

INDEX, TOM REEL 303
(Original Designation FIAT Reel X-37)
PB L74994

Documents taken from Ammoniak Laboratorium Oppau

Frames

- 1004-1037 Production of sulfonates from middle oil. Laboratory Rept. No. 1418, signed by Schiller and G. Wietzel dated Nov. 18, 1935, Oppau. (Numerous tables and two pages of diags. included with report.)
- 1038-1042 A method for the determination of formic acid and its salts in ammonium sulfate. Laboratory Rept. No. 1423, signed by Grassner, dated March 4, 1936, Oppau.
- 1043-1056 Contribution to the investigation of fatty acids from paraffin oxidation. Laboratory Reprt. No. 1426, signed by B. Weiss and Jahrstorfer, dated Feb. 27, 1936, Oppau. (One diagr. and seven pages of graphs included with report.) (Work was carried out during July 1935 - Jan. 1936.)
- 1057-1064A Obtaining gaseous hydrochloric acid from its aqueous solution. (A contribution to the reconversion of hydrochloric acid to chlorine.) Laboratory Rept. No. 1429, signed by Zobel and G. Wietzel, dated March 20, 1936, Oppau. (One table and two pages of diags. included with report.) (Work was carried out during Dec. 1, 1935 - March 15, 1936.)
- 1065-1073 Apparatus for the determination of the total sulfur in gases and the volatile sulfur in coal. Laboratory Rept. No. 1435, signed by Grassner, dated May 27, 1936, Oppau. (Two diags. included in report.)
- 1074-1088 Hydration of acetylene to acetaldehyde with active Al_2O_3 in the gas phase. IX. (Completion of the catalyst problem.) Laboratory Rept. No. 1436, signed by Zobel, dated May 26, 1936, Oppau. (Work was carried out during June 1, 1935 - April 1, 1936.) (Six graphs included with report.)
- 1089-1102 The reaction of steam with hydrocarbons. Laboratory Rept. No. 1468, signed by Hans Sachsse, dated June 2, 1936, Oppau. (Two tables and four graphs included with report.) (Work was carried out during April - May 1936.)
- 1103-1118 Obtaining bromine from sea water and brine. Laboratory Rept. No. 1440, signed by Grassner, dated July 16, 1936, Oppau. (Three tables, one graph and one diagr. included in report.)
- 1119-1138 Experiments on the preparation of synthetic resin (synthetic shellac) on an acetaldehyde basis. Laboratory Rept. No. 1441, signed by Rössler and Hammerschmid, dated Aug. 26, 1936, Oppau. (Patent references given, and one graph and six photos attached.) (Work was begun in Feb. 1935.)

Frames

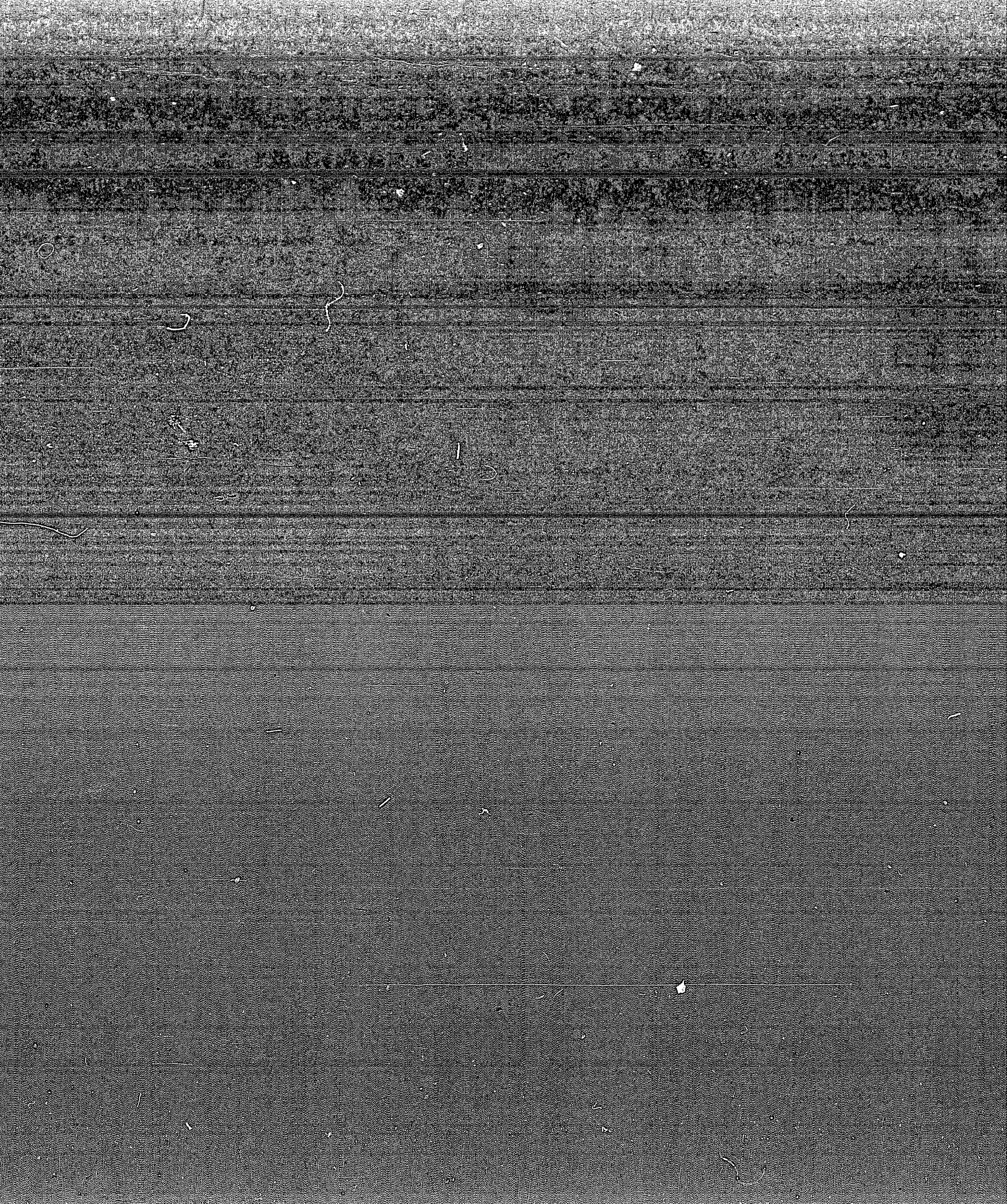
- 1139-1147 The effect of various methods for improving paraffin - fatty acids. Laboratory Rept. No. 1446, signed by Schiller and Wietzel, dated Oct. 13, 1936, Oppau.
- 1148-1175 Troublesome hydrocarbons occurring in the acetaldehyde synthesis from arc acetylene. Laboratory Rept. No. 1457, signed by Zobel and Wietzel, dated Sept. 23, 1936, Oppau. (Six graphs, one diagr. and two tables included with report.)
- 1176-1194 Investigation of the change of the oxy acids from the paraffin oxidation products to unsaturated acids by dry distillation. Laboratory Rept. No. 1452, signed by Ertel, dated Nov. 13, 1936, Oppau. (Work was carried out during Feb. - Sept. 1936.) Supplementary report (Frames 1185-1194) concerning the investigation of the control of the iodine number method according to Wijs follows Lab. Rept. No. 1452 and has four tables and one diagr. attached to it.)
- 1195-1212 The distillation of impure acids of the paraffin oxidation according to the Wecker and Lurgi processes. Laboratory Rept. No. 1455, signed by Harder and Luther, dated Dec. 14, 1936, Oppau. (Work was carried out during April 6 - Nov. 17, 1936.) (Five tables, two diagrs. and a conference report of six pages concerning the Lurgi distillation process to obtain fatty acids, signed by Kunze, Luther and Grimm and dated in Sept. 1936, are attached to the Laboratory Report.)
- 1213-1219 Progress report concerning the results of the foam and wash testing of soaps. (Continuation of report of Nov. 5, 1936.) Report signed by Heinze, dated Jan. 15, 1937, Oppau.
- 1220-1225 A new oxidative decomposition product of carbohydrates. Laboratory Rept. No. 1454, signed by Hummel, dated Feb. 4, 1937, Oppau. (Work was carried out during March - April 1935.)
- 1226-1239 Investigation of the acetylene content in the suction air for the nitrogen factory at Oppau. Laboratory Rept. No. 1458, signed by Dr. Hieke, dated Jan. 21, 1937, Oppau. (Three diagrs, included with report.)
- 1240-1259 Results of the wash and foam testing of paraffin soaps. Laboratory Rept. No. 1459, signed by Dr. Heinze, dated Feb. 4, 1937, Oppau. (Work was carried out during Oct. 1936 - Jan. 1937.) (A 6-page abstract of the Laboratory Repts. 1459 and 1490 of Dr. Heinze, signed by Kölbl, and dated March 9, 1938, has been inserted between pages 6 and 7 of Laboratory Rept. No. 1459. Five tables are included in the laboratory report.)
- 1260-1298 Explosion limits and flame velocities of hydrocarbon-oxygen mixtures with regard to temperature. Laboratory Rept. No. 1462, signed by Dr. Sachsse, dated Jan. 18, 1937, Oppau. (Large number of graphs and diagrs. are included with report.) (Poor reproduction.)

Frames

- 1299-1306 Comparative wash and foam testing of pure sodium alkyl sulfates and sulfonic acid salts. Laboratory Rept. No. 1465, signed by Dr. Heinze, dated March 18, 1937, Oppau. (Two pages of graphs included with report.)
- 1307-1322 Washing tests according to a combined process in the wash-testing section of the Ammoniak-Laboratorium Oppau. Laboratory Rept. No. 1466, signed by Dr. Heinze, dated March 15, 1937, Oppau. (Two tables, two graphs and photo are included with report.) (Work was carried out during Dec. 1936 - Feb. 1937.)
- 1323-1328 Apparatus for the preparation of double distilled water. Laboratory Rept. No. 1470, signed by Dr. Grassner, dated March 25, 1937, Oppau. (One diagr. included with report.)
- 1329-1337 High-melting waxes with a basis of high-molecular fatty acids and aromatic diamines. Laboratory Rept. No. 1479, signed by Dr. Hummel, dated June 16, 1937, Oppau. (Work was carried out during April - May 1937.)
- 1338-1356 Investigation of the mixing process in flowing gases. Laboratory Rept. No. 1484, signed by Dr. Sachsse, dated April 19, 1937, Oppau. (One diagr. and six graphs included with report.) (Work was carried out during the winter of 1936/1937.)
- 1357-1367 The technical extraction of the unsaponifiable matter from saponification products with benzine-isobutyl alcohol in Op. 143. Laboratory Report No. 1486, signed by Dr. Leithe and Dr. Harder, dated July 27, 1937, Oppau. (Two tables included in report and one diagr. attached.) (Work was carried out during June - July 1937.)
- 1368-1377 Discontinuous extraction of the unsaponifiable matter from paraffin oxidation products in a four-vessel system. Laboratory Rept. No. 1487, signed by Dr. Leithe, dated July 27, 1937, Oppau. (One graph and one diagr. included with report.)
- 1378-1414 Wash and foam testing of soaps from pure, natural, fatty acids and from fractionated paraffin fatty acids. Laboratory Rept. No. 1490, signed by Dr. Heinze, dated May 12, 1937, Oppau. (Thirteen pages of graphs and one table included with report.) (Work was carried out during Dec. 1935 - Jan. 1937.)
- 1415-1426 Some more recent apparatus for the automatic organic micro elementary analysis with the help of synchro motors. Laboratory Rept. No. 1492, signed by Grassner, dated Aug. 24, 1937, Oppau. (Seven photos and one diagr. included with report.)
- 1427-1437 Technical investigation for the production of olefins from paraffins in the cracking plant Op. 23. Laboratory Rept. No. 1494, signed by Baumeister, dated Sept. 20, 1937, Oppau. (Three diagrs. included with report.) (Work was carried out during May and Aug. 1937.)

Frames

- 1438-1453 The saponification of the oxidation products from Fischer gatsch. Laboratory Rept. No. 1495, signed by M. Neber, dated Aug. 7, 1937, Oppau. (One graph and seven tables included with report.) (Work was carried out during April - June 1937.)
- 1454-1461 Heat of combustion of butyl chloride. Laboratory Rept. No. 1497, signed by H. Schlüter, dated Oct. 14, 1937, Oppau.
- 1462-1467 A new distillation apparatus. Laboratory Rept. No. 1500, signed by B. Weiss, dated Oct. 29, 1937, Oppau. (Two diags. included with report.)
- 1468-1482 Result of the distillation of impure fatty acids (Riebeck hard paraffin basis and Fischer gatsch basis) according to the Bamag-Wecker Process in Heilbronn. Laboratory Rept. No. 1502, signed by Luther, Harder, and Berger, dated Dec. 7, 1937, Oppau. (Six tables included with report.)
- 1483-1490 Series of letters from L. Hagenbucher and Sohn Oelfabrik, Heilbronn and Veredelungsgesellschaft für Oele und Fette m.b.H. to I.G. Farbenindustrie A.G., concerning the treatment of fatty acids. Letters dated during 1937. (One diagr. and one graph included.)
- 1491-1499 Suitability of Fischer gasol for the production of washing agents (alcohol sulfonates.) Laboratory Rept. No. 1503, signed by Berger, dated Aug. 24, 1937 Oppau. (Five tables and one graph included with report.) (Work carried out during July - Aug. 1937.)



Form PB-3

START
OF
REEL
Roll

37-X

Name of Target: I.G. Farben Ludwigshafen

Type of Organization: Chemical Manufacturer

Land: P f a l z

Kreis: Ludwigshafen

City: Ludwigshafen

Street: Ludwigstrasse

Roll Number:

37-X

Team:

X

Date:

26. 11. 1946

EXPLANATORY SHEET

The following reports are taken from the collection of the Ammoniak Laboratorium Oppau. This laboratory was concerned with all the research work for the Oppau plant, and is under the direction of Dr. Sachsse. Among the documents are Laborberichte, Journalauszuege, Labormitteilungen, Interne Berichte, Referate, and a collection of reports done at other plants and laboratories.

SCREENERS:

Anthony Hass, chief
E.J. Stevens
A.W. Snook
Mr. Bradshaw
Mrs. Bradshaw

Ammoniaklaboratorium Oppau

Haus für Berger z. Gebiete

Stickstoff-Bücherei Op.

1004

Laboratoriumsbericht Nr.: *1418*
vom 18. November 1935.

Dr. Berger,
Dr. Schiller.

Herstellung von Sulfonaten aus Mittelöl.
.....

Oppau, den 18. November 1935/M.

Herstellung von Sulfonaten aus Mittelöl.Einleitung.

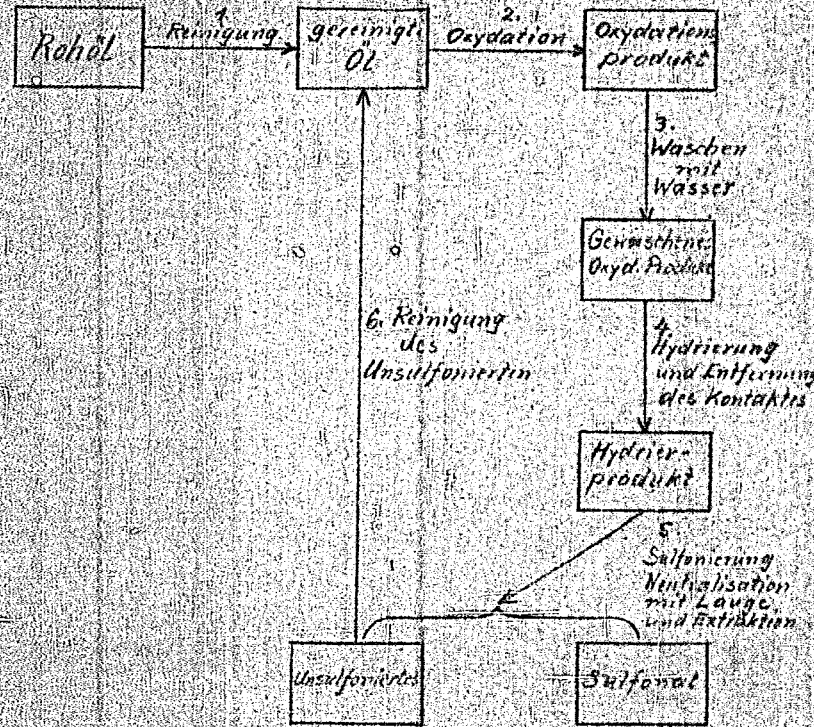
Die im Labor.-Bericht Nr. 1362 beschriebenen Versuche zur Oxydation von Mittelölen zwecks Gewinnung von Fettsäuren hatten gezeigt, daß auch die besten damals zur Verfügung stehenden Öle nur Fettsäuren von wenig günstigen Eigenschaften lieferten. Wesentlich mehr Erfolg versprach dagegen die Verarbeitung der Oxydationsprodukte solcher Öle auf Alkohole durch Reduktion der vorhandenen Säuren und Carbonylverbindungen, besonders nachdem ein Weg zur Durchführung der Reduktion der sauren Oxydationsprodukte mit geringen Mengen Katalysatormetall gefunden war (Labor.-Bericht Nr. 1352). Die aus den Alkoholen hergestellten „Sulfonate“ (=Na-Alkylsulfate) besaßen sehr gute Waschwirkung und waren guten Handelspräparaten (z.B. Loxolsulfonat) praktisch gleichwertig; nur das Schaumvermögen war etwas geringer. Dieses Verfahren zur Gewinnung von Waschmitteln aus einheimischen Rohstoffen wurde nun weiter ausgearbeitet. Zunächst war festzustellen, an welchen Punkten des Arbeitsganges (vgl. Fig. 1) noch Verbesserungen möglich waren bzw. welche Bedingungen speziell für die Herstellung guter Sulfonate jeweils einzuhalten waren. Ferner war zu untersuchen, ob durch weitere Maßnahmen, z.B. Abtrennung bestimmter Anteile des Oxydations- oder Hydrierproduktes, eine Qualitätsverbesserung der Sulfonate zu erzielen war. Endlich war zu prüfen, welche Öle sich am besten als Ausgangsmaterialien eignen. So waren aus den von Leuna gelieferten Produkten die nach Siedepunkt und Reinheit vorteilhaftesten auszu-

wählen und ferner noch eine große Anzahl Öle anderer Herkunft auf ihre Verwendbarkeit zu untersuchen.

Der folgende Bericht gliedert sich demnach in folgende Teile:

- I. Weitere Ausarbeitung der einzelnen Stufen des Verfahrens
- II. Versuche zur Verbesserung der Sulfonate durch Auswahl bestimmter Anteile des Oxydations- oder Hydrierproduktes
- III. Prüfung verschiedener Ausgangsmaterialien.

Fig. 1
Gang des Verfahrens



I. Weitere Ausarbeitung des Verfahrens.

Die bei den einzelnen Stufen des Verfahrens einzuhaltenen Bedingungen wurden zunächst für ein ziemlich rein paraffinisches Hydrierprodukt festgelegt, welches in Leuna aus dem zwischen 260-320° siedenden Teil des Kohleabstreiferproduktes durch Behandeln mittels Aceton isoliert wurde. Mit diesem Material¹⁾ wurden die meisten der nachfolgend beschriebenen Versuche ausgeführt. Über die Versuche mit anderen Ölen vergleiche Teil III. Die Eigenschaften dieses Öles, von welchem nach Angabe von Leuna ca. 10 000 t/Jahr hergestellt werden könnten, gehen aus folgender Übersicht hervor:

Laufende Nr.	Bezeichnung des Öles	Analyse			Dichte 20°/4°	Brech. Jndex bei 100°	Anilin-punkt	f°	K ₁₀
		C	H	S					
31	31				0,773		53,7°		
33	33			0,023	0,753		50,5°		
37	37	84,7	14,9	0,013	0,790	1,407 bei 100°	54,3°	+ 6° bis + 10,3°	
38	38			0,013	0,787		55,0°	+ 16° = + 22,3°	
39	39			0,047	0,800		51,7°		
44	44			0,024	0,773		53,9°		
45	50			0,01	0,79		-		

Ungereinigt ließ sich von diesen Ölproben nur Öl 37 oxydieren, jedoch war auch hier eine Reinigung vorzuziehen, da sich bei der späteren Hydrierung des Oxydationsproduktes die Vorreinigung günstig auswirkte.

1) Geliefert von Dr. Herold von Nov. 1934 bis Aug. 1935; die Öle wurden von uns in der Reihenfolge des Eintreffens mit Nummern bezeichnet; Leuna hatte nur einen Teil der Proben mit Nummern versehen, so daß diese nicht allein übernommen werden konnten; um Verwechslungen zu vermeiden sind in Zweifelsfällen beide Nummern angegeben.

1. Reinigung des Rohöls.

Die bereits im Labor.-Ber. 1368 beschriebene Reinigungsmethode (das Rohöl wurde mit 8 Vol.-% 100 %iger H_2SO_4 5 Minuten bei 40° durchgerührt, der Säureschlamm abgetrennt, das Öl zweimal mit wenig Wasser nachgewaschen, dann mit Natronlauge gekocht, wieder mit Wasser gewaschen bis es neutral war und schließlich mit 2 % Tensil nachgereinigt) genügte in allen Fällen mit Ausnahme von Öl 39. Das Kochen mit Natronlauge konnte wegfallen, wenn mit alkoholischer Natronlauge alkalisch gemacht wurde. Bei Öl 39, welches bedeutend weniger rein war als die übrigen Proben¹⁾, versagten neben dieser Methode auch andere Reinigungsmethoden; das Öl verhielt sich aber normal, wenn es nochmals mit Aceton bei gewöhnlicher Temperatur gewaschen worden war. Nachwaschen mit Aceton allein als Reinigungsmethode (also ohne nachfolgende Behandlung mit H_2SO_4) genügte aber nicht. Die von Leuna gelieferten Öle 40-43, welche einmal bzw. mehrmals mit Aceton nachbehandelt worden waren, ließen sich erst nach Raffination mit H_2SO_4 oxydieren. Die gereinigten Öle waren farblos, bei Temperaturen über 20° flüssig, bei tieferen Temperaturen z.T. fest. Bei der Reinigung mit Schwefelsäure trat im Gegensatz zu früher stets ein Verlust von ca. 10 % ein, welcher wahrscheinlich z.T. auf vorhandene Olefine (Jodzahl des Rohöls 2-6) zurückzuführen ist, z.T. auf Bildung von Emulsionen bei der Reinigung. Die gereinigten Öle blieben beim "Schütteln mit konz. Schwefelsäure fast farblos, hatten keine Jodzahl mehr und enthielten weniger als 0,01 % S. Diese Reinheit genügt völlig für die Oxydation und Hydrierung.

1) Laut mündlicher Mitteilung von Leuna lag die Ursache in einer apparativen Störung.

2. Oxydation.

Die Oxydation erforderte bei 160° 2 bis 3 Stunden¹⁾; dann betrug die S.Z. des Oxydationsproduktes 55-60, die V.Z. etwa 140. Dies waren die üblichen Bedingungen. Es wurde noch geprüft, ob weitergehende Oxydation, z.B. bis V.Z. 180-200, bessere Sulfonate lieferte, ferner ob eine tiefere Oxydationstemperatur, z.B. 115°, Vorteile brachte. Bei tiefer Temperatur hergestellte Oxydationsprodukte enthalten nämlich reinere Säuren und weniger neutrale Oxydationsprodukte.

Die Ergebnisse zeigt folgende Übersicht:

Öl Nr.	Oxydiert bei	Oxydationsprodukt			Redukt.-produkt Öl-Zahl	Sulfonate		
		S.Z.	V.Z.	% Säuren		Wasserswert ²⁾	Schaumwert ²⁾ weiches W.	hartes W.
38	160°	48	107	35	70	1,8	1,0	1,8
	160°	90	135	33	158	2,4	1,8	2,2
45 (Lohn 50)	160°	68	154	25	191	1	1	1,5
	115°	55	105	ca. 23	182	2	1	1,5

Demnach brachte eine weiter geführte Oxydation keine Vorteile, sondern lieferte ein etwas schlechteres Produkt. Auch die Oxydation bei 115° lieferte schlechtere Sulfonate.

Bemerkenswert ist noch, daß die Rohsäuren aus diesen sehr hochprozentig paraffinischen Ölen weniger Oxyssäuren erhielten als bei den im Labor.-Ber. 1862 erwähnten Ölen und daß die Oxydation bei 115° in derselben Weise durchführbar war wie bei Paraffin. Bei 115°

1) Die Arbeitsweise entsprach völlig der im Lab.-Ber. 1878 beschriebenen (Na Palmitat + Mn Stearat als Kontakt).

2) Die Zahlen geben an, wieviel mal so viel des Produktes die gleiche Wirkung gibt als das Präparat Lu 320, vgl. Labor.-Ber. 1836.

die Produkte stets zweimal mit 10 % Wasser gewaschen, der Verlust betrug dabei 1 %. Auf die Güte des Sulfonats war die Operation ohne größeren Einfluß.

Z.B.	Sulfonate	Sulfonate	
		Washwert	Schaumwert in weiche[m] / hartem Wasser
Hy 301 Oxyd.-Prod. filtriert	hydriert und auf Sulfonate verarbeitet	1,4	2,0
" 305 " gewaschen		1,2	1,8

4. Die Hydrierung und das Abtrennen des Kontaktes.

Das im Labor.-Ber. 1352 beschriebene Verfahren zur Hydrierung in Gegenwart säurebindender Kontaktmassen, z.B. Cu-MgO oder Co-MgO, wurde weiter ausgearbeitet.

a) Die Apparaturen.

Die Hydrierungen wurden anfangs im liegenden Kippautoklav (siehe Skizze 1) durchgeführt. In Anbetracht der schlechten Durchmischung des Wasserstoffs mit dem flüssigen Gemisch von Reaktionsprodukt und Kontakt waren lange Hydrierzeiten erforderlich. Ein typischer Versuch ist folgender:

Hy 323. 200 g Oxydationsprodukt von Öl 44 (Leuna 48) wurden mit 6 % B 18 (Cu-MgO) bei 270° 24 Stunden mit Wasserstoff von 200 Atm. Druck behandelt. 185 g Ausbeute.

Zahlen	vorher	nachher
S.Z.	55	0
V.Z.	146	17
OH.Z.	ca. 23	160
0°-Z.	ca. 50	8.

Später konnte nach Fertigstellung eines kleinen Rührautokla-
von (siehe Skizze 2) die Hydrierzeit wesentlich herabgedrückt werden,
ein Versuch mit durchschnittlichen Bedingungen ist nachfolgend ge-
zeigt:

Hy 275. 150 g Oxydationsprodukt aus Öl 39/40 wurden mit
6 % B 23 (Cu-MgO)¹⁾ bei 270° 5 Stunden mit Wasserstoff von 250 Atm.
Druck behandelt. 133 g Ausbeute.

Zahlen	vorher	nachher
S.Z.	59	0
V.Z.	143	8
OH-Z.	-	157
CO-Z.	-	6.

Für größere Versuche sollte zunächst eine Apparatur mit lau-
fendem Durchsatz, ein stehendes Hochdruckrohr (siehe Skizze 3), ver-
wendet werden. Aber schon orientierende Versuche in einer aus einer
Verseifungsapparatur umgebauten Anlage zeigten, daß das zur Verfü-
gung stehende Ausgangsöl nicht ausreichte, um geeignete Bedingungen
herauszufinden. Es konnte lediglich der Beweis geführt werden, daß
diese Reaktion grundsätzlich im stehenden Rohr mit strömendem Wasser-
stoff erfolgen kann. Ein Versuch, der in dieser Apparatur gefahren
wurde, ist nachstehend aufgeführt:

Hy 217. 1800 g Oxydationsprodukt aus Öl 39 wurden mit 6 %
B 18 durch den Abstreifer 1 in das Rohr 2 gedrückt und dort bei
280° 6 Stunden mit Wasserstoff von 200 Atm. Druck durchströmt
(3 600 Ltr./h entspannter Wasserstoff). 1280 g Ausbeute.

Zahlen	vorher	nachher
S.Z.	54	8
V.Z.	127	8
OH.Z.	0a.25	70
CO.Z.	0a.50	0.

1) entsprechend 1,8 % Cu.

Für die im weiteren Verlauf der Untersuchung zu verarbeitenden mittelgroßen Mengen wurde wieder auf den bewährten Rührautoklaven zurückgegriffen. Ein vorhandener 10 Ltr.-Apparat konnte verwendet werden. Die Resultate entsprechen denen der Versuche im kleinen Rührautoklaven, nur waren die erforderlichen Zeiten etwas länger.

Z.B. Hy 233. 3500 g Oxydationsprodukt von Öl 45 (Lema 50) wurden mit 10 % Kontakt B 23 (Cu-MgO) 8 Stunden bei 270° hydriert (Druck ca. 200 Atm.). 3000 g Ausbeute (nach Filtration des Kontakts).

Zahlen	vor der Hydrierung	nach der Hydrierung
B.Z.	56	-
V.Z.	140	-
OH-Z.		143 .

Mittlerweile war der besondere Wert des hohen Druckes (ca. 250 Atm.) bei der Reaktion erkannt worden. Um es zu ermöglichen, den Rührautoklaven dauernd auf Temperatur zu halten (auch bei Leertung und Wiederfüllung), wurde er mit einem Abstreifer und einem Anschluß für Wasserstoff von 210 Atm. Druck versehen (siehe Skizze 4). So konnten größere Mengen in verhältnismäßig kurzer Zeit durchgesetzt werden. Jeweils 3 kg Produkt wurden durch den Abstreifer eingetragen und bei den unten angeführten Bedingungen nacheinander hydriert.

	% B 23	Temp.	Std.	Atm.	B.Z.	V.Z.	OH-Z.	OO-Z.
Ausgangsprodukt	-	-	-	-	62	174	-	-
Hy 233	8	270°	8	250	4	22	118	

Es wurde gefunden, daß auf die Reinheit der Gefüße größter Wert zu legen ist. Dies war besonders beim Anfahren einer neuen Apparatur zu beachten.

Als z. B. die oben erwähnte Verseifungsapparatur übernommen wurde, war es notwendig, erst einige Hydrierungen mit rohem Mittelöl und Ni-Kontakt (der weniger empfindlich ist) durchzuführen, bevor überhaupt selbst größere Mengen Kupferkontakt zum Ansprechen kamen.

Im weiteren Verlauf der Hydrierungen konnten die Bedingungen dann mit zunehmender Reinheit der Gefüße gemildert werden. Die gleichen Erfahrungen konnten beim Einfahren des großen Rührautoklaven gemacht werden.

b) Kontakte.

Was nun die Kontakte angeht, so kommt für eine technische Verwendung nur der Ca-MgO-Kontakt B 28 in Frage¹⁾ Er ist auch in der großen Mehrzahl der Fälle in diesen Untersuchungen verwendet worden. In einigen Fällen, z. B. verschiedenen Fraktionen eines gleichen Ausgangsöls, kam es allerdings vor, daß eine Hydrierung aus der Serie nicht ausging, ohne daß ein ersichtlicher Grund für ein Versagen des Kontaktes vorlag. Es ist daher später in Fällen, wo es sich um sichere Wasserstoffaufnahme (z. B. bei den Produkten aus deutschen Erdölen, die nur in beschränkter Mengen vorlagen, oder bei den an anderer Stelle beschriebenen Versuchen mit synthetischen Ölen) der Ca-MgO Kontakt B 5 angewandt worden.

1) enthält ca. 1,6 % Cu.

Mit der im weiteren Verlauf der Untersuchungen mit steigender Menge wieder auf den besten Rührautoklaven zurückgegriffen. Ein Vorhandensein in der Apparatur konnte nachgewiesen werden. Die Kontakte entsprachen denen der Versuchsanstalt kleiner Rührautoklaven, nur waren die extrahierten Katalysatoren freier.

Z. B. H. 222 & Oxidationsprodukte wurden mit 10 % Kontakt B 28 (Ca-MgO) & B 5 (ZnO) & 2000 & 2000 g Anhydrid (nachfolgend).

Zeitpunkt	Hydrierung	vor der Hydrierung
0h-2h	100	0
2h-4h	100	0

Mittelschwere war der besondere Wert (ca. 250 Atm.) bei der Reaktion erkannt worden, der Rührautoklaven genau zur Verfügung, der Lösung und Verdünnung, wurde er mit einem abgesetzten und einem Anschluss für Wasserstoff von 250 Atm. nach versehen (siehe Skizze 4). So konnten größere Mengen in verhältnismäßig kurzer Zeit durchgesetzt werden. Jeweils 2 kg Produkt wurden bei der Absetzung abgezogen und bei den weiteren Versuchen verwendet.

Hydrierung	Zeitpunkt	Temp.	Bed.	Atm.	Wasserstoff
H. 222	0	240°	8	250	118
	1	240°	8	250	118

Es wurde gefunden, daß auf die Reinheit der Gefüße größter Wert zu legen ist. Dies war besonders beim Anfahren einer neuen Apparatur zu beachten.

Die z.B. die oben erwähnte Verseifungsapparatur übernommen wurde, war es notwendig einige Hydrierungen mit rohem Mittelöl und Ni-Kontakt (empfindlich ist) durchzuführen, bevor überhaupt ein Kupferkontakt zum Ansprechen kamen.

Im weiteren Verlauf der Hydrierungen konnten die Bedingungen dann mit zunehmender Reinheit der Gefüße gemildert werden. Die gleichen Erfahrungen konnten beim Einfahren des großen Rührautoklaven gemacht werden.

b) Kontakte.
Was nun die Kontakte angeht, so kommt für eine technische Verwendung nur der Co-MgO-Kontakt B 28 in Frage¹⁾. Er ist auch in der großen Mehrzahl der Fälle in diesen Versuchsungen verwendet worden. In einigen Fällen, z.B. bei der Hydrierung eines solchen Ausgangsöls, kam es allerdings zu einer Hydrierung aus der Serie nicht umschmeißbar vor. Ein ersichtlicher Grund für ein Versagen des Kontaktes ist daher in allen Fällen, wo es auf eine sichere Wasserstoffaufnahme (z.B. bei einem aus deutschen Erdölen, die nur in beschränkter Menge zur Verfügung stehen, oder bei den an anderer Stelle beschriebenen Versuchsungen mit synthetischen Ölen) der Co-MgO Kontakt B 5 angewandt worden.

Co-MgO Kontakt	Temp.	Zeit	Druck	Wasserstoff	Wasserstoffaufnahme
B 28	120°C	200 min	100 atm	100 g	100 g
B 5	120°C	200 min	100 atm	100 g	100 g

Es wurde gefunden, daß auf die Reinheit der Gefüße größter Wert zu legen ist. Dies war besonders beim Anfahren einer neuen Apparatur zu beachten.

Die z.B. die oben erwähnte Verseifungsapparatur übernommen wurde, war es notwendig einige Hydrierungen mit rohem Mittelöl und Ni-Kontakt (empfindlich ist) durchzuführen, bevor überhaupt ein Kupferkontakt zum Ansprechen kamen.

Im weiteren Verlauf der Hydrierungen konnten die Bedingungen dann mit zunehmender Reinheit der Gefüße gemildert werden. Die gleichen Erfahrungen konnten beim Einfahren des großen Rührautoklaven gemacht werden.

b) Kontakte.

Was nun die Kontakte angeht, so kommt für eine technische Verwendung nur der Co-MgO-Kontakt B 28 in Frage¹⁾. Er ist auch in der großen Mehrzahl der Fälle in diesen Versuchsungen verwendet worden. In einigen Fällen, z.B. bei der Hydrierung eines solchen Ausgangsöls, kam es allerdings zu einer Hydrierung aus der Serie nicht umschmeißbar vor. Ein ersichtlicher Grund für ein Versagen des Kontaktes ist daher in allen Fällen, wo es auf eine sichere Wasserstoffaufnahme (z.B. bei einem aus deutschen Erdölen, die nur in beschränkter Menge zur Verfügung stehen, oder bei den an anderer Stelle beschriebenen Versuchsungen mit synthetischen Ölen) der Co-MgO Kontakt B 5 angewandt worden.

1) enthält ca. 1,6 % Cu.

c) Bedingungen.

Die anzuwendenden Bedingungen hängen von der Reinheit des Produktes ab, einige Angaben sind bereits bei der Beschreibung der Apparaturen gemacht worden (6-10 % Kontakt, 270°, 250 Atm., 4 bis 10 Std.). Eine Erhöhung der Temperatur über die Grenze von 270° (bei B B 220°) war nicht zu empfehlen, da dann mit einer Weiterhydrierung der Alkohole oder irgendwelcher Zwischenverbindungen, die bei normaler Temperatur zu Alkoholen, bei höherer Temperatur zu Kohlenwasserstoffen reduziert werden, zu rechnen ist. Die nachfolgende Versuchsreihe zeigt den Einfluß der höheren Temperatur. Jeweils 100 g Produkt (S.Z. 51, V.Z. 79) mit 10 % B B (= 1,5 % Os).

N ^o	Bedingungen			Zahlen des Hydrierproduktes				Entfernungsgas						Mol. CO ₂ + CH ₄
	Temp.	Std.	Atm.	S.Z.	V.Z.	OH-Z.	CO-Z.	Ltr.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H	
415	270°	3	210	0	3	140	0	19	0,2	0,0	39,8	0,0	1,0	-
416	300°	3	250	0	0	140	0	21	0,2	0,2	37,3	3,7	3,6	0,037
418	330	3	230	0	0	59	8	20,0	0,0	0,0	35,2	3,2	1,6	0,029

Das Produkt enthält vor der Hydrierung auf Carboxylgruppe berechnet 0,14 Mol CO₂, davon ist also ca. $\frac{1}{4}$ abgespalten worden. Bei anderen, bei tiefen Drucken (60 Atm.) durchgeführten Versuchen ist der Gehalt an CH₄ und CO₂ im Abgas weit größer und reicht etwa an die auf Gesamt-Carboxylgehalt berechnete Menge CO₂ heran.¹⁾

Bei Herabsetzung der Temperatur blieben größere Mengen Ester un-
reduziert, wenn man nicht die Zeit verlängern wollte.

¹⁾ Hieran vgl. Adkins; Journ. Am. Soc. 55, 1293 (1933).

1016

	Temp.	Atm.	Std.	S.Z.	V.Z.	OH-Z.	CO-Z.
Ry 186	270°	250	3	0	9	107	6
187	260°	250	3	0	14	121	6
188	250°	250	3	4	40	98	6
Ausgangsmaterial: Oxydationsprodukt Öl 88				48	107	-	-

6 % B 18, kleiner Nährautoklav.

Ließ man die Temperatur und verlängerte die Zeit, dann trat eine langsame Verringerung der OH-Zahl ein, ohne daß die Verseifungszahlen ganz verschwanden.

	Temp.	Atm.	Std.	S.Z.	V.Z.	OH-Z.	CO-Z.
Ry 185	270°	250	6	0	17	118	6
186	270°	250	3	0	9	107	6
190	270°	250	1	0	14	121	6
Ausgangsmaterial:				48	107	-	-

Eine Erhöhung der Kontaktmenge war bei anfänglichem Fahren eines Autoklaven oder nach längerer Benutzungspause stets von Vorteil gewesen. Später konnte dann wieder mit der Menge zurückgegangen werden.

Von besonderem Vorteil hat sich das Arbeiten bei möglichst hohem Druck gezeigt. Anfänglich wurden nur Höchstdrücke von 200 Atm. verwendet, später aber sind die Autoklaven mit Wasserstoff von 200 Atm. kalt gefüllt worden. Der Druck stieg dann im Verlauf des Anheizens je nach Aktivität des Kontaktes auf 240-270 Atm. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte dann natürlich viel rascher als bei 200 Atm. Außerdem scheint der hohe Druck eine schonende Wirkung auf die vorhandenen Alkohole auszuüben, denn die durch Hydrierung bei hohen Drücken hergestellten Produkte hatten stets eine höhere OH-Zahl, z.B.

	Hydrierprodukt	
	OH-Zahl	CO-Zahl
Hy 329 Oxyd.-Prod. v. Öl 44, hydriert bei 200 Atm. (Leuma 43)	48	8
Hy 330 " " " " " 240 "	96	8

Aus diesem Grunde wurde auch der zum Schluß verwendete 10 Ltr.-Bührautoklav mit einer 250 Atm.-Leitung versehen, damit nach Entleerung des hydrierten Produktes der nächste Ansatz sofort in den noch heißen Autoklaven eingebracht und sofort unter hohem Druck behandelt werden konnte.

Die Abscheidung des Kontaktes wurde bei den kleinen Versuchen im 200 g-Maßstab mittels Filtration durch eine Heizutsche vorgenommen. Nach anfänglichem Durchlaufen setzte der Kontakt die groben Filterporen so an, daß das Produkt klar abließ. Die Zeiten betragen von 3 bis 24 Stunden je nach Produkt und Feinheit des Kontaktes. Voraussetzung war allerdings, daß das Produkt vollständig reduziert war. Andernfalls hielten die noch vorhandenen Magnesiaseifen hartnäckig fein verteilten Kontakt in Lösung, dieser war dann nur noch durch Anschauern herauszuholen. Als dann später größere Mengen verarbeitet wurden, wurde nach einer Beschleunigung oder einem Ersatz der Filtration gesucht. Zusätze von Filterhilfen oder Verdünnung mit Lösungsmitteln hatten keinen Erfolg. Bei kleinen Versuchen konnte aber der Kontakt bequem durch Abdestillieren des Hydrierproduktes im Vakuum abgeschieden werden. Besonders geeignet war hierfür die Weckerdestillation. Bei einer Vakuumdestillation blieben ca. 3 % undestillierbares Öl im Rückstand, während die Weckerdestillation einen vollständig trockenen Kontakt lieferte. Das Öl fiel farblos bis hellgelb an und lieferte helle Sulfonate. Jedoch machte diese Methode bei größeren Ansätzen ebenfalls Schwierigkeiten, da eine geeignete Apparatur erst entwickelt werden mußte.

Die Frage der Abtrennung des Kontaktes aus sehr schlecht hydrierten Produkten wird s.Zt. noch weiter bearbeitet.

Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse verschiedener Methoden zum Abtrennen des Kontaktes:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prozentsatz des Kontaktes	filtrieren	5% Benzol filtrieren	20% Benzol filtrieren	20% Benzol 5% Benzol filtrieren	5% Terebinthol filtrieren	mit 10% Benzol Leuchten, filtrieren	Zentrifugieren	Destillieren bei 5 mm	Wachern
Dauer in Stunden	50	19	Kontakt bleibt durch	65	28	30	3	-	-
Ausbeute in %	87	63	-	-	75	84	60	65	63

Verarbeitet wurden jeweils 300 g, bei 1, 2, 5, 6 wurde eine Heiznutsche, bei 3, 4 ein Faltenfilter verwendet.

B. Sulfonierung, Neutralisation und Extraktion.

Die Überführung der im Hydrierprodukt vorhandenen Alkohole in Schwefelsäureester bzw. deren Natriumsalze erfolgte mit Äther-Chlorsulfonsäure nach der üblichen Arbeitsweise. Im allgemeinen wurde das Hydrierprodukt in der gleichen oder doppelten Benzinnmenge gelöst und mit der theoretischen Menge Chlorsulfonsäure (gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Äther) bei etwa 15° sulfoniert; dann wurde das Reaktionsprodukt in Natronlauge eingegossen, der etwas Alkohol zugegeben war, um die Abtrennung des Unsulfonierten zu erleichtern. Schließlich wurde die Lösung der Sulfonate mehrmals mit Benzol extrahiert und eingedampft. Nach dem Trocknen im Vakuumschrank bei 100° enthalten die so hergestellten Sulfonate ca. 3 % Wasser und 20 bis 25 % anorganische Salze (NaCl + Na₂SO₄). Sie sind farblose bis leichtgelbe Massen, welche wegen ihrer klebrigen Beschaffenheit nicht zu Pulver zerfallen.

Durch Mischen mit Natriumsulfat und Eindampfen auf dem Walsentrockner können aber pulverförmige Präparate mit ca. 50 % anorganischen Salzen hergestellt werden.

Die Sulfonierung wurde auch in größeren Ansätzen in der Apparatur von Dr.v.Reibnitz kontinuierlich durchgeführt.

Aus 100 g Hydrierprodukt von der OH-Zahl 110-140 erhält man etwa 50-60 g Unsulfoniertes, welches wieder oxydiert werden muß, und ebensoviel Sulfonat von der oben angegebenen Zusammensetzung (20-25 % anorg.Salze).

Die Prüfung auf Wasch- und Schaumvermögen wurde von Dr.Heinze ausgeführt (vgl.Labor.-Bericht 1386).

6. Reinigung des Unsulfonierten vor der Wiederverwendung.

Der nicht sulfonerte Teil des Öls ließ sich ohne weitere Behandlung wieder oxydieren, sein Oxydationsprodukt machte aber bei der Hydrierung Schwierigkeiten. Wie bereits früher ausgeführt, darf das zur Reduktion gelangende Oxydationsprodukt nur sehr wenig Chlor und Schwefel enthalten, da sonst der Kontakt vergiftet wird. Der unsulfierbare Rücklauf enthielt aber noch ca. 0,023 % Schwefel und 0,03 % Chlor von der Chlorsulfonsäure, die zur Sulfonierung verwendet worden war. Es war nötig, durch eine Raffination des Rücklaufs vor der Oxydation Chlor und Schwefel zu entfernen. Am besten bewährte sich ein Erhitzen des Produktes mit 0,3-0,5 % metallischem Natrium auf etwa 200° und Auswaschen des Öls mit Wasser. Waren in dem Unsulfierbaren noch Fettsäuren vorhanden, so wurden diese als Seifen mit den Verunreinigungen entfernt.

Das gereinigte Produkt enthielt noch etwa 0,015 % Cl und nur sehr geringe Schwefelmengen (< 0,01 %); der Verlust bei der Reinigung betrug 3-6 %.

Die Frage der Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch wird weiter unten behandelt. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse verschiedener Versuche zur Abtrennung des Katalysators:

Nr.	Ölmenge (g)	Katalysatormenge (g)	Reaktionszeit (h)	Wasser (g)	Wasser (g)	Wasser (g)	Wasser (g)
1	100	10	2	10	10	10	10
2	100	10	4	10	10	10	10
3	100	10	6	10	10	10	10
4	100	10	8	10	10	10	10
5	100	10	10	10	10	10	10

Verarbeitet wurden jeweils 300 g bei 1, 2, 3, 4 und 5 eine halbe Stunde, bei 6 ein halber Tag.

3. Sulfonierung, Neutralisation und Katalysator

Die Überführung der in Hydroxyform... in Schwefelsäure... Chlorform... wurde das Hydroxyprodukt in der gleichen... selbst und mit der schwachen... der gleichen... wurde das Hydroxyprodukt in... alkalisch... in die... in... nach dem... bei 100°... Wasser und... als... Katalysator...

Das gereinigte Produkt enthielt noch etwa 0,015 % O₂ und nur sehr geringe Schwefelmengen (< 0,01 %); der Verlust bei der Reinigung betrug 5-6 %.

Die aus dem gereinigten Unsulfonierten hergestellten Oxydationsprodukte konnten ohne Schwierigkeit reduziert werden und lieferten ebenso gute Sulfonate wie das Öl bei der ersten Oxydation.

II. Versuche zur Verbesserung der Sulfonate durch Auswahl bestimmter Anteile des Oxydations- bzw. Hydrierproduktes.

Da alle technisch gewonnenen Öle Gemische darstellen, ist zunächst die Möglichkeit gegeben, aus einem vorliegenden Produkt die zur Herstellung von Sulfonaten am besten geeigneten Teile auszuwählen, also das Rohöl selbst zu zerlegen; die hierher gehörenden Versuche sind in Teil III zusammengestellt.

Bei einem bestimmten Ausgangsmaterial ist weiter zu prüfen:

- 1.) Ob es überhaupt möglich ist, durch Fraktionierung an irgend einer Stelle der Aufarbeitung Produkte herzustellen, die sich wesentlich von aus dem Gesamtprodukt oder aus einer anderen Fraktion gewonnenen unterscheiden.
- 2.) Ob eine Destillation mit der Abscheidung von unwesentlichen Mengen von Vor- oder Nachläufen an irgend einer Stelle zur Verbesserung der Eigenschaften beiträgt (die Destillation bedeutet hier also eine raffinierende Operation).

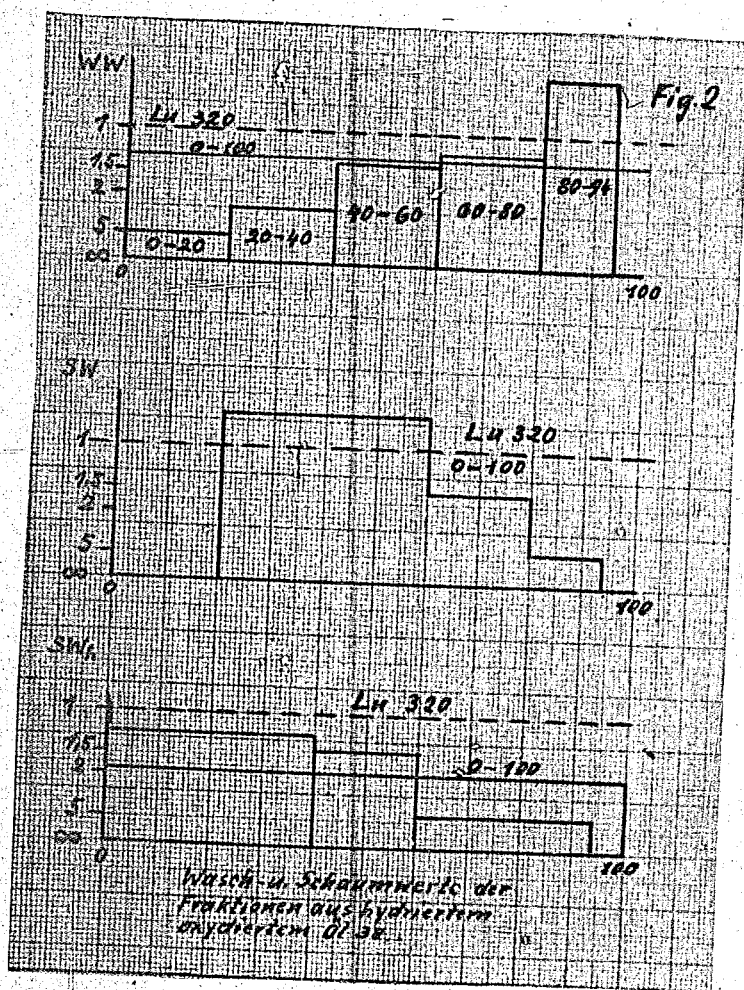
Schließlich wäre noch in jedem einzelnen Fall die wirtschaftliche Seite zu erörtern, ob der Effekt, der in Bezug auf die Güte der Sulfonate erzielt wird, eine Abscheidung von bestimmten Teilen des Reaktionsgutes, evtl. unter Rückführung in den Prozeß an anderer Stelle, rechtfertigt.

Zu 1) Wurde das Hydrierprodukt durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt und diese für sich auf Sulfonate vorarbeitet, so zeigte sich, daß die in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Alkohole nicht gleichwertig waren. Es ergab sich vielmehr ein Maximum des

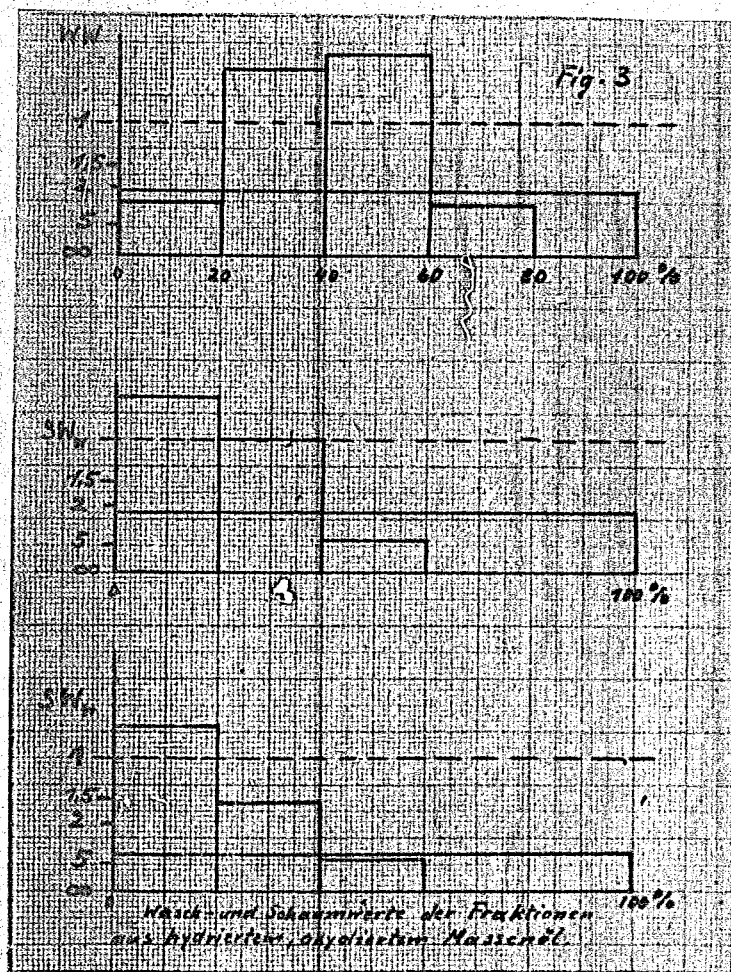
ESTMAN

111

Washwerts bei bestimmten Fraktionen (z.B. bei Öl 58 im höchst-siedenden Anteil, vgl. Fig. 2), das Maximum des Schaumvermögens lag aber wieder an anderen Stellen.

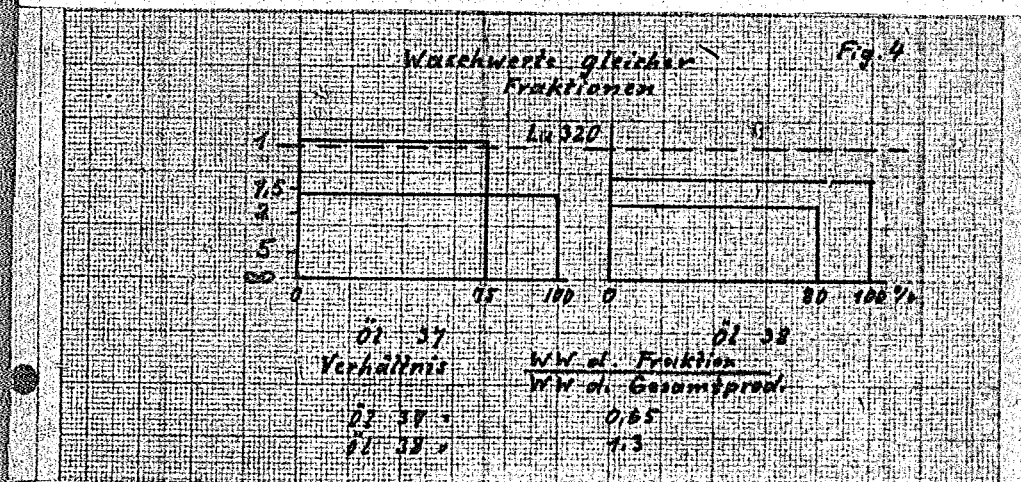


Die Ergebnisse dieser Versuche sind schematisch in Fig. 2 und 3 dargestellt; aufgetragen wurden auf den Ordinaten die reziproken Werte des Wasch- bzw. Schaumwertes, so daß also Produkte mit besseren Eigenschaften als Lu 320 durch höhere Rechtecke dargestellt wurden, solche mit schlechteren Eigenschaften durch flachere.



Figur 3 zeigt in gleicher Weise die Resultate bei der Verarbeitung eines anderen Ausgangsmaterials, nämlich „Massenöl“ (vgl. unten), welches einen anderen Siedebereich hatte und maximale Wasch- und Schaumwerte bei anderen Fraktionen ergab. Man ersieht daraus, daß die Lage des Optimums der Waschwirkung oder der Schaumwirkung von dem Ausgangsprodukt abhängig ist. Es müßte in jedem Fall immer wieder frisch bestimmt werden. Es ist auch nicht allein vom Siedepunkt abhängig, da die Struktur der Kohlenwasserstoffe eine Rolle spielt und vielleicht auch der Verlauf der Oxydation.

Dies zeigt Figur 4.



Hier ergab sich also selbst bei sehr ähnlichem Ausgangsmaterial ein verschiedenes Verhalten gleicher Fraktionen.

Zur Herstellung besonders guter Sulfonate wäre also eine Destillation des Hydrirproduktes in Betracht zu ziehen, Dies ist vorstündlich, denn die Eigenschaften der Sulfonate hängen, wie im Bericht von Dr. Heinze schon gezeigt worden ist, direkt von der Kettenlänge der Alkohole ab und diese lassen sich angenähert als solche mittels Destillation trennen. Da aber die „aktive Kettenlänge“ des Alkohols im Sulfonat von dem Angriffspunkt des Sauerstoffs bei der Oxydation und damit von der Struktur abhängig ist, ist die Siede-

grenze nicht allein maßgebend für die Eignung eines Kohlenwasserstoffgemisches.

Eine Destillation des Oxydationsproduktes versprach weniger Erfolg. Hier bleiben z.B. als Rückstand nicht etwa die langkettigen Alkohole allein zurück, sondern vor allem Säuren und Ester, und zwar auch solche, die bei der späteren Reduktion Alkohole mit sehr erwünschten Eigenschaften geliefert hätten. Dies zeigt folgendes Beispiel:

Ein Oxydationsprodukt von hydriertem Texas-Gasöl (OP. 2188) von Dr. Keunecke wurde fraktioniert in 87 % Destillat S.Z. 50
V.Z. 54
und 13 % Rückstand S.Z. 42
V.Z. 165.

Destillat und Rückstand wurden für sich hydriert und auf Sulfonate verarbeitet.

Das Destillat ergab ein Sulfonat mit W.W. 1,1
S.W.w 0,6
S.W.h 1,5.

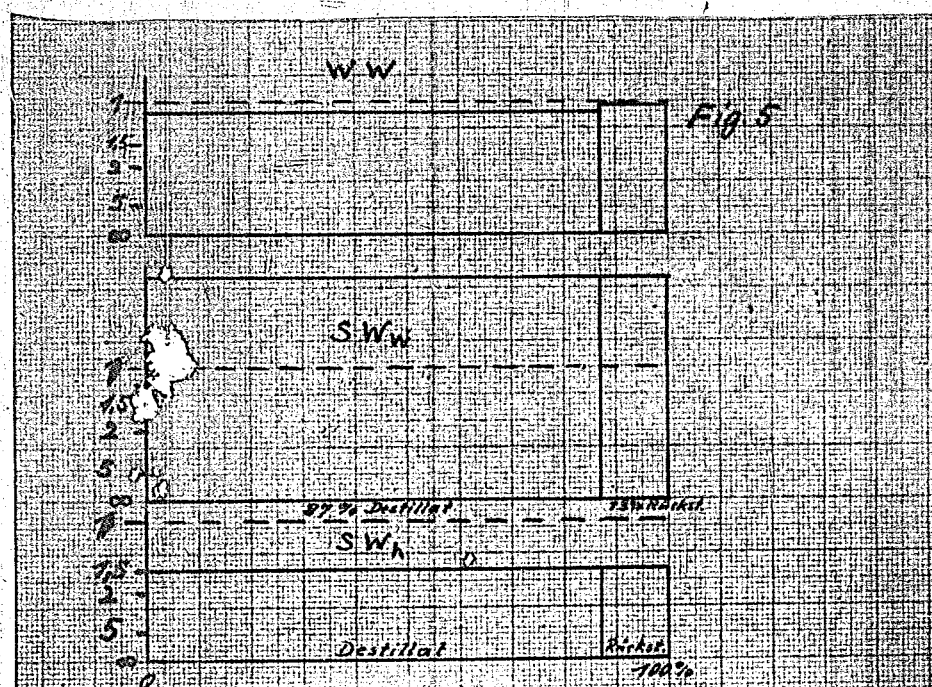
Die Eigenschaften des Sulfonats aus dem Rückstand waren praktisch dieselben

W.W. 1
S.W.w 0,6
S.W.h 1,5
(vgl. auch Figur 5).

Ein weiteres Beispiel bestätigte dieses Resultat:

Oxydationsprodukt v. Öl 37 hydriert als

		Sulfonate	
		Waschwert	Schaumwert
		weiches Wasser	
		hartes Wasser	
undestilliert	Hy 147	1,4	2,6
75 % Destillat	Hy 130	1,3	2,0



Zur Frage, an welcher Stelle man eine Fraktionierung
noch
sweckmäßig einschalten soll, möge ein Beispiel dienen, das an an-
derer Stelle¹⁾ bereits mitgeteilt wurde. Es handelt sich um ame-
rikanisches Dieselöl, das auf seine Verwendbarkeit als Rohmaterial
für die Sulfonatherstellung untersucht wurde.

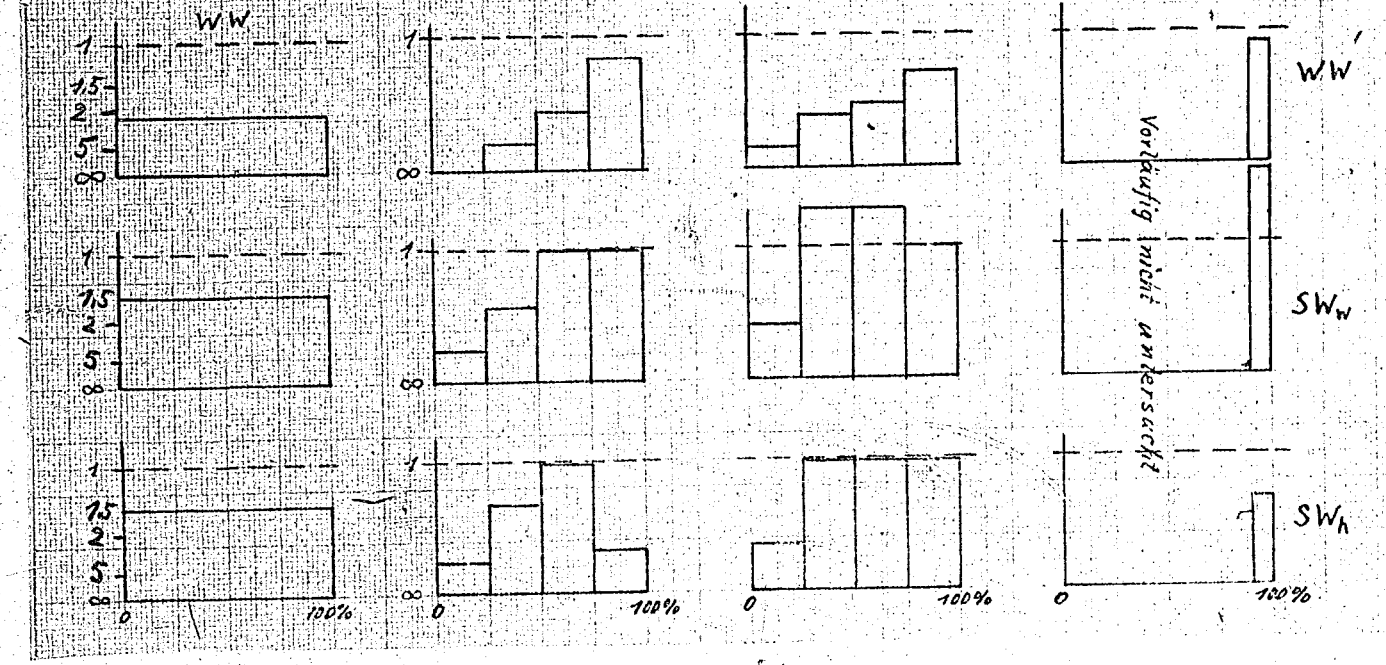
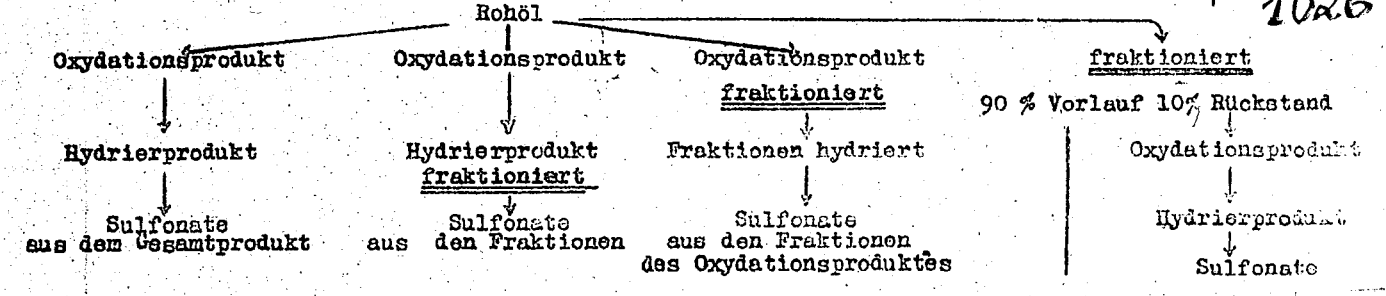
Die Figur 6 zeigt die Verarbeitung dieser Produkte auf
Sulfonate und die Ergebnisse der Prüfung dieser Sulfonate.

1) Mitteilung vom 27.6.35 an Dr. Hochschwender: Sulfonate aus dem
Gesamtoxydationsprodukt von Texas-Gasöl.

Die Menge an Schwefel, die in den Sulfonaten enthalten ist, ist ein Maß für die Oxidation des Rohöls. Die Menge an Schwefel, die in den Sulfonaten enthalten ist, ist ein Maß für die Oxidation des Rohöls. Die Menge an Schwefel, die in den Sulfonaten enthalten ist, ist ein Maß für die Oxidation des Rohöls.

Figur 6.

1026



In diesem Fall hatte jeweils die höchste Fraktion die besten Eigenschaften. Es ist also hier am zweckmäßigsten, die Abtrennung unerwünschter Siedebereiche ganz an den Anfang der Operation zu legen; man braucht dann keine wertlosen Bestandteile durch den Prozeß hindurchzuschleppen, um sie dann später doch zu verwerfen.

Zu 2) Eine Destillation des Hydrierproduktes zur Entfernung kleiner Anteile (Nachläufe, Vorläufe) war bei den verarbeiteten, nicht sehr hoch siedenden Öle ohne wesentlichen Einfluß auf die Güte der Sulfonate, es ist jedoch mit einem geringen Verlust an Alkoholen zu rechnen (OH-Zahl wurde geringer).

Speziell für die Farbe der Sulfonate ist es allerdings von Vorteil, wenn man von einem destillierten Hydrierprodukt ausgeht; man hat dann die Sicherheit, daß keine Kontaktsuren, die vielleicht in einem filtrierten Produkt mit durchgelaufen sind, das Sulfonat verunreinigen. Z.B. könnte das Hydrierprodukt durch eine Destillation vom Kontakt getrennt werden (evtl. Wecker-Destillation), wodurch auch Filtrationsschwierigkeiten beseitigt wären.

Bei Produkten, die ganz zur Sulfonierung gelangen sollen, wird das gesamte Destillat verwendet; für den Fall, daß höhermolekulare Bestandteile nicht mitsulfoniert werden sollen, könnte der Weckernachlauf für sich aufgefangen und evtl. nochmals in die Oxidation gegeben werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zwar durch Zerlegung des Hydrierproduktes in Fraktionen Alkoholsulfonate von besseren Eigenschaften dargestellt werden könnten. Diese Maßnahme lohnte sich aber nicht, da keine erhebliche Wirkungssteigerung erreicht wurde. Dies gilt für die Leunaer Öle von verhältnismäßig engem Siedebereich. Anders lagen die Verhältnisse bei höher siedenden Produkten (z.B. Massenöl und Paraffin), jedoch dürfte es sich empfehlen, hier eine Destillation des Rohöls vorzunehmen, d.h. bereits die beste Fraktion des Öls anzuwenden.

den Produkten (z.B. Massendöl und Paraffin), jedoch dürfte es sich empfehlen, hier eine Destillation des Rohöls vorzunehmen, d.h. bereits die beste Fraktion des Öls anzuwenden.

1028

III. Prüfung verschiedener Ausgangsmaterialien.

Die sehr zahlreichen Versuche zur Ermittlung geeigneter Öle sind in der Tabelle zusammengestellt.

1. Braunkohle-Hydrierprodukt.

Es war früher festgestellt worden, daß naphthenische Öle¹⁾ für die Gewinnung von Fettsäuren zur Seifenherstellung unbrauchbar sind. Dies schien zunächst auch allgemein für die Herstellung von Sulfonaten zu gelten. Alle aus der Braunkohle-Hydrierung kommenden Produkte von hoher Dichte, die geprüft wurden, lieferten Sulfonate von geringem Wert (Öle II, III, 17, H 5).

Zur Isolierung der Paraffine war zunächst die Beobachtung verwertet worden, daß sich Paraffine in den höchst siedenden Anteilen einer nachhydrierten Ölfraction anreichern. Solche Produkte lieferten gute Sulfonate, obwohl sie nicht rein paraffinisch waren. Naphtene in nicht zu großer Menge störten also nicht (vgl. Öl 16 und 19).

Da dieser Weg zur Gewinnung paraffinischer Öle praktisch zu teuer war, ging man zur Anwendung von Lösungsmitteln über. In Leuna wurden systematische Versuche vorgenommen, welche schließlich zur Darstellung erheblich reinerer Produkte führten, als sie nach der ersten Methode erhältlich waren.

Die ersten mit Lösungsmitteln hergestellten Präparate (Öle 20-25) waren noch zu unrein, der Schwefelgehalt betrug 0,1 bis 0,075 %. Hierbei waren nach Angaben von Leuna halogenhaltige

1) Naphthenische Öle sind am einfachsten daran zu erkennen, daß ihre Dichte in flüssigem Zustand z.B. bei 70° höher liegt als 0,8. Reine Paraffine und Isoparaffine bleiben selbst bei Molekulargewichten bis 600 unter diesen Werten (vgl. Labor.-Bericht Nr. 1362).

III. Prüfung verschiedener Ausgangsfraktionen

Die sehr zahlreichen Versuche zur Gewinnung von Sulfonathereststoffen sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt. Die Gewinnung von Sulfonathereststoffen aus den verschiedenen Fraktionen ist in der Tabelle zusammengefaßt.

Lösungsmittel verwendet werden. Auch die ersten, mit halogenfreien Lösungsmitteln gewonnenen Öle 26-28 und 30 waren noch unbrauchbar; sie konnten erst nach sehr umständlicher Reinigung oxydiert werden. Die Versuche mit diesen Ölen wurden nicht in die Übersicht aufgenommen. Wesentlich bessere Öle lieferte das bereits erwähnte Verfahren der Extraktion mit Aceton bei -25° . Wie oben erwähnt, waren die so hergestellten Öle 31, 35, 37, 38, 44 (= Leuna 43) und das mit Aceton nachbehandelte Öl 39 zwar verschieden rein, unterschieden sich auch etwas in ihren Siedekurven, waren aber für die Sulfonatherstellung praktisch gleichwertig.

Ein Produkt von tieferem Siedebereich (Lfd.Nr.43) (KP. 210-30), welches allerdings auch Naphtene enthält (spez.Gew. 0,804), war zur Herstellung von Sulfonaten ungeeignet. Wohl aber konnte der Siedebereich auch höher liegen. Öl 46 (= Leuna 52), ein Weichparaffin, welches aus einer Fraktion vom KP.320-360° isoliert war, lieferte sogar noch bessere Sulfonate als die Öle aus dem Rohlsiedebereich 260-320°. Man kann also sagen, daß paraffinische Öle bzw. Weichparaffine vom KP.280-360° sehr gut zur Sulfonatherstellung geeignet sind.

Solche Produkte sind naturgemäß nur in dem Maße verfügbar, wie sie aus den entsprechenden Braunkohle-Hydrierprodukten herausgenommen werden können. Um die Basis für die Gewinnung von Ausgangsmaterialien zu erweitern, wurde noch nach brauchbaren Ölen anderer Herkunft gesucht. In wesentlich größerer Menge wären die sogenannten B-Produkte aus der Hydrierung von Kohle erhältlich. Der KP. dieser Produkte und ihrer höchst siedenden Anteile liegt aber zu tief, so daß sie nur Sulfonate von wenig guter Waschwirkung liefern.

Ein Hydrierprodukt, welches beim Hydrieren von Braunkohle auf Schmieröle anfällt, der sogenannte Schmieröl-Vorlauf, (KP. 260 bis 325° 71 %, spezif. Gew. 0,884, Anilinpunkt 62°) erwies sich als zu unrein. Die Hydrierung des Oxydationsproduktes war nicht durchführbar.

2. Braunkohleschelteere.¹⁾

Paraffine ähnlicher Beschaffenheit wie in den Hydrierprodukten waren im Braunkohleschelteer zu erwarten. Das normalerweise daraus gewonnene Hartparaffin bildet ein geeignetes Material für Fettsäureherstellung. Außerdem finden sich in den entsprechenden Fraktionen des Schelteers noch niedermolekulare Paraffine, die z.T. als Weichparaffin gewonnen werden. Wir beschafften uns zur Gewinnung dieser Kohlenwasserstoffe das sogenannte Massenöl, d.h. den vom Hartparaffin befreiten Rückstand der Paraffinfraktion. Als ganzes war dieses Material nicht verwendbar.

Es konnten aber daraus mittels Aceton bei -28° (analog der in Leuna verwendeten Methode) mit ca. 30 % Ausbeute paraffinische Kohlenwasserstoffe isoliert werden, welche nach einer Reinigung durch Hydrierung recht gute Sulfonate lieferten. Der Siedebereich dieser Kohlenwasserstoffe war viel breiter als der der Braunkohlehydrierprodukte. Das Hydrierprodukt wurde auch in Fraktionen zerlegt und diese einzeln sulfoniert. Die Resultate sind aus Figur 3 zu ersehen (vgl. S. 18 u. 19).

Weiter wurde noch ein Schwelprodukt aus bituminösem Schiefer (= Messeler Öl) untersucht; jedoch gelang es nicht, aus diesem sehr schweren Produkt ein genügend reines Öl zu gewinnen.

1) Die Produkte wurden von Dr. Müller-Cunradi beschafft.

fer (= Messeler Öl) untersucht; jedoch gelang es nicht, aus diesem sehr schweren Produkt ein genügend reines Öl zu gewinnen.

1) Die Produkte wurden von Dr. Müller-Cunradi beschafft.

1031

- 27 -

Die handelsüblichen, stark phenolhaltigen dunklen Heizöle (sogenannte Paraffinöle) kommen ebenfalls nicht in Frage.

3. Deutsche Erdöle.

Da Rohöle wegen ihres hohen Schwefelgehaltes sich nicht eignen konnten, wurden nur Hydrierprodukte deutscher Öle in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Die Hochdruckversuche Lu (Dr. Simon, Dr. Montfort) lieferten uns zunächst B-Produkte aus Bruchsaaler Erdöl und Elverather Öl. Von diesen Ölen wurde jeweils die höher siedende Hälfte auf Sulfonate verarbeitet. Eine Verreinigung war nicht mehr erforderlich; die Waschwerte der Sulfonate lagen aber nicht sehr günstig, offenbar war der Siedebereich dieser B-Produkte zu niedrig.

Auf unseren Wunsch wurden nun durch starke Hydrierung von höher siedenden deutschen Maschinenölen und von Paraffingatsch aus deutschem Erdöl Produkte von verschiedenem Siedebereich hergestellt. Die meisten dieser Produkte ließen sich ohne Reinigung oxydieren und lieferten gute Sulfonate. Allerdings kommt eine technische Herstellung solcher Fraktionen nicht in Betracht, da die Ausgangsmaterialien zu teuer und die Ausbeuten an den besten Fraktionen zu gering waren.

Die Versuche erwiesen, daß auch Kohlenwasserstoffe zyklischer Natur u.U. gute Sulfonate ergeben können. Sie bestätigen im übrigen die Erfahrungen, die bei den Leunaer Ölen gewonnen wurden. Öle vom Siedepunkt unter 300° (ohne höher siedende Anteile!) lieferten Sulfonate vom Washwert 2-3, jedoch war der Schaumwert relativ günstig (vgl. 2a, b und 6). Das Maximum der Washwirkung zeigten Sulfonate aus Ölen vom Siedebereich 300-350°, und zwar

bemerkenswerter Weise nicht nur aus paraffinischen Ölen (7), sondern auch aus spezifisch schwereren Produkten (3a, b) erhalten. Bei höher siedenden Ölen (350-410°) blieb der Waschwert noch gut (vgl. 4b und 8), das Schaumvermögen wurde aber schon geringer. Bei noch höherem Siedepunkt wurde auch die Waschwirkung schlecht (vgl. Produkt 5 b).

Warum die aus Leuna erhaltenen naphthenischen Öle (z.B. Öl III) vom ähnlichen Siedebereich schlechte Sulfonate geliefert hatten, bedarf noch der Aufklärung, vielleicht sind nur Naphtene bestimmter Struktur verwendbar. Man müßte also von Fall zu Fall prüfen, ob naphthenische Öle brauchbar sind, während Parafinkohlenwasserstoffe vom KP. ca. 280-360° allgemein verwendbar waren.

Herstellung von Alkoholsulfonaten aus Mittelölen.

1033

Nr.	Herkunft	Ausgangsmaterial			Erach. Iodn.	Anilin-purität	Reinigung	Oxydation bei 160°		Hydrierung		Sulfonate				
		en Kg	KP. 750	Dichte				Zeit	V. Z. des Oxyd.Pr.	Kontakt Öl-Z.	Umsatz	Schmelz-wert	weich. Wasser	hartes Wasser		
<u>Naphthenische Öle aus Leuna (Oxycyclischehydrocarbone)</u>																
IX	Aushydrierte Kohlenstoffreiferfraktion KP. 250-325°	-	270-320°	0,623	-	-	H ₂ SO ₄	3 1/2 Std.	135	Co MgO 93	> 6	1	1,5			
XII	Aushydrierter Kohlenstoffreifer-Rückstand (KP. 325°) Fraktion bei KP. 400°	-	< 400°	0,60	-	-	-	4 "	110	" 102	> 6	-	-			
17	Vorlauf eines nachhydrierten Kohlenstoffreiferproduktes	-	202-252°	0,648	-	54,6°	Hydriert über Ni	40 Min.	135	Co MgO 143	5	-	-			
H 5	Kohlenstoffreifer-Mittelöl über 3310 vorhydriert	-	280-350°	0,655	-	60°	Hydriert über Ni	2 Std.	125	" 124	2	-	-			
<u>Paraffinische Öle aus Leuna (Branckelhydrocarbone)</u>																
gewonnen durch Hydrieren und Fraktionieren (= Rückstand)																
16	Kohlenstoffreiferfraktion aufhydriert und nochmals fraktioniert (höchstschmelzender Teil)	-	363-325°	0,601	-	93,6°	H ₂ SO ₄	3 Std.	150	Co MgO 101	1,4	-	-			
18	" " " " " "	-	325-375°	0,624	-	95,6°	Hydriert	-	-	Co MgO 143	1,4	-	-			
<u>Paraffinische Öle aus Leuna (Branckelhydrocarbone)</u>																
gewonnen mit Lösungsmitteln (Aceton bei -25°)																
31	Kohlenstoffreifer-Mittelöl KP. 260-320° mit Aceton bei -25° extrahiert	-	260-320°	0,778	-	93,7°	H ₂ SO ₄	4 Std.	107	Co MgO 81	1,5	-	-			
35	" " " " " "	-	"	0,703	-	90,5°	H ₂ SO ₄	2 1/4 Std.	118	" 114	1,5	0,75	2			
37	" " " " " "	10	180-180 280-325°	0,79	-	94,3°	-	"	108	" 95	1,4	2,5	2,5			
38	" " " " " "	10	185-185 302-310°	0,70	-	95,6°	H ₂ SO ₄	ca. 3 Std.	110	" 137	1,5	1	1,8			
59	Kohlenstoffreifer-Mittelöl KP. 260-320°/155-160 mit Aceton bei -25° extrahiert und in Opca nochmals mit Aceton nachbehandelt	300-350°	300-350°	0,753	-	70°	H ₂ SO ₄	3-4 Std.	120	für Hydrierversuche verwendet, keine Sulfonate hergestellt	-	-	-			
43	Kohlenstoffreifer-Mittelöl KP. 170-260, bei gewöhnlicher Temperatur mit Lösungsmitteln extrahiert	-	210-260°	0,696	-	92,6°	nicht ver-	ein Gesamtprodukt nicht zu verarbeiten	-	-	-	-	-			
"	raffiniert mit dem doppelten Volumen konz. H ₂ SO ₄ , Ausbeute 55 %	-	-	0,904	-	200 Vol.-% konz. H ₂ SO ₄	3 Std.	155	Co MgO 124	2,4	1	2,5				
44	Kohlenstoffreiferfraktion 260-325° (aus H ₂ SO ₄ - und Kohlenstoffreifer) mit Aceton bei -25° extrahiert	-	260-325°	0,778	-	95,9°	H ₂ SO ₄	3 Std.	120	für Hydrierversuche verwendet, keine Sulfonate hergestellt	-	-	-			
45	wie 44	-	-	57°	-	H ₂ SO ₄	3 Std.	154	Co MgO 101	1	1	1,5				
45	Kohlenstoffreifer KP. 320-350°	-	345-380°	0,766	-	H ₂ SO ₄	3 1/2 Std.	113	Co MgO 143	0,7	1	1,5				
<u>Produkte aus Braunkohlenschnitzholz</u>																
	Marcasit ¹⁾ von Rückstand mit Aceton bei -25° extrahiert; Raffinat 30 % hydriert	0,2 mm	62-100° 260-410°	70° 0,739	-	100° 1,429	Hydriert	2 1/2 Std.	146	Co MgO 141	2	2,2	4,0			
<u>Produkte aus Sächsischen Erdöl</u>																
	Elverather D-Mittelöl	-	1160-170°/175-310°	0,802	-	1,047	-	-	-	-	-	-	-			
	davon verarbeitet: Frakt.	11	> 115° 245-310°	0,935	-	1,45	keine	3 Std.	150	Co MgO 107	2,2	1,2	2,0			
	Bruchener Erdöl (D-Produkt)	-	210 230-310°	0,810	-	-	"	3 Std.	129	Co MgO 90	2	1	1,5			
<u>Hydrierprodukte aus Hexagonar-Maschinenöl</u>																
	1)	20 mm	70-125 162-240°	0,816	-	66°	"	nicht verarbeitet, weil KP. zu tief	-	-	-	-	-			
	2a) schwächer hydriert	-	123-173 240-300°	0,844	-	72°	"	3 Std.	131	Co MgO 129	2	1,3	2			
	2b) stärker hydriert	-	125-173 240-300°	0,828	-	73°	"	3 "	167	Co MgO 105	3	0,6	1,5			
	3a) schwächer hydriert	-	175-223 300-350°	0,825	-	81°	"	3 1/2 Std.	150	Co MgO 101	1,3	0,7	1,5			
	3b) stärker hydriert	-	175-223 300-350°	0,804	-	85°	"	3 1/2 Std.	133	Co MgO 107	1,7	0,6	1,0			
	4a) schwächer hydriert	-	> 223 > 350°	0,809	-	102°	"	6 1/2 Std.	62	nicht raffiniert	-	-	-			
	4b) stärker hydriert	-	225-275 350-415°	0,835	-	83°	"	5 1/2 Std.	115	Co MgO 107	1,7	2	4			
	5 b) stärker hydriert	-	> 275 > 415°	0,664	-	115°	"	6 Std.	80	Co MgO 70	4	4	> 4			
<u>Hydrierprodukte aus Paraffinöl nach von Dollberg</u>																
	6	21 mm	125-173 240-300°	0,793	-	82°	"	3 Std.	129	Co MgO 155	2	0,6	1,2			
	7	"	175-225 300-350°	0,812	-	93°	"	3 "	140	Co MgO 135	1,7	0,6	2,0			
	8	"	225-275 350-415°	0,810	-	107°	"	5 "	163	Co MgO 152	1,7	4	> 4			
	9	"	> 275 > 415°	0,810/50	-	124°	"	nicht verarbeitet, weil KP. zu hoch (vgl. 5b)	-	-	-	-	-			

Zusammenfassung.

Das Verfahren zur Herstellung von Alkoholsulfonaten durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen und Hydrierung des gesamten Oxydationsproduktes zu Alkoholen wurde weiter ausgearbeitet. In den einzelnen Stufen wurden die günstigsten Arbeitsbedingungen ermittelt. Für die meisten Versuche diente als Ausgangsmaterial ein paraffinisches Öl, welches in Leuna mit Lösungsmitteln aus der Fraktion 260-320° des Kohleabstreiferproduktes gewonnen wurde. Es ergab sich, daß (besonders mit Rücksicht auf die Hydrierung) eine Vorreinigung der Öle mit Schwefelsäure in den meisten Fällen nötig war. Eine Oxydationstemperatur von 160° war günstiger als eine solche von 115°, ferner war es auch für die Sulfonatherstellung zweckmäßig, die Oxydation bei einer Verseifungszahl von 120-140 abubrechen (ca. 25 % Säuren im Oxydationsprodukt). Die Oxydationsprodukte wurden vor der Hydrierung mit Wasser gewaschen, da diese Maßnahme die Wasserstoffaufnahme beschleunigte. Die Zeitdauer der Hydrierung konnte durch Anwendung von Rührertoklavon erheblich abgekürzt werden, auch war höherer Druck (250 Atm.) vorteilhaft. Als Kontakt war in den meisten Fällen ein Cu-MgO-Kontakt (B 28) ausreichend. Das Hydrierprodukt wurde dann in der üblichen Weise mit Chlorsulfonsäure sulfoniert. Der nicht in Sulfonate übergeführte Anteil (vor allem nicht angegriffene Kohlenwasserstoffe) mußte vor der erneuten Oxydation einer Reinigung unterworfen werden, z.B. durch Erhitzen mit 0,3 - 0,4 % Natriummetall auf 200° und Auswaschen mit Wasser, um Spuren von Chlor und Schwefel zu entfernen.

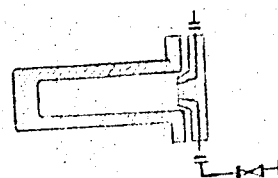
Verschiedene Versuche zur Verbesserung der Sulfonate durch Destillation des Hydrierungs- oder Oxydationsproduktes führten zu dem Ergebnis, daß sich bestimmte Fraktionen der Alkohole durch besonders hohe Wasch- oder Schaumwirkung auszeichnen. Die Lage dieser am besten geeigneten Fraktionen hing u. a. vom Siedebereich des oxydierten Öles ab. Im allgemeinen lohnt sich aber eine Destillation des Hydrierproduktes zur Herstellung solcher besonders guten Sulfonate nicht, sondern es ist zweckmäßiger, bereits aus dem so oxydierenden Öl die geeigneten Fraktionen herauszuschneiden.

Ferner wurde eine große Anzahl von Ölen auf ihre Eignung zur Herstellung von Sulfonaten geprüft. Paraffinische Öle vom Siedepunkt 280-360° lieferten sehr gute Produkte, lighterische Öle waren aber nur in einzelnen Fällen verwendbar. Praktisch konnten als Ausgangsmaterial die in Leuna mit Hilfe von Lösungsmitteln aus dem Braunkohle-Hydrierprodukt hergestellten Öle (Fraktion 280-360°) in Betracht, ferner ein Weichparaffin, das auf analogem Wege aus „Massenöl“ (einem Nebenprodukt der Paraffinfabrikation aus Schwellteer) isoliert war. Außerdem waren verschiedene Fraktionen aus Hydrierprodukten deutscher Erdöle und von Paraffingatech gut brauchbar, jedoch dürfte die Herstellung dieser Fraktionen zu teuer werden.

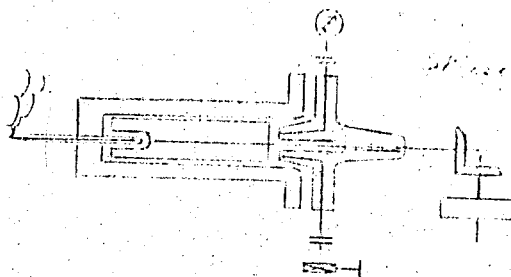
gas. Schiller
" G. Wietzel

Die Versuche wurden von Juli 1934 bis September 1935 ausgeführt.

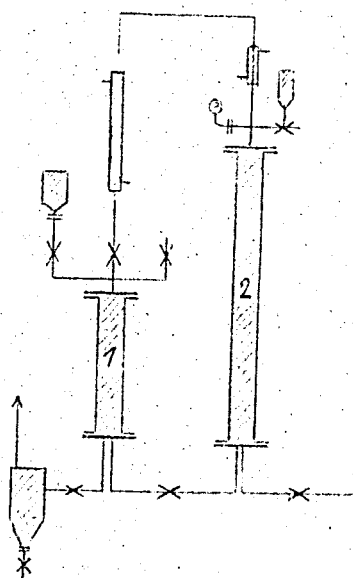
1036



Skizze 1

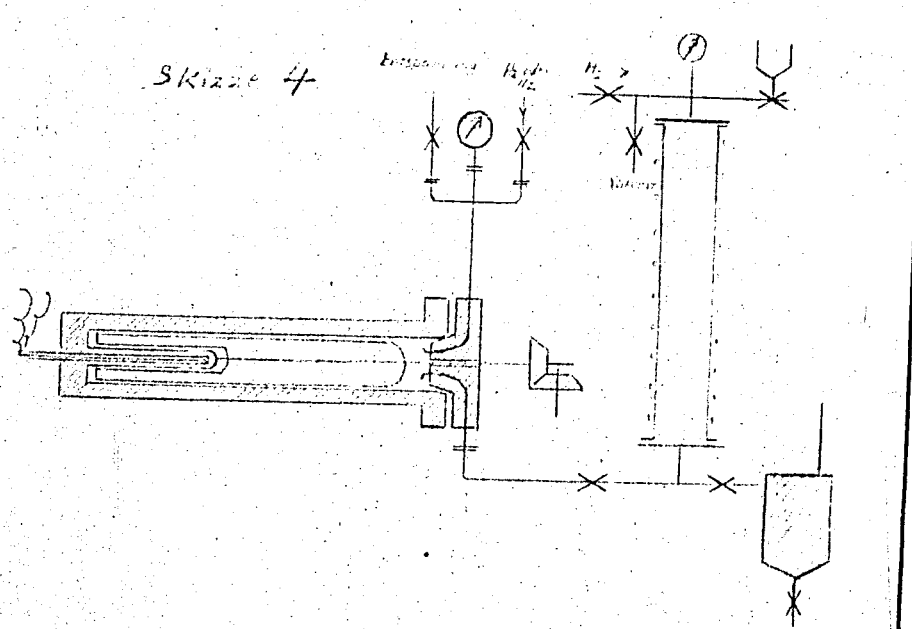


Skizze 2



Skizze 3

Skizze 4



Ab.

Laboratoriumsbericht Nr. 1423
vom 4. März 1936. 1038

72.

Dr. Fr. Grassner:

Eine Methode zur Bestimmung von Ameisensäure
und deren Salzen in Ammonsulfat.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein.

den 4. März 1936.

Eine Methode zur Bestimmung von Ameisensäure und deren Salzen
in Ammonsulfat.¹⁾

In einem Fabrikationsprozess fällt ein mehr oder weniger stark Ameisensäure bezw. Formiat enthaltendes Ammonsulfat an, für dessen Weiterverarbeitung eine möglichst einfach und rasch auszuführende Bestimmung der Ameisensäure bezw. des Formiats erforderlich ist. Als Bestimmungsmethoden kommen neben der gewichtsanalytischen Quecksilberchlorürmethode insbesondere die titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure mittels Permanganat nach H.C. Jones (vergl. Treadwell, Analytische Chemie) in Betracht. Die Ausführung der Quecksilbermethode erfolgt in der Weise, dass die Ameisensäurelösung mit einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid, Natriumacetat und Natriumchlorid versetzt und das nach ca. dreistündigem Erwärmen abgeschiedene Quecksilberchlorür durch Wägung ermittelt wird; zur Ermittlung der Ameisensäure mittels Permanganat wird die alkalische Lösung des Formiats mit einem Ueberschuss von 1/10-n. Kaliumpermanganatlösung 5 bis 10 Minuten erwärmt und das nicht verbrauchte Permanganat mit Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung bestimmt.

Bei der Anwendung der Quecksilbermethode auf die Bestimmung von Ameisensäure in Ammonsulfat-Ameisensäure-Mischungen bekannter Zusammensetzung zeigte sich nun, dass diese viel zu hohe Werte gegenüber der Einwage an Ameisensäure gab; der Grund ist, wie festgestellt werden konnte, darin zu suchen, dass Ammonsulfat beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid keine Fällung, wohl aber eine solche mit der Quecksilberchlorid-Natriumacetat-Natriumchlorid-Lösung gibt. Dabei scheidet sich ein weisser, amorpher, später leicht gelblich werdender Niederschlag einer Quecksilberammoniakverbindung ab.

1) Lab. Tgb. Dr. Grassner 9, S. 116 ff.

Auch die Titration der Ameisensäure in Gemischen mit Ammonsulfat bekannter Zusammensetzung nach Jones ergab viel zu hohe Werte für die Ameisensäure; je nach der Erwärmungsdauer der Reaktionsflüssigkeit steigt der Permanganatverbrauch an, was auf eine Reaktion des aus dem Ammonsulfat freigewordenen Ammoniaks mit dem Permanganat schliessen lässt.¹⁾

z.B.

a) 0,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 50 ccm H_2O + 2 g Na_2CO_3 + 50 ccm n/10 KMnO_4 ;
Permanganatverbrauch nach Erwärmen auf dem Wasserbad:

nach 5 Min. = 5,6 ccm
" 10 " = 6,4 "
" 15 " = 18,4 "

b) 20 ccm konz. NH_3 -Wasser + 75 ccm H_2O + 2 g Na_2CO_3 + 50 ccm n/10 KMnO_4 ;
Permanganatverbrauch nach Erwärmen auf dem Wasserbad:

nach 5 Min. = 0,6 ccm
" 10 " = 6,4 "
" 15 " = 19,0 "

Da demnach Ammonsulfat die Bestimmung der Ameisensäure sowohl über Quecksilberchlorür als auch mittels Permanganat stört, wurde das Ammonsulfat vor der eigentlichen Ameisensäurebestimmung durch Kochen mit Lauge zersetzt; in der schliesslich erhaltenen Alkaliformiatlösung konnte dann die Ameisensäure entweder gravimetrisch über Quecksilberchlorür oder rascher titrimetrisch mittels Permanganat ohne Schwierigkeiten ermittelt werden. (Von den Methoden²⁾ zur Bestimmung der Ameisensäure durch Wasserdampfdestillation mittels Phosphor- oder Weinsäure wurde abgesehen, da diese für unsere Zwecke zu zeitraubend waren).

1) Dieser Befund steht im Widerspruch zu den Angaben der Literatur. Nach Gmelin-Kraut, Handbuch, soll alkalische Lösung von KMnO_4 nicht auf NH_3 einwirken. (Hoogerwerff u. van Dorp, Ber. 10 (1877) S. 1936).

2) vergl. dazu Zt. anal. Chemie, 84, 387 (1931).

Ausführung der Bestimmung :

a) Gewichtsanalytisch:

Etwa 1 g (oder bei geringerem Gehalt an Ameisensäure entsprechend mehr) werden im Wägegglas abgewogen und mit Wasser in ein 250 ccm Becherglas gespült. Man gibt etwa 100 ccm einer etwa n/1 Natronlauge hinzu und dampft auf dem Drahtnetz ab, bis etwa noch ca. 20 ccm Flüssigkeit im Becherglas sind. Nach Ansäuern mit Essigsäure gibt man etwa 10 bis 20 ccm einer Lösung von 20 g Quecksilberchlorid, 30 g Natriumacetat und 8 g Natriumchlorid in 100 ccm Wasser hinzu und erwärmt 3 Stunden auf dem kochenden Wasserbad. Das abgeschiedene, rein weiße Quecksilberchlorür wird durch einen Goochtiiegel filtriert, mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen.

472,1 g Quecksilberchlorür entspr. 46 g Ameisensäure. Faktor: 0,9744.

Gefunden: Ammonsulfat mit 2,5 % HCOOH: 2,41; 2,43; 2,53; 2,50 % HCOOH.

b) Massanalytisch:

Man verfährt wie oben und dampft bis auf ca. 20 ccm ab. Der Abdampfückstand wird mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert (Indikator: ein kleines Stückchen Lakmuspapier, das nachher wieder aus der Lösung entfernt wird). Man spült dann den Inhalt des Becherglases in einen 200 ccm-Masskolben über, füllt zur Marke auf und titriert je 100 ccm mit Permanganat.

Zu diesem Zweck macht man mit fester Soda im Erlenmeyerkolben alkalisch und setzt eine gemessene Menge n/10 KMnO_4 -Lösung hinzu; nach 5 bis 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Dampfbad säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt n/10 Oxalsäure bis zur Klärung der Flüssigkeit hinzu und titriert dann mit n/10 KMnO_4 bis zur bleibenden Rötung.

1 ccm n/10 KMnO_4 = 2,3008 mg HCOOH.

Gefunden:

- a) Ammonsulfat mit 2,50 % HCOOH = 2,44; 2,47; 2,53; 2,52 % HCOOH
 b) " " 50,0 % " = 50,24; 50,62; 50,42 % HCOOH
 c) " " Vers. 21 = 4,12; 4,14; 4,2 % HCOOH

Zusammenfassung.

Die übliche Titration der Ameisensäure in alkalischer Lösung mit Permanganat nach Jones liefert zu hohe Werte, da das aus Ammonsulfat freiwerdende Ammoniak mit Permanganat reagiert. Dasselbe ist bei der gewichtsanalytischen Methode der Ameisensäurebestimmung über Quecksilberchlorür der Fall, da sich mit dem Fällungsreagenz Quecksilber-Ammoniakverbindungen bilden. Man zersetzt deshalb vor der Ameisensäurebestimmung das Ammonsulfat durch Lauge und titriert schliesslich die Ameisensäure in alkalischer Lösung nach Jones.

Grassner

Analytisches Laboratorium Oppau, 4. März 1936.

Grassner

Ammoniaklaboratorium Oppau

Stickstoff-Bücherei Op.

Laboratoriumsbericht Nr.:
vom 27. Februar 1936/M.

1426

1043

Herrn Dr. Schiller
Dr. Gittel } *3. Sch.*

Dr. B. Weis

Beiträge zur Untersuchung der Fettsäuren aus der
Paraffinoxydation.

Oppau, den 27. Februar 1936 /M.

Beiträge zur Untersuchung der Fettsäuren aus der
Paraffinoxydation.

Im Gegensatz zu den Fettsäuren aus natürlichen Fetten, welche im allgemeinen ein Gemisch von wenigen normalen Paraffin-carbonsäuren darstellen, sind die Fettsäuren aus der Paraffin-oxydation ein kompliziert zusammengesetztes Gemisch von Paraf-finkarbonsäuren, Ketosäuren, Oxyssäuren, Laktonen usw.

Die übliche Bestimmung der Konstanten gibt nur ein man-gelhaftes Bild vom Aufbau des Gemisches und es ist darum nötig, noch andere Untersuchungsmethoden heranzuziehen.

Unter diesen Methoden hat sich die Bestimmung der Siede-
kurve der Säuren, resp. deren Ester, und die Charakterisierung
der einzelnen Fraktionen durch ihre Konstanten als sehr brauch-
bar erwiesen.

Die Bestimmung der Siedekurve wird in der Technik meist
nach Engler-Ubbelohde ausgeführt (siehe Holde, Kohlenwasser-
stofföle 1933, Seite 161).

Diese Methode ist für die Destillation von Fettsäuren
nicht ohne weiteres anwendbar, da

1. die Fettsäuren, bei Atmosphärendruck destilliert, sich
mehr oder weniger zersetzen, und
2. die Destillate der höheren Säuren infolge ihres hohen
Schmelzpunktes im Meßrohr erstarren. Die Ablesung würde dadurch
gefälscht werden.

Um diese Fehlerquellen auszuschalten, arbeitet man in
folgender Weise:

Man füllt in das Destillierkölbchen, das mit einer Siedekapillare versehen sein kann, 100 ccm gut gemischte Fettsäuren (gemessen bei 100°) und destilliert, indem man das Kölbchen im Metallbad erhitzt unter Anwendung einer Brühl'schen Vorlage, welche graduierte Meßröhrchen enthält. Man destilliert 1 Stunde lang bei einem Druck von 3 mm. Nach der Destillation werden die einzelnen Fraktionen bei 100° abgelesen.

Zur genaueren Untersuchung eines Gemisches muß die Destillation unter Verwendung eines Siedeaufsatzes vorgenommen werden.

Eine geeignete Destillationsanordnung ist aus beiliegender Skizze (Blatt I) zu entnehmen.

Die Destillation wird in folgender Weise ausgeführt:

Es werden 200 ccm Säuren (gemessen bei 100°) in den Kolben gefüllt, einige Platintetraeder zur Vermeidung des Siedeverzuges zugegeben und bei einem Druck von etwa 0,2 mm so destilliert, daß in der Sekunde 2 Tropfen übergehen.

Das Destillat wird in Fraktionen aufgefangen und bei 100° gemessen.

Wie aus Kurvenblatt I zu erschen ist, sind die Siedekurven, welche nach den beiden Methoden erhalten worden sind, gut miteinander vergleichbar.

In den einzelnen Fraktionen kann man dann noch die üblichen Konstanten bestimmen und in Form von Kurven auftragen (s. Kurven 2-5).

Vorteilhafter wie die Destillation der freien Säuren ist die Destillation der daraus hergestellten Methyl ester.

Einerseits ist die Siedetemperatur der Ester niedriger wie die der freien Säuren. Wasserabspaltung oder Ketonsation

ist deshalb kaum möglich. Andererseits kann man von den Fraktionen auch die Molekulargewichte bestimmen, was bei den freien Säuren nicht möglich ist, da sie zur Association neigen.

Als Beispiel sei die Untersuchung der Weckersäuren aus Crude Scale Wax, hochoberaturverseift, mitgeteilt.

Blatt 6 zeigt die Siedekurve und die Konstanten der Fraktionen aus den freien Fettsäuren.

Diese Säuren wurden in vorsichtiger Weise mit Methanol verestert und die Ester in der oben angegebenen Weise destilliert.

Blatt 7 zeigt die Siedekurve und die Konstanten der Fraktionen der Methylester.

Von einem Teil dieser Fraktionen wurde das Molekulargewicht bestimmt und aus dem Molekulargewicht wie aus der Versäufungszahl die ungefähre Kettenlänge des Moleküls errechnet.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Fraktion Nr.	com	V.Z.	Kettenlänge der Säure daraus errechnet	Mol.-Gew.	Kettenlänge der Säure daraus errechnet	CO.Z.	U.V.
437/4	3,2	284	C ₁₀	192	C _{10,5}	23	
6	5,5	260	C ₁₁	201	C ₁₁	30	
8	4,8	247	C ₁₂	220	C _{12,5}	34	
10	4,6	220	C ₁₄	245	C ₁₄	41	
11	4,4	209	C ₁₅	255	C ₁₅	41	
12	5,4	197	C ₁₆	270	C ₁₆	45	
14	3	180	C ₁₈	278	C ₁₇	50	
16	4,5	160	C _{20,5}	326	C ₂₀	53	
18	1,8	151	C ₂₂	321	C ₂₀	57	9,3

Wie ersichtlich, stimmen die Werte der Kettenlängen in den ersten Fraktionen gut überein. Erst bei den höheren Fraktionen tritt eine Differenz zwischen den aus der Verseifungszahl und aus dem Molekulargewicht errechneten Werten auf. Und zwar wird die Spanne mit steigender CO₂ größer. Dabei ist die aus der Verseifungszahl errechnete Kettenlänge größer wie die aus dem Molekulargewicht errechnete. Dies erklärt sich so: Vergleicht man die Verseifungszahl eines Ketosäureesters und die eines normalen Esters mit gleicher C-Zahl miteinander, so hat der Ketosäureester eine um 1 Einheit niedrigere Verseifungszahl. Da aber die gefundenen Verseifungszahlen immer auf normale Fettsäureester bezogen worden, so wird, wenn man von der Verseifungszahl auf die Kettenlänge schließt, immer eine zu lange Kohlenstoffkette vorgeschrieben.

Dieser Fehler wird noch größer, wenn, wie in den gegebenen Falle, noch Unverseifbares in den Fraktionen vorhanden ist. Es ist daher richtiger, die Molekulargewichtsbestimmung als Grundlage für die Berechnung der Kettenlänge zu wählen.

Unter dieser Bedingung errechnet sich für das untersuchte Produkt die ungefähre Zusammensetzung:

Säuren bis C₁₀ = 12 %; C₁₁ - C₁₂ = 21 %; C₁₃ - C₁₄ = 10 %;
C₁₅ - C₁₇ = 22 %; C₁₈ - C₂₀ = 21 %.

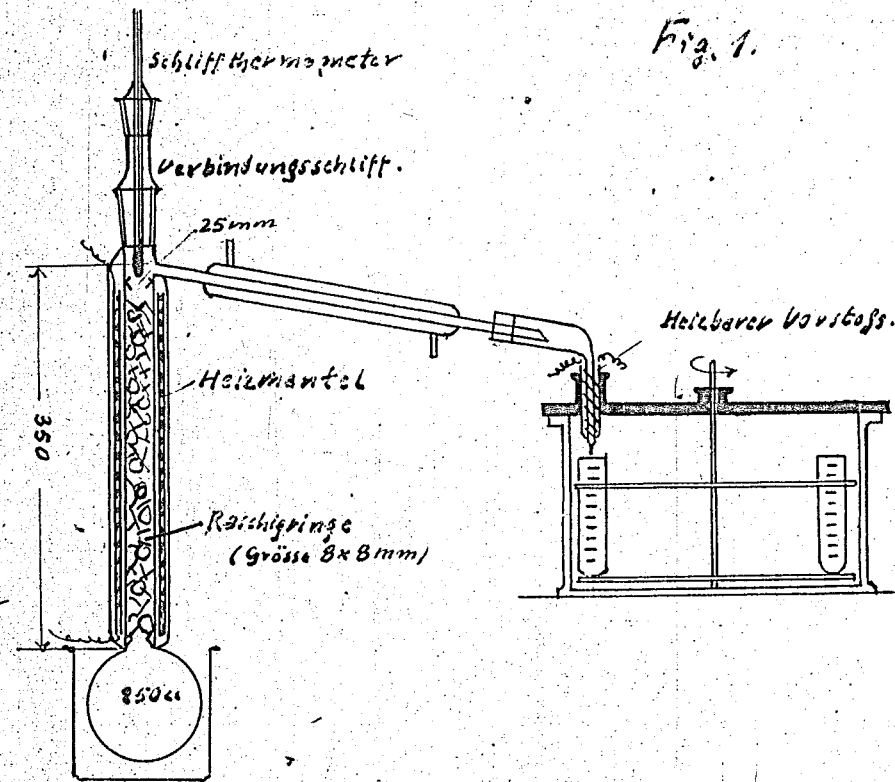
Zusammenfassung.

- 1) Es wurden Methoden zur Bestimmung der Siedekurven von Fettsäuren, resp. deren Ester angegeben.
- 2) Es wurde gezeigt, daß es möglich ist, die ungefähre Zusammensetzung eines Fettsäuregemisches dadurch zu bestimmen, daß man die Methylester der Säuren fraktioniert und die Molekulargewichte der Fraktionen bestimmt.

gez. B. Weiß
" Dr. Jahrstorfer

Die Arbeit wurde mit großen Unterbrechungen in der Zeit von Juli 1935 bis Januar 1936 im Ammoniaklaboratorium Oppau, Gruppe Dr. Jahrstorfer, ausgeführt.

ASTMAN
18
11



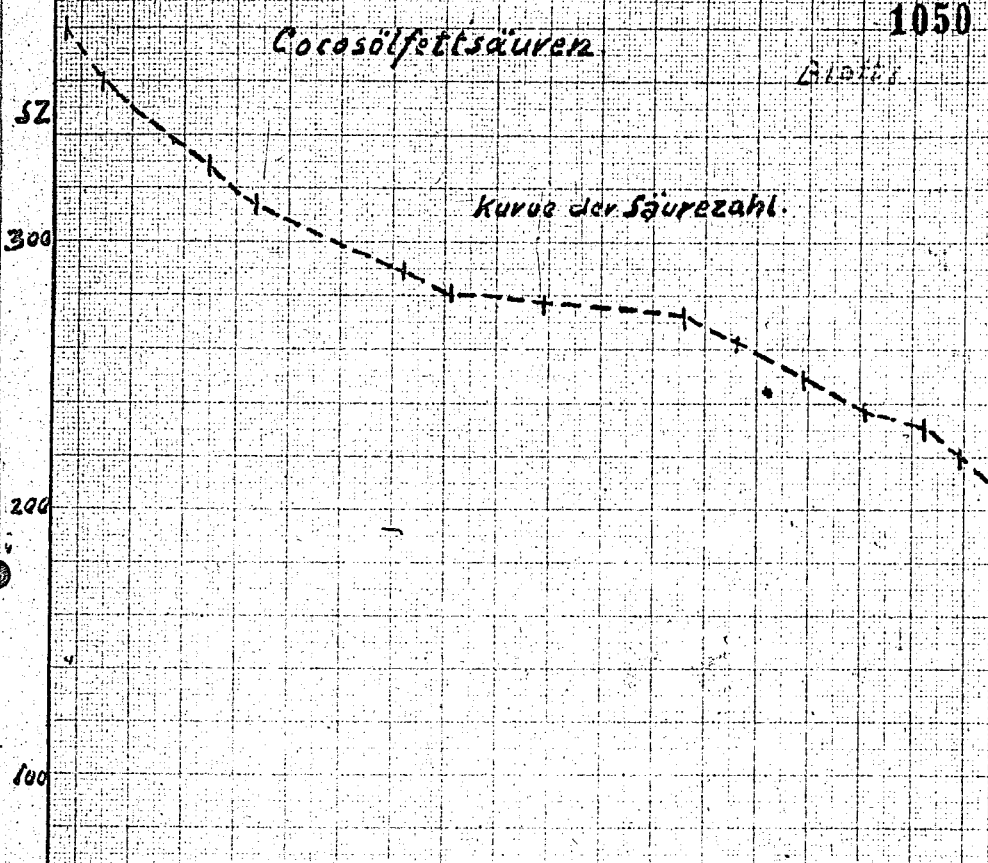
1049

1050

Cocosölfettsäuren

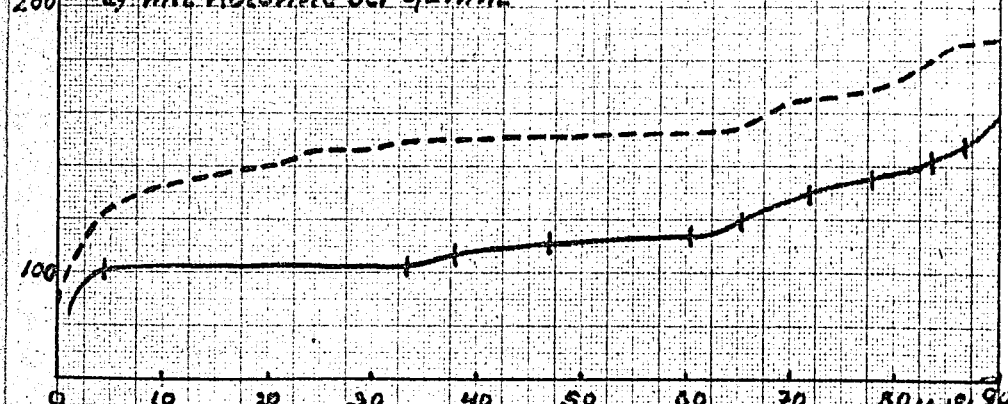
1050

Alkali



Siedekurve.

- 1) nach Engler bei 3 mm ---
- 2) mit Kolonne bei 0,2 mm —



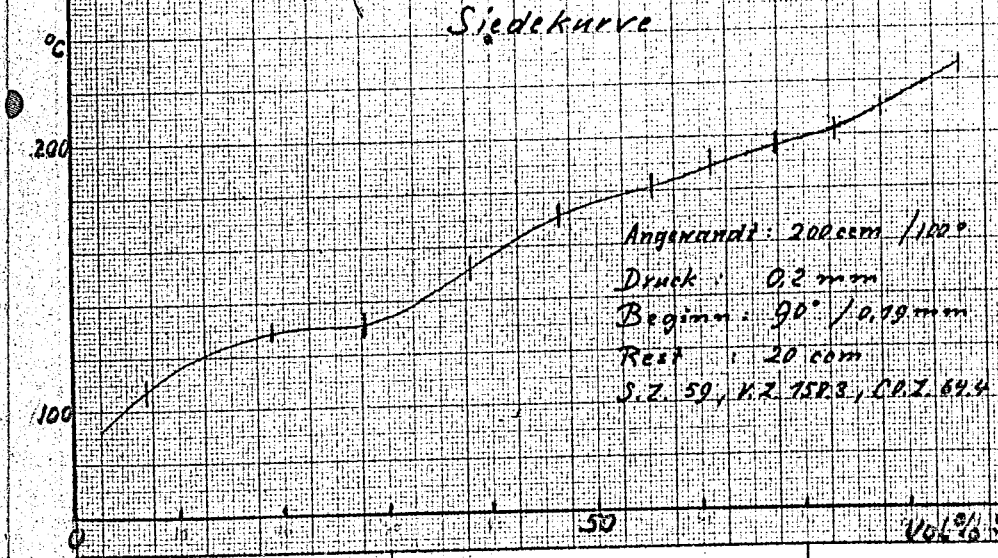
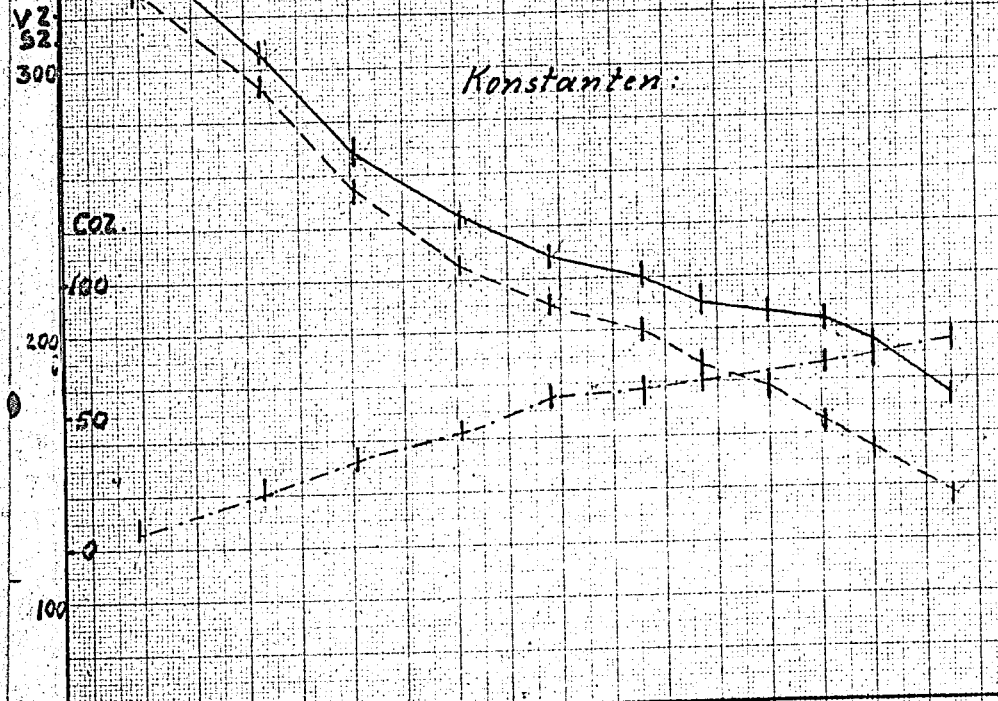
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

427

25.12.1910

Weckersäuren aus Sweater-Öl 1051

(Hochdruckversetzung)

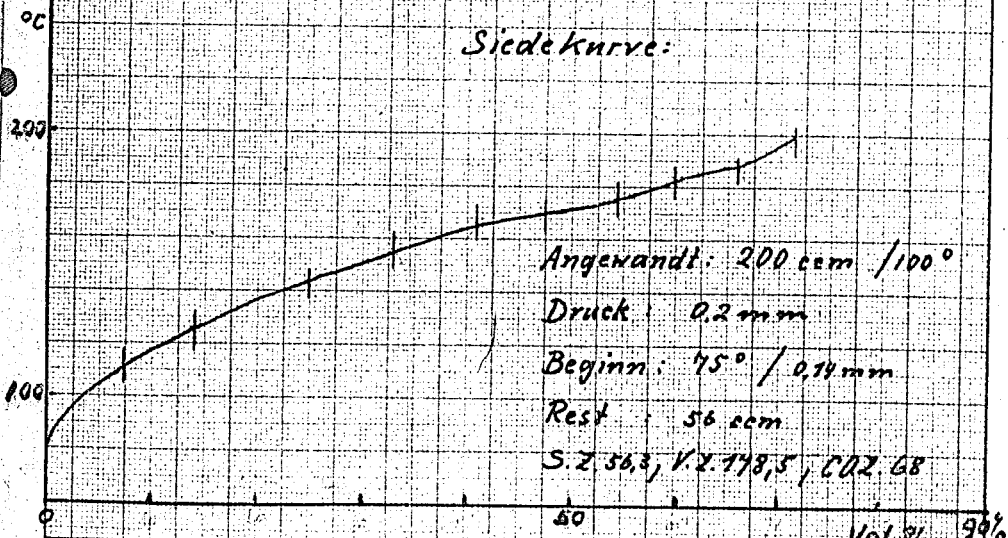
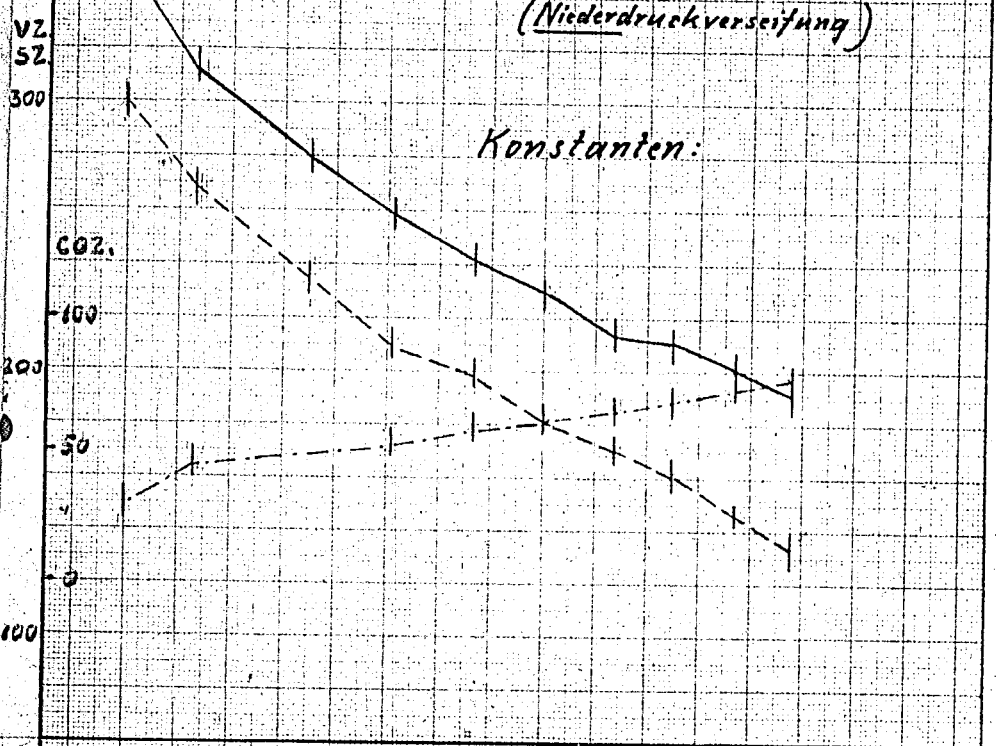


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

395

301

Weckersäuren aus Sweater-Öl
 verseift in B.R.
 (Niederdruckverseifung) 1052



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein. 396

DIN - Format A 4 P (216 x 297 mm)

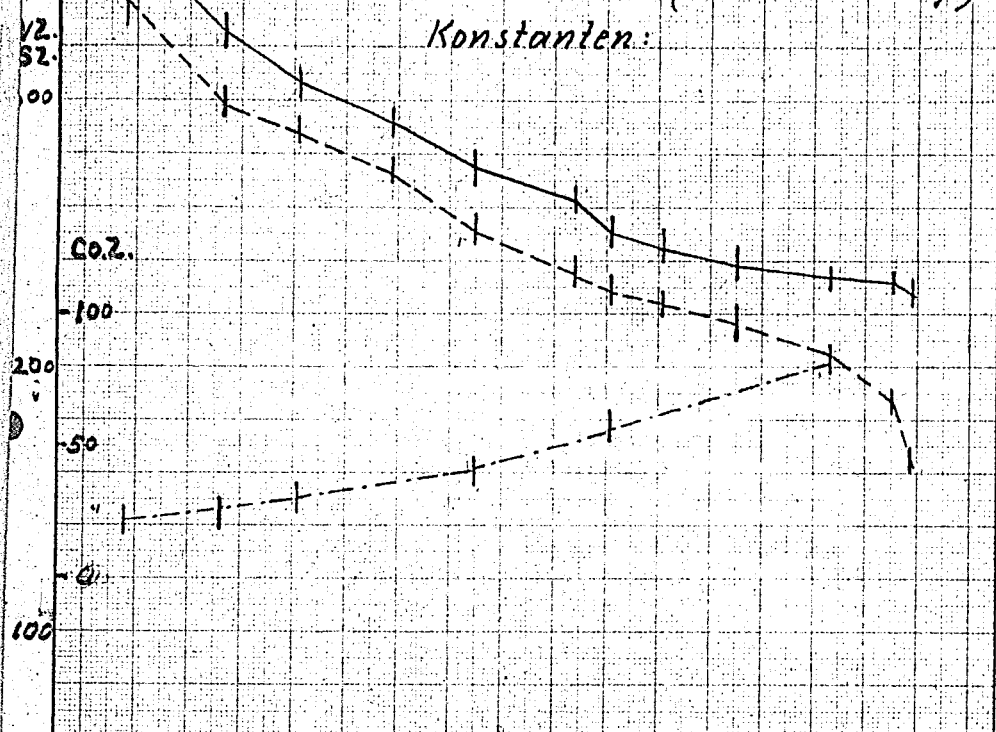
MAFFET

Methylformiatextrakt aus Sweater Oil
Weckersäuren

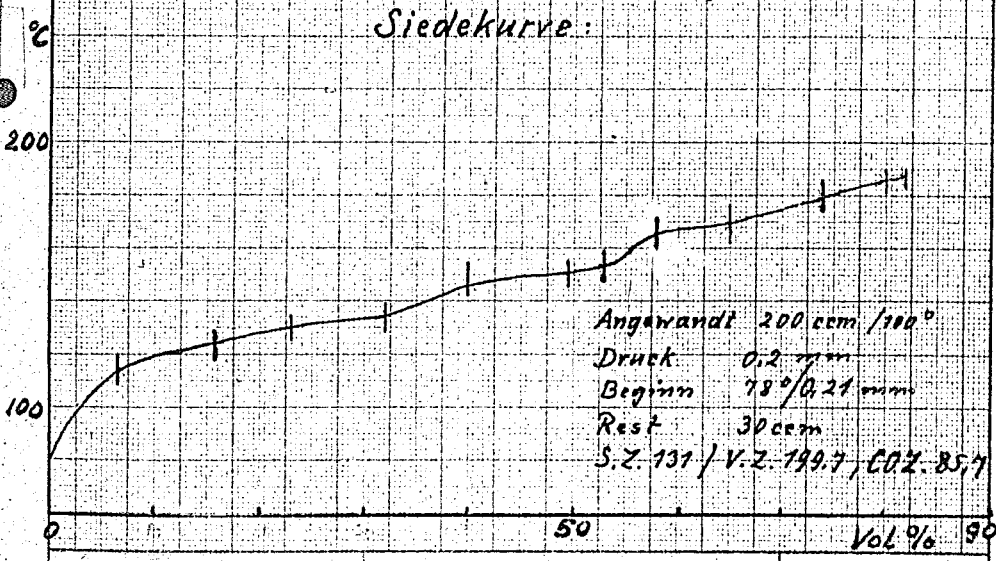
1053

(Hochdruck-Verseif.)

Konstanten:



Siedekurve:



Angewandt 200 ccm / 100°
Druck 0.2 mm
Beginn 78° / 0.21 mm
Rest 30 ccm
S.Z. 131 / V.Z. 199.7, CO2. 85.7

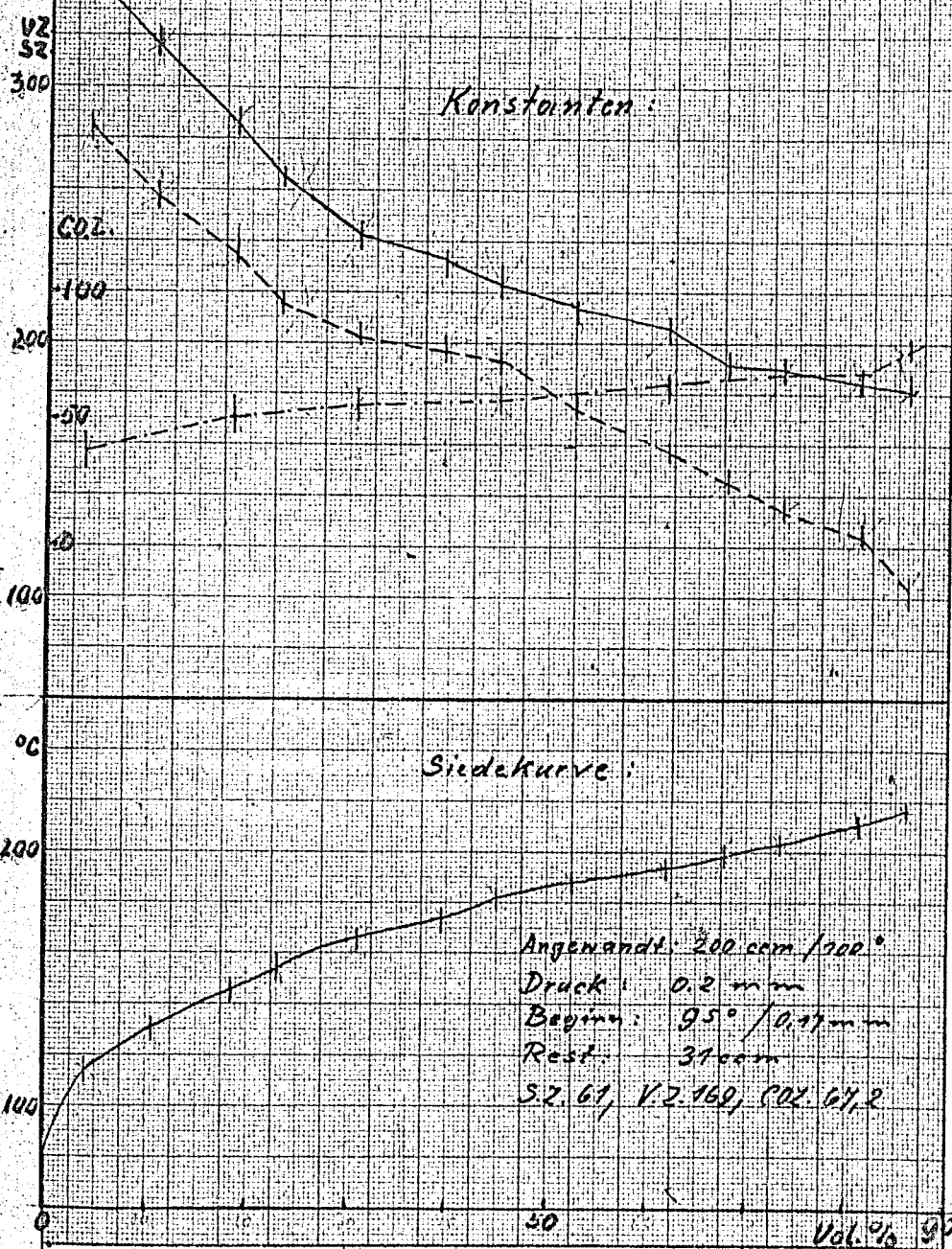
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

416

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

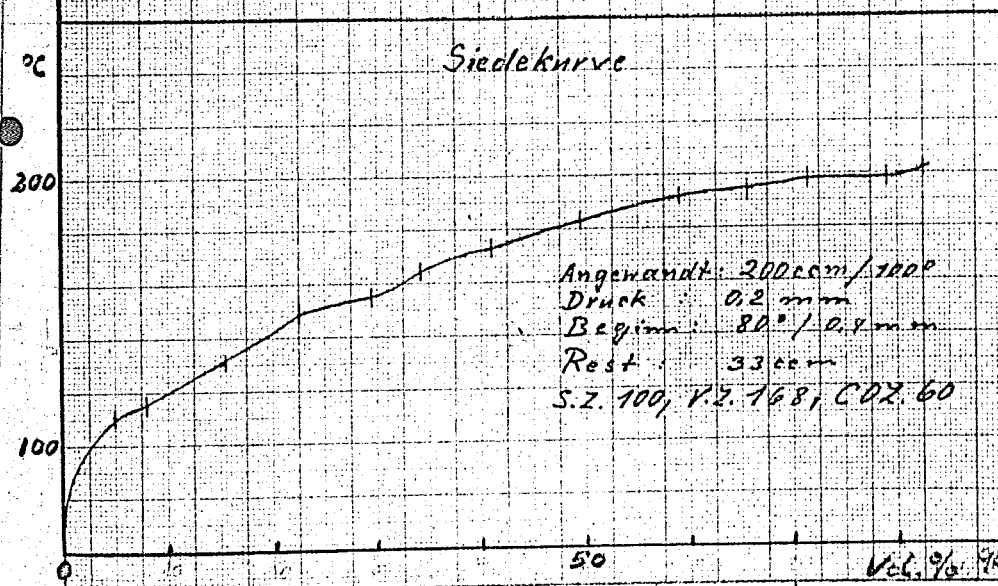
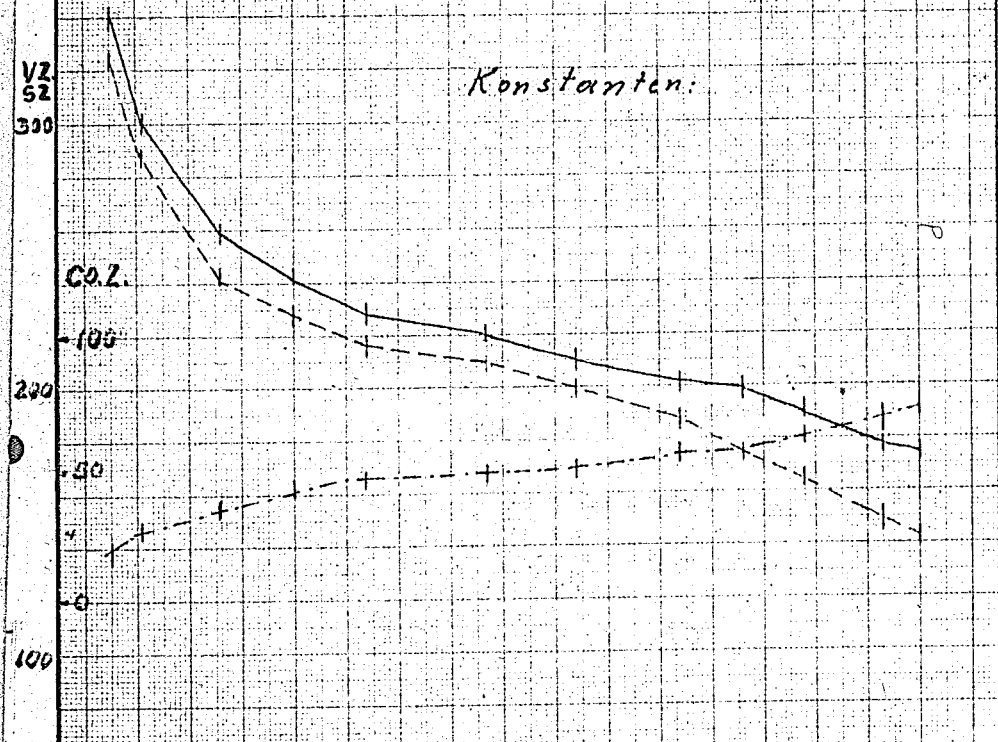
1054

Weckersäuren aus Crude Scale Wax
(Niederdruckverseifung) 1054



01

Weckersäuren aus Crude Scale Wax
(Hochdruckverseifung) 1055



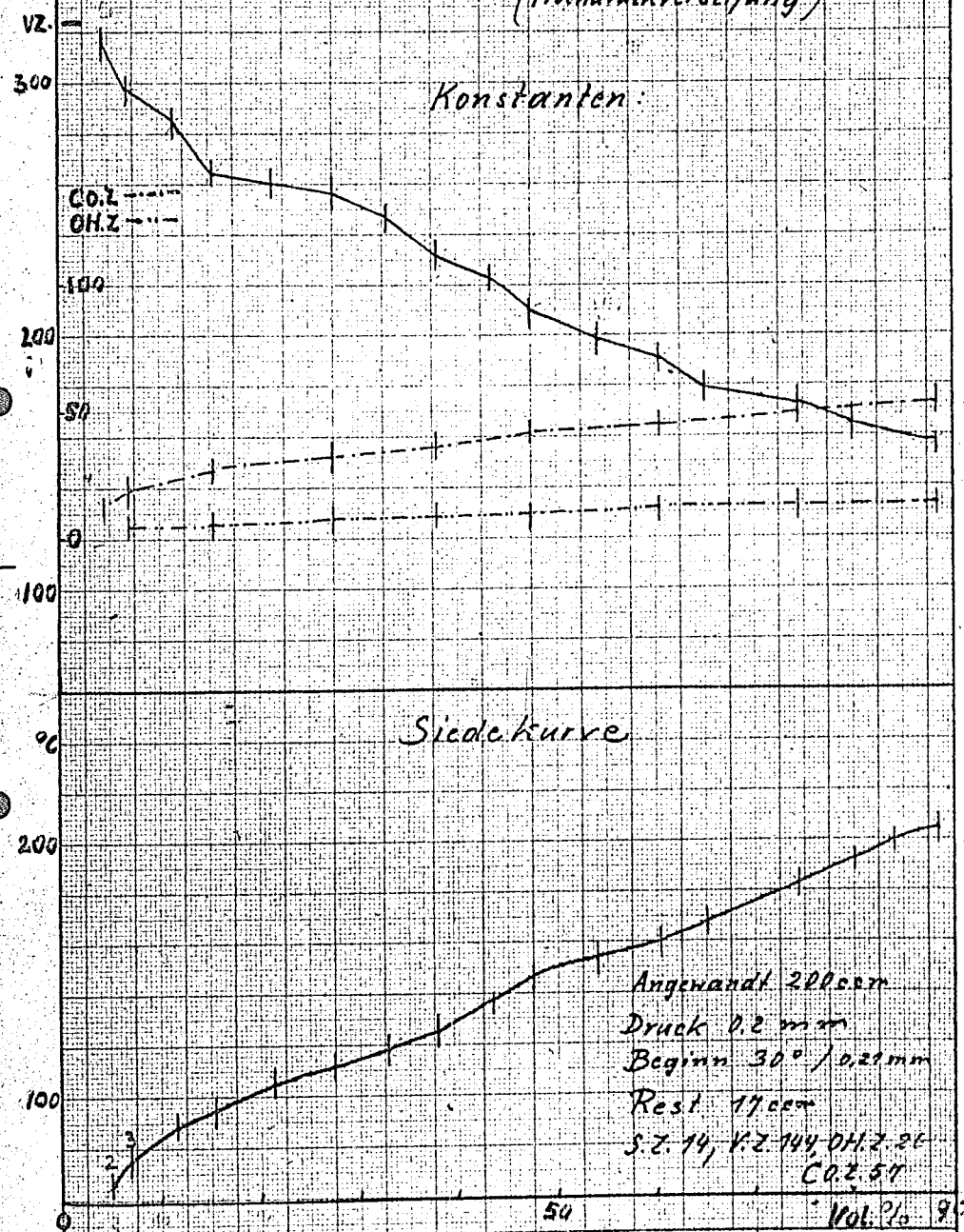
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen, Rhein.

405

Vcl. 9/10. 92

31

Methylester der Weckersäuren aus
Crude Scale Wax. 1056
(Hochdruckverseifung)



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

437.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Ammoniaklaboratorium Oppau

Stickstoff-Bücherei Op.

Laboratoriumsbericht Nr.: 1429

vom 20. März 1936/M.

1057

~~Herrn Dr. Kuller~~

Dr. Zobel

Mr. Zobel

Gewinnung von gasförmiger Salzsäure aus ihrer wässrigen Lösung
(Ein Beitrag zur Wiedermwandlung von Salzsäure in Chlor.)

Oppau, den 20. März 1936/M.

Gewinnung von gasförmiger Salzsäure aus ihrer wässrigen Lösung.
(Ein Beitrag zur Wiederumwandlung von Salzsäure in Chlor)

Die Einführung bzw. Anlagerung von Chlor in organische Moleküle und die nachfolgende Abspaltung als Salzsäure stellt eine gangbare Methode zur Erzeugung ungesättigter Verbindungen dar. Wird ein solcher Prozeß, wie z.B. die Herstellung von Butadien aus Butylen, in großtechnischem Maßstabe durchgeführt, so bereitet die Verwertung oder Unschädlichmachung der anfallenden Salzsäure so große Schwierigkeiten, daß das Verfahren wirtschaftlich in Frage gestellt ist. Werden doch pro Tonne Butadien 1,3 t Salzsäure erzeugt! Eine Wiederverarbeitung der anfallenden Salzsäure auf Chlor ist hier das einzig Mögliche und sollte nach dem Deacon-Prozeß erfolgen können.

Leider wird man damit rechnen müssen, daß der Chlorwasserstoff meistens gar nicht mal als solcher, sondern in Form einer wässrigen Salzsäure von den Reaktionsprodukten (Butadien) abgetrennt wird. In diesem Falle wird der Deacon-Prozeß zu einer glatten Unmöglichkeit, wie ein Blick auf die Gleichgewichtsverhältnisse lehrt. Nach Gmelin-Kraut, 8. Auflage, Teil 6, S.11, ist:

$$K_p = \frac{H_2O^{1/2} \cdot Cl_2^{1/2}}{O_2^{1/4}} = 3,0$$

Hieraus ergibt sich, daß beim Anwenden einer 20 %igen Salzsäure, was einem Zusatz von rund 8 Mol. H_2O in obiger Gleichung entspricht weniger als 0,1 Mol. Chlor im Gleichgewicht sind.

Bevor also an eine solche Rückverwandlung der Salzsäure in Chlor gedacht werden kann, muß erst ein anderes Problem, nämlich

Dr. Grimm