

Oberhausen-Holteln, den 3.9.1941.

Abt. FL BÜ/Fu.-

Tag Target

3043, -30/4.02

00000819

Analysenvorschrift.

Schnellbestimmung des Schwefelphosphorsäurelöslichen.

(SPL nach der Butyrometermethode).

Man gibt in ein Rillenwalg-Butyrometer nach Gerber (Einteilung 0 - 10%) 20 cm³ im Messzylinder abgemessene Schwefelphosphorsäure nach Kattwinkel, wobei darauf zu achten ist, dass der Rillenhals trocken bleibt. Hierauf misst man mit einer Feinpipette, die vorher mit RCH-Cetan an der Butyrometerskala geeicht wurde, 1,25 cm³ des zu untersuchenden Öles ein und gibt aus einer Bürette noch 1 cm³ Amylalkohol hinzu. Das Butyrometer wird jetzt mit einem doppelt-konischen Gummistopfen verschlossen und 5 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Im Anschluss hieran wird ca. 2 Minuten lang zentrifugiert bei ca. 1200 Upm. Die Menge des ungelösten klaren Öles wird an der Butyrometerskala abgelesen. Die Trennungsschicht muss klar sein. Ist das nicht der Fall, so ist das Butyrometer im Wasserbad auf ca. 60° zu erwärmen, nochmals kräftig durchzuschütteln und zu schleudern.

Bei alkoholhaltigen Ölen kann der Amylalkohol fortgelassen werden. Man gibt zweckmässig dann 21 cm³ Schwefelphosphorsäure in das Butyrometer. Die doppelt-konischen Gummistopfen gestatten ein Verschieben des ungelösten klaren Öles in der Butyrometerskala, so dass durch die Einstellung der Trennungsschicht auf eine volle Zahl die Ablesung erleichtert wird. 1 Teilstrich bei 0,05 Einteilung entspricht 0,5 Vol.%. Ablesungsgenauigkeit etwa 0,2 Vol.%.

gez. Roe gez. BÜ.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKT.GES.
HAUPTLABORATORIUM.

Ludwigshafen a/Rh., den 8.Okt.1941.
Dr.Hau/b.

N i e d e r s c h r i f t

über die Sitzung über die Analytik der Oxo-Reaktion in
Ludwigshafen a/Rh.am 15.September 1941.

Anwesend die Herren Drs.:

Ambros	Vorsitz
Roelen) Ruhrchemie
Landgraf	
Laube	
Blaser) Henkel
Wolter	
Hintermaier	
Eckhardt) Leuna
Gemassmer	
Wenzel	
Herold	
Weiss) Oppau
v.Reibnitz	
G.Wietzel	
A.Scheuermann	
Leithe	
Christmann) Ludwigshafen
Michael	
Kuckertz	
Schwen	
Wurzschmitt	
Kerckow	
Schuster	
Hausmann	

Bag Target
3043[-30/4.02

A m b r o s begrüsst die Herren der Ruhrchemie und der Firma Henkel, sowie die übrigen Anwesenden und umreisst einleitend die bei der Sitzung zu lösenden Aufgaben.

Die Oxo-Gesellschaft kauft Olefine von der Ruhrbenzin, gegebenenfalls von der Firma Hösch. Sie liefert an Henkel und I.G. die daraus hergestellten Oxo-Alkohole. Für diesen Umsatz muss eine praktische Grundlage, auf der sowohl die Abrechnung

mit der Ruhrbenzin, wie mit den Abnehmern der Alkohole zu erfolgen habe, festgelegt werden.

Wenn für diese Bilanzierung verhältnismässig rohe Betriebsanalysen vorläufig auch genügen, so muss doch für die Weiterentwicklung des Oxo-Verfahrens ausserdem noch eine verfeinerte Analytik entwickelt werden, die gestattet, einen Einblick in den molekularen Aufbau der Olefine und der daraus gewonnenen Oxo-Alkohole zu geben. Die Aussprache beabsichtigt, die möglichen analytischen Methoden zu sammeln und einer Kritik zu unterwerfen mit dem Ziel, eine Standard-Analyse für die Probleme der Oxo-Reaktion festzulegen.

I.) Analytik der Olefine.

Wurzschmitt gab einen Überblick über die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden, insbesondere die von der Ruhrchemie vorgeschlagene Jod-Rhodan-Zahl nach Kaufmann, deren Werte mit den als anlagerungsfähig erkannten Olefinen übereinstimmen, sowie die von Klein in Oppau entwickelte Jod-Brom-Zahlbestimmung nach dem Tieftemperaturverfahren, das die gesamten Olefine erfasst und sehr zufriedenstellende Werte liefert. Die von der Ruhrchemie verbesserte Kattwinkel-Methode liefert das gesamte Schwefelsäure-Phosphorsäurelösliche, von dem die sauerstoffhaltigen Verbindungen noch abzuziehen sind, um die Olefine zu erhalten. Hydroxylzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, Carbonylzahl und Sauerstoffbestimmung können über diese Produkte Aufschluss geben. Die Molekulargrösse ist nach üblichen Methoden zu ermitteln, liefert aber nur Mittelwerte.

Auf Grund dieser Methoden müsste eine zufriedenstellende Charakterisierung des Olefingehaltes möglich sein, gegebenenfalls nach Zerlegung der Öle in mehrere Fraktionen. Die Bestimmung der Struktur der Olefine auf analytischem Wege ist zur Zeit noch nicht möglich.

R o e l e n schlug vor, bei der weiteren Besprechung zwei Fälle getrennt zu behandeln, und zwar

1.) Normalfall des Betriebes. Da mit gleichmässigen Lieferungen aus einer gleichbleibenden Fabrikation gerechnet werden kann, wäre es erwünscht, die Analysenzahl zur Entlastung des Betriebes nach Möglichkeit einzugrenzen. Festgestellt muss die Menge der Olefine werden, was anhand des Schwefelsäure-Phosphorsäurelöslichen des gegebenenfalls in Fraktionen zerlegten Produktes möglich ist, wenn man ein gleichbleibendes Verhältnis zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen voraussetzt.

2.) Sonderfälle der weiteren Versuchsreihe. Hier würden verschiedenartige Produkte unter verschiedenen Bedingungen zur Umsetzung kommen, wodurch eine eingehende Analyse notwendig erscheint

A m o r o s wies darauf hin, dass die Gleichmässigkeit des von der Ruhrbenzin durch Rohrleitung gelieferten Kohlenwasserstoffgemisches dadurch gefördert wird, dass dieses zunächst in einen Vorratstank gelangt. Eine Durchschnittsprobe hiervon kann ohne grössere Beanspruchung des Betriebes auch einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden.

R o e l e n weist darauf hin, dass von Ruhrbenzin zwei Produkte geliefert werden und zwar von 180 -- 250° und von 250 -- 310° siedend. Dazu kämen von Hösch evtl. weitere Mengen, also insgesamt vier Produkte.

W ü r z s c h m i t t fasst zusammen, dass demnach die Olefingehaltsbestimmung kaum mehr Schwierigkeiten bieten dürfte. Die Jod-Rhodan-Zahl-Methode liefere den Wert der anlagerungsfähigen Olefine. Wie während der Diskussion von den Herren der Ruhrchemie mitgeteilt wurde, sind andere Olefine in den

Kohlenwasserstoffen der Ruhrbenzin nicht enthalten. Er schlägt daher die Jod-Bromzahl-Bestimmungsmethode nach Klein bei -60° in methanolischer Lösung zur Bestimmung des Olefingehaltes vor, die durch eine Bestimmung des Molekulargewichtes ergänzt werden muss. Zur Betriebskontrolle erscheint die Butyrometer-Kattwinkel-Methode geeignet, wenn die sauerstoffhaltigen Verbindungen entsprechend berücksichtigt werden, was durch eine Bestimmung des Gesamtsauerstoffs erfolgen kann. Es wurde beschlossen, die Oppauer Methode und die Butyrometer-Kattwinkel-Methode zwischen den drei Firmen auszutauschen.

Die Lieferung der Rohstoffe, seien sie von Ruhrbenzin oder von Hösch, soll in der Weise abgerechnet werden, dass die Oxo-Gesellschaft mit der Differenzmenge von Eingang des Rohproduktes minus Ausgang der paraffinischen Fraktionen belastet wird. Als Bewertung gilt für die in der Oxo-Gesellschaft verbleibenden Mengen zur Zeit der Satz von 38 Pfg./kg bei einem Rohprodukt, das im Durchschnitt ca. 40 % Olefine enthalten soll.

Sodann wurden die Wünsche erörtert, die die Oxo-Gesellschaft an die Ruhrbenzin hinsichtlich der Zusammensetzung der Olefine zu richten habe. In erster Linie sind möglichst hochprozentige Olefine erwünscht, um die Kapazität der Anlage möglichst auszunutzen.

B l a s e r macht darauf aufmerksam, dass auch die Verteilung der Olefine auf die einzelnen Fraktionen nicht dem Idealfall entspreche und dass eine Erhöhung des Olefingehaltes gerade in den höhersiedenden Fraktionen sehr erwünscht wäre. Auf die Frage von R o e l e n , ob zur Erreichung dieses Zieles gewisse Anteile des Olefinanfalles mit den Kohlenstoffzahlen $C_{11}-C_{12}$ nicht der Oxoreaktion zu unterwerfen seien, erklärt B l a s e r , dass diese Möglichkeit in der jetzigen Zeit nicht diskutiert zu werden braucht.

A m b r o s stimmt zu und stellt fest, dass bei der derzeitigen Rohstofflage wohl alles verwertet werden kann. Er sei daher mit den Herren von Henkel darüber einig, dass die gesamte zu erwartende Fabrikation der Oxo-Gesellschaft abgenommen werden könne.

R o e l e n glaubt zusagen zu können, dass die Ruhrbenzin eine Verpflichtung zu gleichmässiger Lieferung übernehmen werde, sodass zumindestens eine Verschlechterung gegenüber den bisherigen Versuchsergebnissen nicht zu befürchten sei. Die Auswirkungen kleiner Änderungen bei der später laufenden Grossfabrikation müssten laufend überprüft werden, um die Ruhrbenzin in der gewünschten Richtung zu lenken. Stärkere Verschiebungen erscheinen bei Benutzung der vorhandenen Anlage nicht möglich, wohl aber bei Erstellung einer Neuanlage, in der dann die bisher gesammelten Erfahrungen berücksichtigt werden könnten.

A m b r o s schlägt unter Zustimmung der Anwesenden vor, dass im Anschluss an das Protokoll ein Methodenaustausch stattfinden soll und die Prüfmethode anhand von Testwaren von den einzelnen Werken nachgeprüft werden sollen.

II.) Analytik der Alkohole .

A m b r o s tritt hierauf in die Besprechung der Analytik der von der Oxo-Gesellschaft zu liefernden Alkohole ein. Die Oxo-Gesellschaft wird vier Fraktionen von Alkoholen herstellen. Es erscheint zweckmässig, dass diese vier Fraktionen auch getrennt verkauft werden, damit sie von den Abnehmern für verschiedene Zwecke eingesetzt werden können. Es muss nun ermittelt werden, in welcher Weise die Berechnung der Alkohole erfolgen soll.

R o e l e n schlägt vor, die Gewichtsmenge des gewissen Gütevorschriften genügenden Gesamtproduktes der Berechnung zu Grunde zu legen, ohne den wirklichen Alkoholgehalt in jedem Falle zu berücksichtigen. Die Reinheit der Alkohole ist leicht durch Hydroxylzahlbestimmung zu kontrollieren, da die Molekulargewichte bekannt oder doch leicht zu ermitteln seien. Die Löslichkeit in Schwefelsäure-Phosphorsäure nach Kattwinkel ist gleichfalls zur Kontrolle der Reinheit der Alkohole geeignet. Durch Bestimmung von Dichte und Brechungsindex ist die Gleichmässigkeit der Lieferungen der Alkohole zu kontrollieren.

A m b r o s stellt nach Aussprache fest, dass diesem Vorschlag von allen Beteiligten zugestimmt werde und danach die Gewichtsmenge gelieferten Alkohols unter Berücksichtigung gewisser Gütevorschriften der Berechnung zu Grunde gelegt werden soll.

R o e l e n sagt zu, bei stärkeren Abweichungen von diesen Gütevorschriften, die Alkohole gegebenenfalls einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen. Bei der Besprechung der Güteanforderungen wird insbesondere auf einen geringen Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen Wert gelegt, dessen zulässige Höhe jedoch noch nicht festgelegt werden kann. Hierzu müssen erst Untersuchungen an der endgültigen Fabrikation entsprechenden Proben vorgenommen werden. Möglichst vollständig muss das Dicköl aus den Produkten entfernt sein, das beim Verkrausen nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig geht, und daher stark stören kann. Als Kennzeichen für das Dicköl ist infolge seines Gehaltes an Estern die Verseifungszahl anzusehen, die daher möglichst niedrig sein muss. Es wird vorgeschlagen, die Butyrometer zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit abzuändern oder mit grösseren Einwaagen zu arbeiten, um auch geringe Gehalte an Nichtalkoholen feststellen zu können. Ausserdem sollte der Aldehydgehalt der Alkohole durch Carbonylzahlbestimmung festgestellt werden. Es wurde beschlossen, auch die hierfür benötigten Methoden auszutauschen und anhand von Testmaterial nachzuprüfen.

R o e l e n sagt zu, hierzu folgende Produkte zum Austausch zu bringen:

- 1.) Olefin mit 11 - 12 Kohlenstoffatomen.
- 2.) Olefin mit 17 Kohlenstoffatomen.
- 3.) Die aus 1) erhaltenen Alkohole mit 12-13 Kohlenstoffatomen.
- 4.) Die aus 2) erhaltenen C_{18} -Alkohole.

Es sollen je 5 kg zur Versendung kommen; von dem C_{18} -Alkohol vorerst nur 3 kg.

Empfänger sind:

- 1.) Leuna, Analytische Abteilung, z.Hd.von Herrn Dr. Herold.
- 2.) Ludwigshafen, Unters.Labor., z.Hd.von Herrn Dr.Wurzschnitt.
- 3.) Oppau, Dr. Wietzel.
- 4.) Böhme-Fettchemie-G.m.b.H., Chemnitz, z.Hd.v.Herrn Dr.Burg-
- 5.) Henkel & Cie., Düsseldorf, z.Hd.v.Herrn Dr.Blaser. dorf.

III.) K o n s t i t u t i o n u n d A n w e n d u n g s - t e c h n i k .

A m b r o s e rörterte hierauf die Probleme, welche sich hinsichtlich der Eigenschaften der Produkte und ihrer Konstitution ergeben. Er stellte fest, dass es für die weitere Entwicklung der Oxo-Reaktion von Bedeutung sein würde, die Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften der Produkte möglichst zu klären, um auch hier eine zielbewusste weitere Arbeit zu ermöglichen. Da vorerst die Konstitutionsermittlung noch erhebliche Schwierigkeiten bereitet, erscheint es zweckmässig, die eingetretenen Fortschritte in der Produktion und ihre Überwachung durch Anstellung laufender Wasch- und anderer Tests zu überprüfen und über diese in einen Erfahrungsaustausch einzutreten.

S c h w e n g i b t eine Schilderung der Ludwigshafener Methode An Hand von Vergleichstafeln wird die Übersichtlichkeit der Ergebnisse nach den Ludwigshafener Netz-, Wasch- und Schaumprüfungen dargelegt, ihre Abhängigkeit von der Kettenlänge der Oxosulfonate aufgezeigt und Vergleiche mit entsprechenden Alkoholsulfonaten gezogen. An Hand dieser Prüfungsbedingungen ist es daher ohne weiteres möglich, die Gleichförmigkeit einer Fabrikation an Hand der Eigenschaften der Produkte laufend zu verfolgen. Da von Henkel kein Wäschereifachmann zugegen war, wurde vereinbart, dass die anwendungstechnischen Prüfmethode n gelegentlich der nächsten Zusammenkunft der Anwendungstechniker von Henkel und I.G. besprochen und festgelegt werden.

B l a s e r führt aus, dass die Oxosulfonate etwa die gleichen Eigenschaften besitzen, wie die Fettalkoholsulfonate und dass sich hierbei auch die Alkohole aus Krack- und Primärprodukten ziemlich gleichartig verhielten. Das beste Waschvermögen besitzen nach den Untersuchungen von Henkel die Alkohole von C₁₄-C₁₅, sodass es erwünscht wäre, die Hauptmenge der Alkohole in dieser Grössenordnung zu erhalten. Das Netzvermögen der Oxoalkohol-Sulfonate ist durchweg besser als das der Fettalkoholsulfonate. Ein sehr wichtiges Moment in der

technischen Beurteilung der Produkte ist die Pulverqualität. Hierbei ist das plastische Verhalten von Bedeutung, das von Henkel auf Grund einer empirischen Methode durch Fallenlassen einer leicht gepressten Tablette bestimmt würde. 1,4 g des Krausepulvers würden mit 5 kg eine Minute belastet, die Höhe der Tablette ergäbe schon einen Hinweis auf das plastische Verhalten. Diese Tablette würde so oft durch ein 1 m langes Rohr fallengelassen, bis die Hälfte zertrümmert sei. Fewa wäre bei dreimaligem Durchfall zur Hälfte zertrümmert, während schlechtere Produkte selbst nach 100-maligem Fall noch nicht zur Hälfte zertrümmert wären. Das plastische Verhalten der Oxoalkoholsulfonate ist leider ungünstiger als das der Fettalkoholsulfonate und zwar in den C₁₆ - C₁₇ - Fraktionen stärker als bei den C₁₂ - C₁₃ - Alkoholen. Während die natürlichen Alkohole ohne Rücksicht auf die Sulfonierungsart gute Werte ergeben, müsse man bei den Oxoalkoholen die Sulfonierungsmethode besonders sorgfältig auswählen. Das plastische Verhalten bei Oxoalkoholsulfonaten aus Krackolefinen ist günstiger als das von Produkten aus Primärolefinen. Nach den Befunden von Henkel ist der Schmelzpunkt der Alkohole oder Alkoholgemische sehr charakteristisch für die Pulverqualität der Sulfonate. Henkel hat beispielsweise einen C₁₆-Oxoalkohol der Ruhrchemie aus Primärolefin fraktioniert und die Schmelzpunkte und die Pulverqualitäten der Fraktionen miteinander verglichen.

Kp. 1,3 mm	Fp.	Pulverqualität
135 - 136	14,5	völlig unbefriedigend
136 - 138	19,5	unbefriedigend
138 - 139	24,5	befriedigend
139 - 145	37,5	sehr gut.

Ein ähnliches Verhalten im Schmelzpunkt zeigten auch die aus den Alkoholen hergestellten Fettsäuren nach Abtrennung der kleinen Anteile Kohlenwasserstoff, sodass dieses Ergebnis nicht oder nicht nur auf die Anreicherung der Kohlenwasserstoffe in den ersten Fraktionen zurückgeführt werden kann.

Die Aussprache ergab, dass der Schmelzpunkt als Charakteristikum sehr geeignet erscheint, da überdies normale Fettalkohole untereinander in der höheren Reihe kaum mehr eine Depression

ergeben, wie G e m a s s m e r feststellt, und die niederen Schmelzpunkte daher auf den Gehalt an verzweigten Alkoholen hindeuten würden.

L e i t h e schlägt vor, vielleicht auch Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Normalalkoholen zur Untersuchung mit heranzuziehen.

M u r z s c h m i t t hält die Bestimmung vom Erstarrungspunkt bis zu -60° für durchführbar. Es wurde daher beschlossen den Erstarrungspunkt der Alkohole zur Prüfung der Gleichförmigkeit der Fabrikation heranzuziehen.

A m b r o s schlägt Prüfung der Pastenware vor, um den Einfluss der Trocknung auszuschalten. Henkel will seine Sulfierungsmethode bekanntgeben, da von anderer Seite auf die Bildung der Alkylchloride als Nebenprodukte hingewiesen wurde. ~~Hinsichtlich des Geruches lassen sich in~~ Bezug auf die Fettsäuren schon jetzt Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften feststellen. Während unverzweigte Fettsäuren geruchlich nicht stören, sind die Fettsäuren aus verzweigten Kohlenwasserstoffen mit bis etwa 12 Kohlenstoffatomen geruchlich sehr unangenehm.

B l a s e r teilt mit, dass die Beurteilung des Geruches der mit Seifen aus Oxofettsäuren gewaschenen Haut sehr unterschiedlich wäre: einige bezeichnen den Geruch als einwandfrei, andere als unerträglich, während die geruchliche Beurteilung von Seifen aus Paraffin-Oxydationsfettsäuren einheitlicher ist. Bei den Alkoholsulfonaten haben sich diese Erscheinungen nicht gezeigt, sie werden allgemein als einwandfrei empfunden.

IV.) K o n s t i t u t i o n u n d S y n t h e s e .

Der Grund zur Verzweigung der Oxoalkohole und Oxofettsäure ist auf Grund der eingehenden Aussprache in folgenden Ursachen zu erblicken:

- 1.) Verzweigthheit der Synthesekohlenwasserstoffe.
- 2.) Lage der Doppelbindung im Olefin.
- 3.) Verlauf der Oxo-Reaktion.

1.)

Zur Frage der Verzweigthheit der Synthesekohlenwasserstoffe machte Roelen nähere Ausführungen. Auf Grund der Untersuchungen in Mülheim an Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese sind die Benzine nur wenig verzweigt, was auch aus ihrem Klopfwert hervorgeht. Bei den Dieselölen ist der Gehalt an Verzweigten etwas höher und kann bis zu $\frac{2}{3}$ betragen. Der Verzweigungsgrad ist bei allen Isomeren gering, d.h. es kommen nur Methyl- und Athylreste als Substituenten vor. Eine kompaktere Verzweigung tritt nicht auf. Der Mengenanteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen ist abhängig von der Fahrweise der Synthese. Es liegen Ansätze dafür vor, dass es gelingen könne, den Anteil an verzweigten Olefinen zu vermindern, was vielleicht bei Errichtung einer Neuanlage berücksichtigt werden könne. Bei Verwendung von Eisenkatalysatoren ist nach Ansicht von Herold die Neigung zur Bildung von verzweigten Ketten etwas grösser. Auch die Verwendung von Druck führt zu stärker verzweigten Produkten. Roelen hat zumindest bei der Benzinfraktion diesen Einfluss nicht beachten können, der in der Oktanzahl leicht hätte festgestellt werden müssen. Bei ihm berichtet über die in Oppau ausgearbeiteten Methoden zum Nachweis der Isoparaffine. Die Olefine wurden nach Hydrierung der abgeänderten Schearnschmidt-Methode unterworfen (Antimonpentachlorid). Olefine und Paraffine des Syntheseöles zeigen gleichen Verzweigungsgrad. Antimonpentachlorid nimmt nur die Isoparaffine mit tertiärem Kohlenstoff heraus, etwa vorhandene quartäre Kohlenstoffverbindungen müssen am Schmelzpunkt erkannt werden. Der Gehalt an Isoparaffinen bei den Fischer-Tropsch-Produkten ist danach gering. Weiter konnte auch nicht festgestellt werden, dass mit dem Molekulargewicht der Verzweigungsgrad steigt. Bei der Besprechung der Ergebnisse weist

S c h e u e r m a n n auf die vorzüglichen Erfolge der Nachprüfung der Methode von L e i t h e an Gemischen bekannter Zusammensetzung hin. Die Angaben über die Durchführung der Reaktion und die hier interessierenden Versuchsergebnisse sollen ausgetauscht werden.

2.)

Zur Frage der Lage der Doppelbindung im Olefin verweist R o e l e n auf Arbeiten von Koch und Mitarbeiter, die in den Benzinfraktionen Doppelbindungen nur in 2-, 3- oder 4-Stellung ermitteln konnten. Das nicht näher bekannte Verteilungsverhältnis zwischen diesen Olefinen lässt vielleicht einen Schluss auf die Lage der Doppelbindung in den Dieselölolefinen zu. Es wird angenommen, dass die Doppelbindung zunächst endständig auftritt, da sie durch Kettenabbruch bei der Methylenpolymerisation gebildet wird, was der heutigen Theorie über die Fischer-Tropsch-Synthese entspricht. Sofern bei den Synthese-Bedingungen und der weiteren Behandlung keine Verschiebung der Doppelbindung auftritt, ist daher mit einem Vorliegen vorwiegend endständiger Doppelbindungen zu rechnen.

L a n d g r a f erwähnt, dass bei der Destillation jede Möglichkeit zur Verschiebung der Doppelbindung vermieden würde. G e m a s s e r macht darauf aufmerksam, dass auch die Destillation bei der Ruhrbenzin überwacht werden müsse.

H e r o l d erscheint es unwahrscheinlich, dass bei der von der Ruhrbenzin angewandten Pipe-Still-Destillation eine Gefährdung der Lage der Doppelbindung möglich ist.

Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung kann nach R o e l e n durch Abscheidung der Olefine über die Quecksilber-Acetatmethode und Vergleich mit synthetischen Olefinen durchgeführt werden. Die Aussprache ergibt Bedenken hinsichtlich der Identität der regenerierten Olefine. Oxydationsreaktionen erscheinen für die Konstitutionsermittlung zweckmässiger.

Permanganat liefert brauchbare Ergebnisse. Besonders einfach gestaltete sich die Ozonisierung, wenn man, wie H e r a l d berichtet, die Oxydation der Ozonide mit Silberoxyd in alkalischer Lösung vornimmt. Bei dem allgemeinen Interesse für diese Arbeitsweise wird H e r o l d gebeten, diese Methode auszutauschen.

Nach den bisherigen Befunden scheinen in den Syntheseolefinen der Ruhrchemie vorwiegend endständige Olefine vorzuliegen, die die Doppelbindung zum Teil auch in 2.3 oder 3.4 tragen können, jedoch nur wenig mittelständiges Olefin enthalten. Die Olefine lassen sich nach R o e l e n durch Isomerisation in mittelständige Olefine überführen. Nach Angabe von B l a s e r haben Oxoalkohol-Sulfonate aus Olefin-Gemischen, die aus mittelständigen sek. Alkoholen durch Wasserabspaltung mittels Phosphorsäure gewonnen wurden, ungünstigere plastische Eigenschaften als Oxoalkohol-Sulfonate aus Primär-Olefinen.

H e r o l d weist darauf hin, dass es bei einer Verschiebung der Doppelbindung zur Ausbildung statistischer Gleichgewichte zwischen den einzelnen Isomeren Olefinen kommen könne.

3.)

Der V e r l a u f d e r O x o r e a k t i o n ist im Falle des Propylens von der Ruhrchemie untersucht worden und liefert, wie R o e l e n mitteilt, etwa 50 % α - und 50 % β -Addition. L e i t h e hat die Produkte der Oxoreaktion untersucht und schätzt bei den höheren Olefinen 40 % β - und 60 % α -Addition.

Henkel hat definierte Olefine nach der Tiffeneau-Methode hergestellt aus Dodecylbromid und Allylbromid. Das erhaltene Pentadecen hat bei der Oxosynthese keinen Cetylalkohol vom richtigen Schmelzpunkt geliefert, trotz Versuchen der Zerlegung. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen, jedoch scheint die β -Addition bevorzugt. B l a s e r wird die Ergebnisse nach Abschluss der Untersuchung mitteilen.

R o e l e n berichtet, dass ein stufenweiser Aufbau höherer Alkohole versucht worden sei durch Wasserabspaltung aus Oxalkoholen und neuerliche Oxierung. Diese Versuche sind ziemlich bald zum Stillstand gekommen, was auf eine bevorzugte Bildung von verzweigten Olefinen schliessen liesse. H e r o l d macht darauf aufmerksam, dass die Art der Wasserabspaltung hierbei ausschlaggebend gewesen sein müsse und hält nur die Esterspaltung für einigermaßen einwandfrei. Säurere Katalysatoren, wie Phosphorsäure, führen

auch nach dem Befund von Ludwigshafen zu einer stärkeren Verschiebung der Doppelbindung. Eine Entscheidung auf dem von R o e l e n eingeschlagenen Wege erscheint auf Grund der Aussprache nicht möglich, da auch eine reine β -Addition stets zu noch anlagerungsfähigen Methylengruppen führen müsse. Olefine, die überhaupt nicht mit Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzbar sind, sind nur diejenigen, die die Doppelbindung zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen besitzen und auch der Hydrierung widerstehen, worauf M i c h a e l hinweist. Doppelbindungen, die nur einseitig an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden sind, vermögen noch Anlagerung am sekundären oder primären Kohlenstoff zu ergeben. Substituierte Olefine der niederen Reihe, wie z.B. Vinylchlorid, verhalten sich ungünstig. Nach Mitteilung von L a n d g r a f wird Salzsäure abgespalten. S c h u s t e r konnte keinerlei Reaktion beobachten. Ob es möglich sein wird, die Anlagerungsrichtung bei der Oxierungsreaktion zu beeinflussen, kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht beurteilt werden.

V.) F a b r i k a t i o n s f r a g e n .

Anschliessend berichtet L a n d g r a f über den Bauzustand der Oxoanlage, die Mitte nächsten Jahres in Betrieb genommen werden sollte, sofern keine besonderen Zwischenfälle mehr eintreten. Die Reaktionsrohre können nur in Raten geliefert werden, da andere Aufträge noch vorgezogen werden müssen. Auch die Olefirlieferung zu diesem Datum ist sichergestellt, wobei auch Hösch sich an den Lieferungen beteiligen wird, wie R o e l e n mitteilt. Das als Nebenprodukt anfallende Dicköl wird in einer Menge von etwa 5 - 8 % erwartet. Für seine Destillation ist gesorgt, falls ein Verwendungszweck hierfür gefunden werden sollte. H e r o l d schlägt vor, es im Nichtverwendungsfalle als Paraffingatsch an die Ruhrbenzin zurückzugeben, die unter allen Umständen dafür Verwendung haben würde.

B l a s e r weist darauf hin, dass es sehr erwünscht wäre, grössere Proben der endgültigen Fabrikationsware möglichst bald in die Hand zu bekommen, um über Einzelheiten der Fabrikation klar werden zu können.

A m b r o s fasst mit einem Dank an die Teilnehmer das Ergebnis der Besprechung dahin zusammen, dass es gelungen sei, die Abrechnung zwischen Ruhrbenzin, Oxo-Gesellschaft und deren Abnehmern sehr einfach zu gestalten und dass die in der Aussprache mitgeteilten Methoden auch eine wissenschaftliche Überwachung und Weiterbildung der Olefinsynthese und der Oxoreaktion ermöglichen würden. Die neuen sowie die anzuwendenden Untersuchungsmethoden sollen von den einzelnen Werken möglichst bald nach Übersendung des Protokolls der Sitzung zum Austausch gelangen.

Hauptmann