Aus der Dichte vor und nach chemischer Behandlung.

Infolge der ungleichmäßigen Verteilung der Olefine in den Fraktionen ist diese Berechnung nur auf die Einzel-Fractionen anwendbar, nicht auf das Gesamtbenzin.

e.) Reine physikalische Verfahren zur Bestimmung der Aromaten.

a) Das Lösungsvermögen.

Da Olefine die Aufnahme und den Ton der Farbstoffe beeinflussen, ist die Benutzung des Lösungsvermögens für Farbstoffe unmöglich.

Es ist dann $x' = \frac{a}{2} - \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b}$, wo

$$\frac{a}{2} = 37,9 D - 1/5 V = 0,547 A = 21,25$$

$$b = 189,5 A = 75,8 VD.$$

b) Das Raman-Spektrum.

Das Raman-Spektrum ist grundsätzlich natürlich zur Aromaten-Bestimmung geeignet, praktisch aber wohl vorläufig nur für Einzelfälle oder Fraktionen verwendbar.

c) Auswertung der Refraktion (Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Verlag Enke, Stuttgart, 1912.)
Vgl. Tafel 4.

- a' nach Watermann
- b' unser Verfahren
- c' nach Thomas, Bloch und Hockstra.

Aus dem Brechungsindex n , der Jodzahl JZ , die die Zahl der Definschen Doppelbindungen mit dem Inkrement F angibt, und der Dichte d läßt sich mit Hilfe einer oder mehrerer weiterer Größen die Zahl der aromatischen Doppelbindungen und damit der aromatischen Sechseringee s berechnen.

a' Die Methode von Watermann (Journ. Inst. Petr. Techn. 8, 135 und 2, 66), benutzt die Differenz der Brechung vor und nach Hydrierung oder Sulfurierung. Sie beruht durch schnurstrichliche Gleichheit der Molegewichte der verschiedenen Klassen voraus. Die Schwierigkeiten der Sulfurierung gehen aus den oben gemachten Ausführungen hervor.

Bei der Änderung der Brechung durch Hydrierung der Aromaten müßte natürlich dem Vorliegen von Mono- und P-Olefinen Rechnung getragen werden (stufenweise Hydrierung, Bestimmung der Jodzahl usw.)

b'. Da die Elementar-Analyse der Kohlenstoffe nur zur Verfügung stand, lag es für uns näher, die Summe der Aromatrefraktionen ($\frac{D \cdot C}{2}$ bzw.) und des Inkrement F der Doppelbindungen (berechnet aus der Jodzahl) zu finden und diese mit der gemessenen Refraktion zu vergleichen. Kenntnis des mittleren Molegewichtes war hierbei nicht erforderlich.

Ist n die Brechung, d die Dichte des Benzins, x die Zahl der Benzolringe in 100 g, so gilt:

$$z = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} \quad \text{(Da Atomrefraktion } R = \frac{\text{Jodzahl}}{254} \cdot D(n))$$

Setzt man die Zahlenwerte für $F = 1,135$, Molekulargewicht 98 und Dichte des Benzols 0,880 ein, so erhält man:

$$x \text{ Vol\% Benzol} = 17,16 \times D_{(n)}$$

Fehler-Rechnung:

Da die Elementar-Analyse auf 0,3 % C 0,1 % H genau ist, so ist der dadurch entstehende Fehler, wenn man die Werte der Refraktivfraktionen 2,4 und 1,2 und die Atomgewichte 12 und 1 einsetzt:

$$0,3 = 2,4/12 \cdot 0,1 \cdot 12 = 0,24$$

Berücksichtigt man noch den Fehler in spezifiziertem Gewicht mit 0,1 % so

$$\frac{1}{n^2} \cdot \frac{1}{n^2} \cdot 100 = 0,11 \cdot 100 = 11,11\%$$

$$(0,24 + 0,25) \times 17,16 = 8,14 \text{ Vol\% (} \delta = 0,0001 \text{)}$$

Dabei ist jedoch die Kleinigkeit der kleinen Molekulargewichte und etwaige Inkrement-~~inkrement~~ k. ungenügender Doppelbindungen oder "Verzweigungen" zu berücksichtigen.

Unserer als dem Absorptionsspektrum gefundenen ist zu erwarten, dass die Abweichungen bis zu 5 % betragen.

Conda fand bei seiner rein paraffinischen Dieselkraftstoffprobe die Abweichung von 1 %. Danach müsste man mit Petrolen bis 1,5 % rechnen.

Unsere Methode befriedigt aber nicht.

Thomas, Broch und Kockert sind, Zeitschrift für angewandte Chemie 1912 (50) 1001 erschienen. Zur Bestimmung der Paraffine untersuchen die Regener, welche die ersten bis zu 100 Grad erst die Aromaten bzw. entfernen, dann die 100 bis 150 Grad Aromaten, dann auch Paraffine und Naphtene stark abgibt, und außerdem müssen sie fraktionieren. Da sie dabei viel Material erfordert, haben wir sie nicht nachgeprüft.

6.) Auswertung des U.V.-Absorptionsspektrums (bearbeitet v. Dr. Tiam).

Die ultraviolette Absorption der niederen Aromaten ist so charakteristisch daß sie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Aromaten in Benzin h. angezogen werden kann. Es ist jedoch erforderlich, die Proben vor der Aufnahme der Spektren von Ketonen zu befreien, da sonst die starke Absorption der C=O-Bindung bei $\lambda = 2800$ die Banden der Aromaten verdeckt.^{*)} Jedes der an sich bekannten Verfahren zur Auswertung des ultravioletten Absorptionsspektrums ist zur Bestimmung der Aromaten geeignet. In unserem Laboratorium hat sich folgende Technik besonders bewährt:

Man benutzt als Lichtquelle eine Wasserstofflampe nach Baz und Steiner um bildet mit Hilfe eines Rutherfords zwei Strahlenbündel so auf den Spalt des Spektrographen ab, daß sie in einer scharfen Trennungslinie aneinanderstoßen. In einen der Lichtwege bringt man die Probe, während die Helligkeit des anderen durch einen rotierenden Sektor um 50-75% vermindert wird. Man erzeugt nun bei konstanter Belichtungszeit eine Folge von Spektren bei verschiedenen Schichtdicken der Probe und ermittelt durch Interpolation jene Schichtdicke, für welche die maximale Absorption in einer bestimmten Bande gerade gleich der Schwärzung des zweiten Lichtweges ist. Nachdem man die Apparatur einmal mit Hilfe einer Lösung bekannten Gehaltes geeicht hat, kann man die Konzentration einer unbekannten Probe aus der interpolierten Schichtdicke nach dem Beer'schen Gesetz berechnen.

Für ein handelsübliches Benzin-S-Benzol-Gemisch wurde dieses schichtdicke wegen der starken Lichtabsorption der Aromaten sehr klein gewählt. Deshalb wurden alle Benzine zunächst 1:100 mit einem indifferenten Lösungsmittel wie z.B. Toluol verdünnt und die Schwärzung des zweiten Lichtweges so gemessen, daß nur eine Lösung mit 20% Aromatengehalt die Schichtdicke für gleiche Absorption an

*) Bei den Proben 3362 und 3362 wurde bei $\lambda = 2800$ Å in Verbindung mit allgasion absorbieren eine charakteristische Feinstruktur beobachtet.

beiden Lichtwegen etwa 5 mm beträgt. Ist der Aromatengehalt der Probe kleiner als 20 %, so wird die benötigte Schichtdicke entsprechend länger und in der größten Zuvette von 100 mm Länge würde daher 1 % Benzol dasselbe Spektrum ergeben wie 20 % bei 5 mm Schichtdicke. Für eine ungefähre Abschätzung des Aromatengehaltes genügt es, eine Schichtdicke einzusetzen, bei der die Helligkeit der beiden einander berührenden Spektren in der Bande ungefähr gleich ist; eine exakte Bestimmung aber gestaltet sich folgendermaßen: Man fertigt mit dem Zeiss-Registrierphotometer eine Registrierkurve des oben durch Schätzung festgelegten Spektrums und auch von dem ihm auf der Platte benachbarten Spektrum an, welche mit größerer bzw. kleinerer Schichtdicke aufgenommen worden sind. Im allgemeinen genügt es, 3 Spektren zu registrieren und diese 3 Kurven kann man auf einem einzigen Blatt Registrierpapier unterbringen. Man trägt nun die Schwärzung in der Absorptionsbande gegen die Schichtdicke auf und kann durch Interpolation leicht jene 3 Schichtdicken bestimmen, für welche die Schwärzung der Bande mit der Schwärzung in dem angrenzenden "Sektorspektrum" übereinstimmt. Diesen Wert für die Schichtdicke verwendet man zur Berechnung.

Die von Benzol abgeleiteten aromatischen Kohlenwasserstoffe absorbieren alle im gleichen Spektralgebiet bei etwa $\lambda = 700 \text{ m}\mu$. In der Feinstruktur des Absorptionsspektrums zeigen die niederen Glieder der Benzolreihe deutliche Unterschiede, und man kann daher in einem Benzin, welches als Aromat nur Benzol, Toluol oder Toluol - Xylol enthält, den Anteil der beiden aromaten für sich zu einer Arbeitstagung bestimmen. Man muß allerdings hierbei in Rechnung stellen, daß z.B. Toluol auch an der Stelle der Benzolbanden noch gewisse Absorption hat; es bereitet keine Schwierigkeiten, diese Korrekturen an bekannten Gemischen von Benzol und Toluol zu ermitteln. Diese Aufgabe wird dadurch wesentlich erleichtert, daß die langwelligste Teilbande für Benzol bei $\lambda = 695 \text{ m}\mu$, für Toluol bei $2.660 \text{ m}\mu$ und für *m*-Xylol bei $2.725 \text{ m}\mu$ liegt. Man kann daher immer ein

der aromatischen Verbindungen, deren erste Bande isoliert nach langen Wellen verschoben ist, exakt bestimmen und damit für die zweite Komponente die eben erwähnten Korrekturen anbringen. Beim System Benzol/Toluol muß man beachten, daß Benzol noch eine schwache Absorptionsbande bei $\lambda = 2680$ hat wie Toluol, es wird hier also stets geprüft werden, ob die Absorptionsstärke in dieser Bande normal ist und zu derjenigen in der übrigen Teilbanden des Benzols im richtigen Verhältnis steht, oder ob die Absorptionsstärke gegenüber dem Wert für Benzol zu hoch ist und dann durch die Anwesenheit von Toluol zu erklären ist.

Enthält ein Benzol¹⁰ analytische Aromaten, so ist eine einfache Destillation zweckmäßig, so daß in einer Fraktion möglichst nur zwei verschiedene Aromaten vorkommen. Für die höheren Benzolfraktionen wie Xylol sind die Unterschiede im Aussehen des Spektrums nur noch gering, aber schon wir in diesen Fällen davon ab, den Tragen der Absorption festzustellen und geben den Gehalt an höheren Aromaten in Prozenten Xylol an; wir beschränken zur Berechnung eine Bande bei $\lambda = 2710$ auf den Verlauf der Kurve oberhalb und unterhalb der Kurve. Man kann hier auch die Methode von Xylol auf die eine oder andere Weise anwenden, diese Abschätzung ist deshalb für die Praxis genügend genau, weil der molare Extinktionskoeffizient aller Aromaten mit großer Sicherheit um den Mittelwert $\epsilon = 2,5$ schwankt.

Das hier beschriebene Verfahren läßt sich in gleicher Weise für die bei $\lambda = 2680$ liegenden Absorptionsbanden kondensierter Ringssysteme anwenden, wir haben hierzu bisher nur orientierende Versuche ausgeführt.

Für die Genauigkeit bei dieser Methode ist die photometrische Genauigkeit der photographischen Platte bestimmend. Der Meßfehler beträgt daher etwa 5% der zu bestimmenden Menge.

Wie im Vorstehenden schon betont wurde, ist die Bestimmung der Aromaten nach anderen Methoden insbesondere dann unsicher, wenn das Benzol auch Naphtal

und Oefine erhält. Es kann der Fall eintreten, daß der Aromatengehalt zu hoch
bestimmt wird (gl. Seite 13), oder daß in aromatischen Treibstoffen fälschlich
auf die Anwesenheit von Benzolderivaten geschlossen wird. Gerade hier muß man
daß überhaupt keine Aromaten vorhanden sind. Dazu gibt mit Hilfe der Absorption
sehr empfindlich fähig. Man kann nun nach Maß von der ungedüngten Probe ein Stück
von der Größe eines 100 mm \times 27 mm und bekommt nach noch eine allgemeine
Schwächung ohne Struktur (s. etwa A. 1934, 11), selbst nach Verdünnen. Das heißt
Aromaten in einem Prozentbereich über 0,1 bis 0,2 vorhanden sind.

Bis jetzt gleichzeitig mit uns wurde die Untersuchung der Absorptionsspektren
von Benzinen zur Bestimmung der Aromatengehalte durch J. H. H. und J. H. H.
1935, No. 46, 2. Die Methode wurde von der Firma General Electric entwickelt
zur Erzeugung und Auswertung der Spektren. In der vorliegenden Ausgabe
sind einige interessante Untersuchungen über die

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Aromatengehalte in Benzinen durch die Methode
von J. H. H. und J. H. H. (1935, No. 46, 2) ist eine sehr empfindliche
Methode zur Bestimmung der Aromatengehalte in Benzinen. Die Methode
beruht auf der Messung der Absorptionsspektren der Benzine. Die
Spektren werden durch eine spezielle Vorrichtung erzeugt und ausgewertet.
Die Methode ist sehr empfindlich und ermöglicht die Bestimmung der
Aromatengehalte in Benzinen bis zu einem Prozentbereich über 0,1 bis 0,2.

Bei Anwendung der Methode ist es notwendig, die Aromatengehalte in
Kolden, Natrium, Benzol und konjugierten Aromaten zu vermeiden. Die Methode
kann zur Bestimmung der Aromatengehalte in Benzinen verwendet werden.
Die Methode ist sehr empfindlich und ermöglicht die Bestimmung der
Aromatengehalte in Benzinen bis zu einem Prozentbereich über 0,1 bis 0,2.

ANALYSE:

W. R. R. R.

W. R. R. R.

Tafel 1:

Gehalt an besonderen Verbindungen.

Nr.	Herkunft:	Ketonzahl:	Hydroxylzahl:	Peroxyd mg/100 ccm	Konjugiertes Dien als C_6H_7
3055	Advance solvents	40	0	-	-
3265	Rbainproben	2	0	-	0,36
3310	"	6	0	-	0,23
345	"	5,22	4,7	-	0,5
346	"	10,92	6,2	-	0,27
3462	Nitac	0	0	-	-
342	"	0,7	0	0,80	-
361	Polymerbenzin	0,7	0	0,88	3,3 ^{*)}
34 E	"	8,8	0	190,4	3-4 ^{*)}
346	"	0	0	9,76	-
34-3	"	0,35	0	-	20,1 ^{*)}
323	Leuon	-	-	1,20	-
359	"	-	-	0,48	-
368	"	-	-	0,88	-

*) Infolge des hohen Peroxydgehaltes Behandlung mit $NaHSO_3$ nötig, die stark polymerisierte. Nach Tafel 2 etwa 20 % Diäthyläther.

**) Mehr als ein Schritt an Disubstituierten Dienen.

Jodzahlen von Benzin 747-5 und seiner Fraktionen.

Siedegrenze	Fraktion	Formel	Olefin-Siedepunkt	Kol.-Gew.	maximal 1)	a) gefun- den	b) Inter- poliert	Die neue Fraktion		Gesamt	
								nach a)	nach b)	a)	b)
0	0	C_6H_{12}									
75-100	6,3	C_7H_{14}	97	98	209,5	295	275	15	37	7,13	16,05
100-125	44,3	C_8H_{18}	121	122	259,5	300	355	46	30	12,95	20,0
125-150	25,0	C_9H_{20}	147	148	327	332	408	52	104	7,83	15,05
150-175	15,00	$C_{10}H_{22}$	173	176	403,5	306	470	57	82	2,53	5,65
175-200	4,5	$C_{11}H_{24}$	200	201	480	395	540	57	82	0,85	1,23
Rest	3,3					interpoliert:		57	82	0,41	0,96
Verlust	2,15							15	35	0,41	0,96
						275	320	Auf Gesamtbenzin		32,70 ³⁾	50,28

Mit dem unfract. Benzin bestimmt:

Gefunden wurden von Dr. Friedtjehsen nach der Maleinsäure-Anhydrid-Addition unter 0,1 % (als C_6H_{12} berechnet).
Das Benzin war mit alkalischer $Fe(OH)_3$ -Lösung von Peroxyd befreit worden.

Die vorhandenen Di-ene sind also nichtkonjugierte, oder es liegen Acetylene vor.

- 1) Berechnet als wenn die Fraktion reines Olefin wäre.
- 2) Die Interpolation erfolgte nach der kürzlich mitgetheilten Kurve. Es wurden 2 Jodzahlen mit verschiedenem Jodüberschuß bestimmt und das Verhältnis Benzin: angewandte Malein-Lösung auf 0 extrapoliert. Das Di-en wurde mit der dem Mono-Olefin gleichen Zahl C-Atome berechnet.
- 3) Setzt man das nächstniedere Olefin ein, obwohl aus der unteren Siedegrenze entsprechende gewählt wurde, so bleiben die Gehalte an Di-olefinen immer noch 2 Schwerepotenzen höher als die nach der Maleinsäure-Anhydrid-Methode gefundenen.

T a f e l 3:

.Beziehung $\lambda = 0,4 DV$ bei arsmatenfreien Benzinen.

Benzin Nr.	berechnet:	gefunden:
941 K	19,4	17,0
966	18,3	25,5
943	10,5	13,5
944	8,0	12,4
1057	21,1	26,2

Vergleich der optischen und der chemischen Methoden nach Garner-Riesenfeld-Bandte.

Nr.	Herkunft:	d 20/4	Jodzahl	Wert A ¹⁾	Summe Ar. + Oief.		Aromaten optisch		Aromaten n. Garner's		Olefine nach	
					Garner	R+B 1)	Absorpt.	Brechg.	Formel	urspr.	verbessert	Jodzahl
3302	Advance Kolomben	0,735	45,7	16,2	30	30	-	-	6	-	18	24
3266	Rheinproußen	0,706	38,5	31,5	54	54	20	25	5	34,2	36	37,1
3300	"	0,711	30	38	49,8	45	20	17	20,5	22,5	25,5	30
943	"	0,666	105	13,5	7)	38,5	0	6	(-3)	-	37	37
944	"	0,666	91,3	12,5	7)	30	0	8,5	0,6	19,8	20	29,4
3362	Ritig	0,737	60,6	24,5	7)	42	ca. 5)	12	2,2	20,8	28	22
3427	"	0,745	80,4	22,5	7)	31,5	12,7 ⁵⁾	14	16,5	23,5	37 ⁶⁾	15
3570	Bervain	0,725	20,2	22,5	24	24	max. 9,5 ⁴⁾	17,8 ⁵⁾	25,1	1,3	26,5	2
961	Polymerbenzol	0,741	152	29,5	53,2	53,2	4,3 ⁴⁾	4	25,5	25,5	64,5 ⁶⁾	42
942 M	"	0,726	254	27	7)	68	0,1	2	(-0,3)	33,8	116 ⁶⁾	67
966	"	0,685	192,3	25,5	68,9	68,9	0	2	(-5)	7,6	74	69
943 S	"	0,721	237	31	68	68	3	4	5,5	20,1	100 ⁶⁾	65
1057 M	"	0,7095	231	36,2	76,2	76,2	1 ⁸⁾	16,5	7,1	21,5	92 ⁶⁾	69

- 1) Scheinbare Aromaten nach Tizard
 - 2) nach Riesenfeld u. Bandte mit 96%iger Schwefelsäure und nachfolgender Destillation
 - 3) aus Jodzahl u. mittl. Molgewicht (aus mittl. Siedepunkt u. Dichten nach J. Z./254.7 (Benzin)/D (Benzin).
 - 4) Benzol vorhanden, aber trotz Entfernung der Ketone störende Absorption
 - 5) erster Wert aus Absorption d. Einzelfraktionen, zweiter Wert: Gesamtbenzol über 180° m. unbekanntem Gehalt an Kondensierten Ringen
 - 6) 4,8% als C₆H₆ + 3% höhere Aromaten als C₈H₁₀ berechnet
 - 7) also viel Diene, zum Teil nichtkonjugierte, sgl. Tafel 1.
 - 8) heftige Zersetzung
- als Dekalin oder Naphthalin.

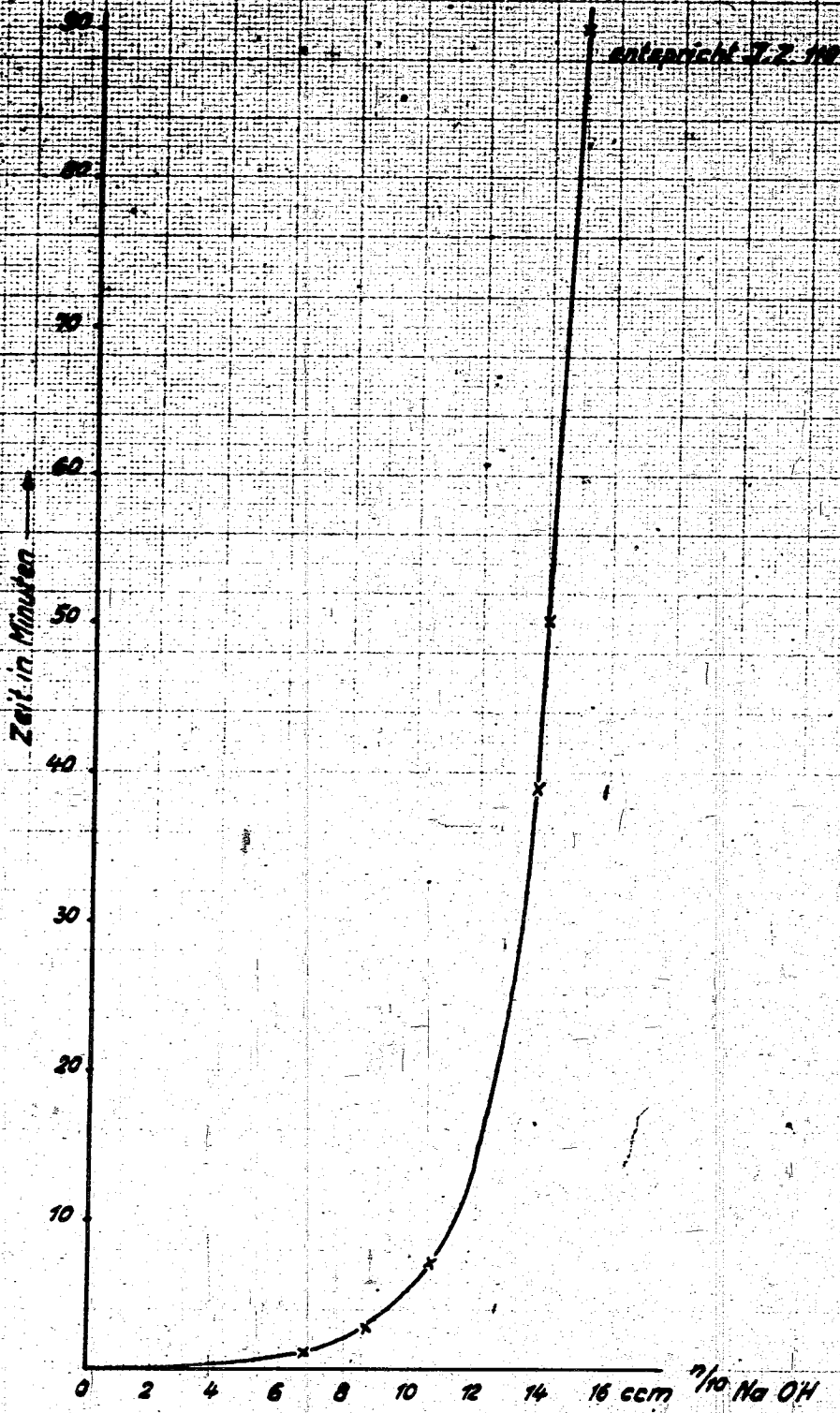
29210

Table 5:

Antizipations-erniedrigung durch Ketone.

Bezeichnung	a Revan- lin	b Stand- ard	c Leuna 10/38	d Mitag	e Leuna sulfuriert	f Shell- Flugli	g Mit- tel- auf	h Lao- okta
Antizipations-erniedrigung	47,25	47,85	47,60	47,75	47,75	47,70	47,75	47,85
Industriellen	45,25	45,0	45,1	45,2	45,3	45,05	45,07	45,07
Antizipations-erniedrigung durch Ketone (aus Karte von 5 und die ein- gekennzeichneten Werte aus Zusatz von 1,5)								
1) Methyl- acetat	0,95	1,03	0,90 (1,00)	0,98	0,90 (1,00)	1,00 (1,05)	0,95	1,10
2) Dimethyl- keton	1,05	1,12	1,05 (1,15)	1,17	1,14 (1,20)	1,26	1,15	1,22
3) Methyl- isobutyl- keton	1,05	1,09	1,05 (1,15)	1,07	1,05 (1,15)	1,25 (1,30)	1,15	1,26
4) Methyl- ethyl- keton	1,05	1,10	1,05 (1,15)	1,05	1,10 (1,15)	1,30 (1,35)	1,17	1,22
5) Methyl- propyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
6) Methyl- butyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
7) Methyl- pentyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
8) Methyl- hexyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
9) Methyl- heptyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
10) Methyl- octyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
11) Methyl- nonyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
12) Methyl- decyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
13) Methyl- undecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
14) Methyl- dodecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
15) Methyl- tridecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
16) Methyl- tetradecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
17) Methyl- pentadecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
18) Methyl- hexadecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
19) Methyl- heptadecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
20) Methyl- octadecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
21) Methyl- nonadecyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
22) Methyl- eicosyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
23) Methyl- heneicosyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
24) Methyl- docosyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
25) Methyl- tricosyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
26) Methyl- triacontyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
27) Methyl- triacontyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
28) Methyl- triacontyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
29) Methyl- triacontyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35
30) Methyl- triacontyl- keton	1,05	1,15	1,05 (1,20)	1,12	1,22 (1,25)	1,35	1,20	1,35

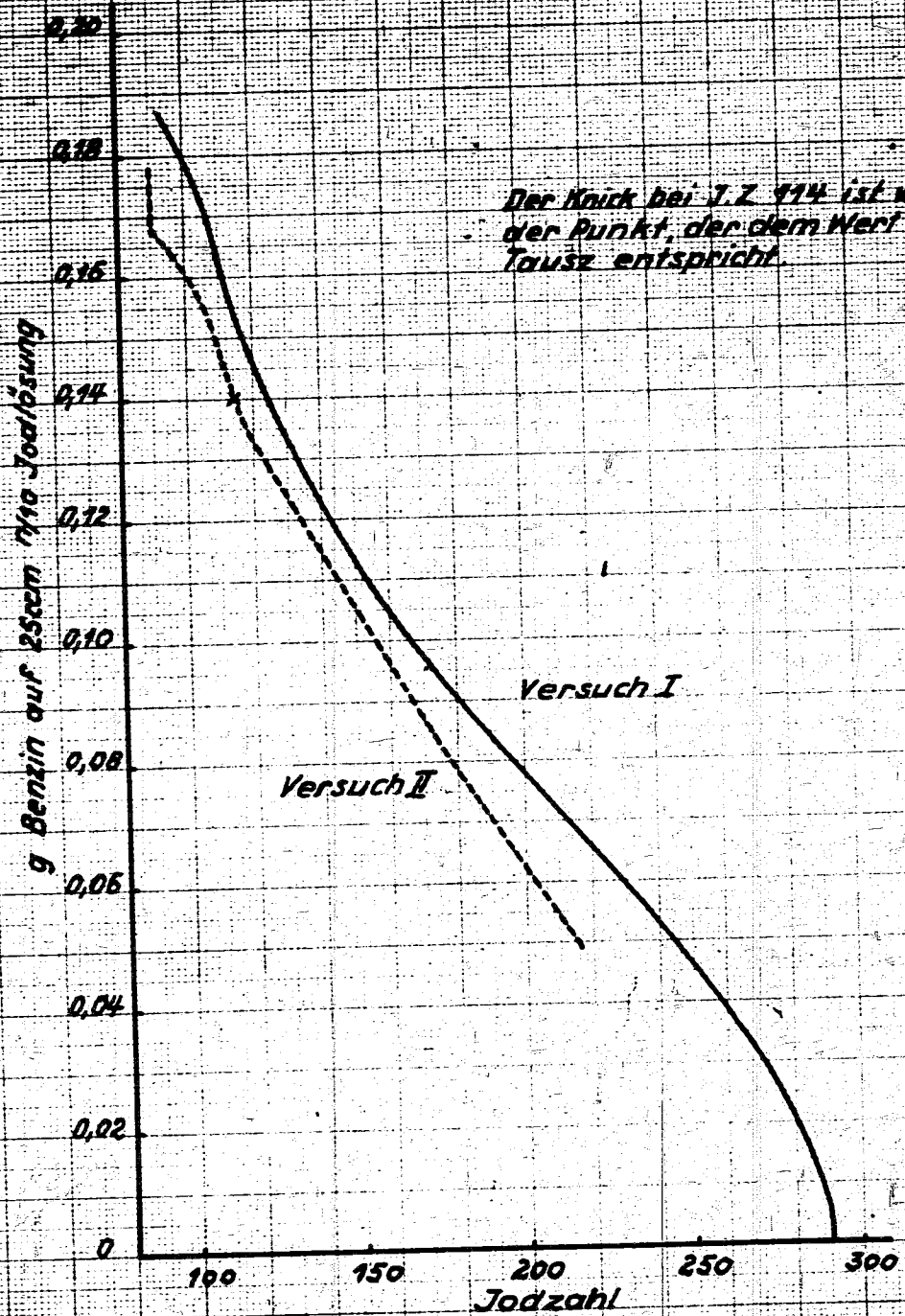
Bestimmung der Olefine
 nach Bauer-Friedrichsen Nr. 2415 (0,25%)



29212

Abhängigkeit der Jodzahl nach Hanus vom Verhältnis Benzin-Jodzusatz

Polymerbenzin 947 Sch. 16. 2. 1939
[Jodzahl nach Jhiney, 237]



29213