

(142)

3439 - 30/5 01 - 18

OxO Products Analysis

Methods & Data



143

30 JUL 44V 04031

BÖHME FETTCHÉMIE G.M.B.H.

Rufarchemie A.G.
z.Hd.v.Herrn Dr. Roelen

(22) Oberhausen-Holtén

UNTERNUMMER 32041, FERTIGNUMMER 35349
QUALITÄTSMARKT FETTCHÉMIE
EUBED A B C 9TH EDITION
MAGNET MESSER / SUPPLEMENT
POSTSCHHECK LEISTUNG 10000
CHEMNITZER GIMOBANK 1895

RENr. C/0380/0047
CHEMNITZ

IHRE ZEICHEN IHRE NACHRICHT VOM UNSERE ZEICHEN TELEFONSTR. 110/27 - POSTFACH 804
Chem. Lab. 27. 7. 1944
Dr. Bf/Kü

Oxo-Analysén

Wir haben am letzten Austauschmuster Oxoalkohol C_{12/13} noch eine Verbrennung durchgeführt und folgende Werte erhalten:

Kohlenstoff 77,67 . und 77,75 %
Wasserstoff 14,27 und 14,20 %

Heil Hitler!

Böhme Fettchemie G.m.b.H.

Handwritten signature

D.: Henkel & Cie. G.m.b.H., (22) Düsseldorf,
z.Hd.v.Herrn Dr. Blaser

I.G. Farbenindustrie A.G., (18) Ludwigshafen,
z.Hd.v.Herrn Dr. Wurzschnitt

I.G. Farbenindustrie A.G., (18) Oppau,
z.Hd.v.Herrn Dr. Classen

Ammoniakwerk Merseburg, (10) Leuna-Werke,
z.Hd.v.Herrn Dr. Zepf

Oxo-Gesellschaft m.b.H., (22) Oberhausen-
Holtén, z.Hd.v.Herrn Dr. Landgraf



(14)

8. Januar 1944
Dr. Bf/Kü (8 Exempl.)

Analytik der Produkte des Oxoverfahrens

Untersuchung der im Jahre 1943 ausgetauschten Produkte nach den
in der Besprechung vom 7. 12. 1942 in Ludwigshafen
festgelegten Verfahren

	Primäröl C ₁₁₋₁₂	Primäröl C ₁₅	Alkohol C ₁₆
<u>Dichte</u> 20/4 M. Waage	0,7536	0,7779	50/4 R ₁₆ 0,8196
<u>Brechung</u> n _D ²⁰	1,4255	1,4366	
<u>Erstarrungspunkt</u>			22,3° C
<u>Molekulargewicht in</u>			
Benzol	157	220; 2 (192) ^x	252
Eisessig			220
Naphthalin			223
<u>C-Zahl</u> aus MG in			
Benzol	11,2	15,8 (13,6)	16,6
Eisessig			14,4
Naphthalin			14,6
<u>Acetat</u> S.Z., V.Z.			0, 189
MG in Benzol			258
" " Naphthalin			263
dar. MG d. Alkohols (Benzol)			216
" " " " (Naphth.)			221
<u>Kennzahlen</u>			
OH.Z.			212
CO.Z.	5,5	8,4	5,8
J.Z.	89,5	37,6	1,5
N.Z.	0	0	9,3
V.Z.	0	4,0	4,4
<u>Nichtalkoholanteil (sulf.)</u>			1,7 %
<u>Siedeanalyse</u>			
<u>Engler</u> Beginn			292° C
bis			300°: 4% C ₁₅
bis			315°: 93% C ₁₆
Rückstand			3% ber.
<u>Kolonne</u> Beginn	Ni-Ringe/95 mm	Ni-Ringe/95 mm	Vigreux 180mm
bis	163°/730 mm	254°	294°
bis	179°: 1,8% C ₁₀	269°: 96,0% C ₁₅	303°: 4,1% C ₁₅
bis	200°: 64,9% C ₁₀	-	308°: 93,5% C ₁₆
bis	215°: 30,1% C ₁₁	-	-
Rückstand	3,2% ber.	4,0% ber.	2,4% ber.
<u>C-Zahl, ber.</u>	10,92	14,4	

^x) Die Molekulargewichte steigen mit wachsender Konzentration.

Ring - Analyse C₁₆ - Oxo-Alkohol.

Bezeichnung	Mol.-Gewicht		C-Zahl berechnet		OH-Zahl	% Alkohol berechnet				
	Benzol	Eisessig	M Benzol	M Eisessig		M Benzol	M Eisessig			
Oxo-Alkohol C ₁₆	247,3	231,1	241,6	16,4	15,2	15,95	226,5	100,0	93,3	97,5

Bezeichnung	Brechungsindex		NZ	VZ	EZ	JZ	CO-2	Unsulfontierbares %	
	d ₄ ⁵⁰	n _D ⁵⁰							
Oxo-Alkohol C ₁₆	0,8215	1,4422	1,4383	0,5	5,7	5,2	1,2	6,6	5,8

(57)

(148)

Oxolanol C₁₆

	Lu	Ma		Op
		I	II	
Dichte D50 pyknometrisch	0,8192	0,836(28)	0,8426(20)	0,8185
Erstarrungspunkt (Stockpkt.)	23,6 ⁺	(23)		24,9
Mol. Gew. in Benzol	241	242	241	241
" Naphtalin	207	242		244
" Liöxon			239	
" Eisessig			190	
des Acetats in Benzol	267		272	
aus letzterem berechnet für den Alkohol	225		230	234
Säurezahl	0,34	0,53	0,32	0,42
Verseifungszahl	5,65	7,9	5,8	4,42
Carbonylzahl	5,29		3,8	5,4
Hydroxylzahl	221,5	208	216	213
Jodzahl	0,71	0,7	0,58	0,9
Nichtalkoholanteil	4,6	7,8	6,6	4,9
Die Kennzahlen entsprechen				
% Sauerstoff:	6,79			
Gefunden: % C	78,82			
% H	13,92			
% O	6,9			

+) Mittel aus einer Reihe uneinheitlicher Werte zwischen 21,7 u. 25,2°

	Primäröl C11/12				Primäröl C15			
	L u	M e		O P	L u	L c		O P
		Oxo	Anal			I	II	
Dichte D20 pyknométrisch	0,7534	0,752	0,753	0,7525	0,7774	0,7774	0,778	0,7763
Spindelwert	ca. -410	0,753	0,753	-	-	0,778	0,7745	-
Erstarrungspunkt (Stockpunkt)	193,750	(-450)	-	-	+1,05	(-30)	-	-
Siedebeginn	220,50	192	-	-	267,17°	260°	-	-
Siedende	152,5 ⁺	220	-	-	288,50°	290°	-	-
Mol.Gew. in Benzol	154,5 ⁺	157,5	166	154 ⁺	215 ⁺	216,5	211,	218 ⁺
" Eisessig	-	-	-	155 ⁺	222,5 ⁺	222	-	162 ⁺
" Naphthalin	-	163,5	-	-	-	222	-	-
Säurezahl	0,18	0,33/0,98	0,35	0,20	0,45	0,95	1,1	0,19
Verseifungszahl	0,91	1,2	0,6	0,77	4,11	4,7	5,7	3,1
Hydroxylzahl	13,6	12,2	12,4	13,1	7,2	7,2	6,4	7,0
Carbonylzahl	3,5	8,6	3,8	3,7	11,8	7,2	16,6	9,5
Jodzahl	91,7	91,7	90,2	91,0	38,6	41,1	37,1	38,6
Phosphorperoxydschwefelsäurekatal	59	62	61	59	37	37	38	35
Die Kennzahlen entsprechen								
Gefunden: % C	0,54	0,68/0,72	0,52	0,53	0,78		1,04	0,66
% H	84,47				84,65			
% O	14,83				14,66			
	0,60				0,79			

+) Auf Konzentration 0 extrapoliert

(E)

Böhmische Fettchemie G.m.b.H.
Chemische Laboratorien
Labor IV, Dr. Weber

1218

3. Juli 1944
Dr. W./KU
9 Exemplare

Analytik der Produkte des Oxoverfahrens

Oxoalkohol C₁₂₋₁₃ der Ruhrchemie
(eingegangen 4. 3. 1944)

Dichte 50/4 0,8149 (M. Waage); 0,8147 (Pykm.)

Brechung n_D^{20} 1,4430

Erstarrungspunkt - 2°

Molekulargewicht in

Benzol 103 - 158

Eisessig 195,5

Naphthalin 153 - 268

C-Zahl aus MG in

Eisessig 12,63

Acetat

E.Z. 227,5 gef. (224,0 ber. aus OH.Z. 269)

MG in Benzol 240^x)

MG in Naphthalin 237

daraus MG des Alkohols

in Benzol 198

C-Zahl ber. 12,85

in Naphthalin 195

C-Zahl ber. 12,65

Kennzahlen

N.Z. 0

V.Z. 1

OH.Z. 269

J.Z. 1

GO.Z. 4,7

Siedeanalyse

Vigreux-Kolonne,

180 mm Höhe

Beginn 230°/760 mm

bis 255° 10,7 % C₁₂

bis 278° 83,6 % C_{12/13}

Rückstand ber. 3,0 %

Nichtalkoholanteil 3,0 %

^x) Bei Konzentrationen von 0,5 - 1,5 % Acetat wurden die Molekulargewichte zu 170 - 219 gefunden. Bei Konzentrationen von 8 % wurden die oben stehenden Werte erhalten.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtien

I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen
z.Hd.v. Herrn Dr. Kurzschmitt,

10.1.1944
Abtg. PL Hoe/Fu.

I.G. Farbenindustrie, Oppau
z.Hd. v. Herrn Dr. Sietzel,

Ammoniakwerk Merseburg, Leuna
z.Hd.v. Herrn Dr. Herold,

Hönkel Cie. Düsseldorf
z.Hd.v. Herrn Dr. Elaser,

Böhme Fettchemie, Chemnitz
z.Hd.v. Herrn Dr. Burgdorf,

Oxo-Gesellschaft, Oberhausen-Holtien
z.Hd.v. Herrn Dr. Landgraf.

Betr.: Oxo-Analysen.

Dem Vorschlag der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen vom 14.12.43 folgend
teilen wir nachstehend unsere Ergebnisse der Untersuchung des Oxo-Alko-
holes C₁₆ mit:

D ₅₀	=	0,821
n _D ⁴⁰	=	1,4422
Molgewicht	=	243 (Benzol)
OH-Zahl	=	213
N-Zahl	=	0,35
V-Zahl	=	5,3
CC-Zahl	=	1,2
J-Zahl	=	0,7

Unsulphonierbares : 4,0%

Das noch ausstehende Alkoholgemisch C_{12/13} konnten wir inzwischen fer-
tigstellen und wird Ihnen in den nächsten Tagen zugehen.

Heil Hitler!

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

HENKEL & CIE.

G.M.B.H.

FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

(150)

KUHRCHEMIE
2. JUL 1934
Ludwigshafen
DÜSSELDORF

RECEIVED
HENKEL & CO. G.M.B.H.
DÜSSELDORF

RECEIVED
RUHRCHEMIE
DÜSSELDORF

An Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen,
s.Hd.v. HERRN DR. HOELLEN,
I.G.-Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen/Rh.,
s.Hd.v. Herrn Dr. WURSSCHMITT,
I.G.-Farbenindustrie A.G., Oppau,
s.Hd.v. Herrn Dr. WIETZEL,
Ammoniakwerk Merseburg, Leuna,
s.Hd.v. Herrn Dr. HEROLD,
Böhme-Petroleum G.m.b.H., Chemnitz,
s.Hd.v. Herrn Dr. BURGDORF.

RB Nr. 0/0638/0071

DÜSSELDORF, den 28.5.1943

UNSERE ZEICHEN Dr.Sche/Mk.

Betr. Oxosanalysen.

In der Anlage überreichen wir Ihnen die von uns ermittelten Analysendaten der in der Analytikerbesprechung vom 7.12.1942 vereinbarten und von der Ruhrchemie angelieferten Primäröle C₁₁/C₁₂ und C₁₅.

Die Siedeanalyse wurde nach Engler und zum Vergleich in einem Vigreuxkolben mit 15 cm langer Kolonne ausgeführt.

Der aus der Differenz vom S.P.L. vor und nach der Hydrierung ermittelte umsetzbare Olefinanteil betrug bei dem Primäröl C₁₁/C₁₂ 54,9 Vol.% und bei dem Primäröl C₁₅ 27,8 Vol.%. Wegen des nahezu gleichen spez. Gewichts von Olefin und Paraffin können wir hierbei bei Vol.% mit Gew.% gleichsetzen. Die aus Jod-Zahl und C-Zahl (aus der Siedeanalyse) errechneten Werte betragen demgegenüber 54,6 Gew.% und 29,5 Gew.%.

Aus der OHZ der bei der Oxosynthese erhaltenen Reaktionsprodukte berechneten wir nach Abzug der bereits in den Primärölen vorliegenden OHZ die JZ der ursprünglichen Primäröle und die diesen entsprechenden Gew.% anlagerungsfähiger Olefine. Wir fanden für das Primäröl C₁₁/C₁₂ 54,8 Gew.% und für das Primäröl C₁₅ 28,5 Gew.%.

Zur Bestimmung der anlagerungsfähigen Olefine und vor allem zur Ermittlung der endständigen Doppelbindungen wurde die Ozon-Analyse benutzt. Die hierbei gefundenen Werte stimmen im wesentlichen mit den uns von der Ruhrchemie mitgeteilten Daten überein.

Die Analyse des zugehörigen Alkohols C₁₆ ist noch nicht abgeschlossen. Der Alkohol C₁₂/C₁₃ wurde noch nicht von der Ruhrchemie geliefert.

Heil Hitler!

Henkel & Cie., G.m.b.H.

E. Rasche *Blaser*

Anlage

Rol	

Olefinhaltige Kohlenwasserstoffe C_{11/12} und C₁₅.

(Zum Analysenvergleich für die Oxo-Synthese.)

Analysenwerte Henkel & Cie. Düsseldorf.

	Primäröl C _{11/12}		Primäröl C ₁₅	
d ₄ ²⁰	0.7548 (Pyknometer)		0.7775 (Pyknometer)	
n _D ²⁰	0.7540 (Mohrsche Waage)		0.7777 (Mohrsche Waage)	
Mol.Gew.	1.4257		1.436	
C-Zahl aus	160,3 (Benzol)	159,7 (Eis-	216,7 (Benzol)	233,6 (Eisessig)
M.G.	11,4	11,4	15,5	16,7
N.Z.		0,65		0,77
V.Z.		3,1		6,7
CO.Z.		6,6		2,7
Siede-Analyse	Engler	Vigreux	Engler	Vigreux
	Beg. 184°	Beg. 180°	Beg. 255°	Beg. 245°
	bis 200° 66%	bis 200° 61%	bis 275° 93%	bis 260° 92%
	(C ₁₁)	(C ₁₁)	(C ₁₅)	(C ₁₄)
	" 217° 30%	" 217° 35.5%	" 285° 2%	" 270° 2%
	(C ₁₂)	(C ₁₂)	(C ₁₅)	(C ₁₄)
C-Zahl ber. a.d. Siede-analyse	Rückst. 4%	Rückst. 3,5%	Rückst. 5%	Rückst. 2%
	11,38	11,42	15,12	14,33
	11,40		15,0	
S.P.L.:				
vor Hydr. Vol. %		60,5		37,3
nach " " "		5,6		9,5
Diff. " "		54,9		27,8
Jodzahl nach Kaufmann	86,7		36,0	
Olefine, Gew. %	54,6		29,6	
Oxo-Synthese				
OHZ gef.		171,2		75,8
OHZ vorher		10,6		9,4
Differenz		160,6		66,4
Jodzahl ber. Olefine, " Gew. %	87,3		34,7	
	54,8		28,5	
Ozon-Analyse				
O. Jodzahl Olefine, ber. Gew. %	85,7		35,3	
	53,8		29,0	
E. Jodzahl		37,7		10,3
Endstdg. Doppelbindungen %		43,4		29,3
% Geradkettigkeit	77,9		69,2	

Olefinhaltige Kohlenwasserstoffe C_{11/12} und C₁₅.
(zum Analysenvergleich für die Oxo - Synthese).

	C _{11/12}		C ₁₅	
1) d ₂₀		0,7535		0,7767
2) Mol.-Gew. (Benzol)....		165,5		224,0
C-Zahl		11,8		16,0
3) NZ		0,3		0,7
4) VZ		1,1		4,7
5) CO-Zahl (mg KOH/g)....		7,4		2,2
6) Siede-Analyse (R.D.)..				
Siedebeginn:		175°C		256°C
		bis 179°=0,1%(C ₁₀)		275°=98,0%(C ₁₅)
		" 200°=56,7%(C ₁₁)		
		" 220°=41,7%(C ₁₂)		
		Rückst. =1,25%		
C-Zahl, aus 6.) ber....		11,44		14,8
7) SPL.:				
a) vor Hydr. Vol%.		61,7		39,7
Gew. %.		62,5		40,2
b) nach Hydr. Vol%		8,4		9,2
Gew. %.		9,2		9,8
c) Differenz Vol%.		53,3		30,5
Gew. %.				
8) Jodzahl n. Kaufmann...	90,5		54,2	30,9
Olefine, Gew. %			38,5	
9) Oxo-Modell-Synthese..			56,8	31,4
OH-Zahl gefunden.		166,5		83,5
OH-Zahl vorher...		14,0		6,5
Differenz.....		152,5		77,0
Jodzahl, ber.....	83,3			40,0
Olefine, ber., Gew%			52,5	33,8
10) Ozon-Analyse:.....				
a) O. Jod-Zahl.....	88,0			36,0
Olefine, ber. Gew. %			55,5	30,4
b) E. Jod-Zahl.....		37		10
Endst. Doppelbin-				
dungen%		42		28

gez. Roelen

157

Neue Methode zur Bestimmung der Doppelbindungszahl.

Die Bestimmung der Doppelbindungszahl in organischen Kohlenstoffverbindungen beruht auf der Tatsache der Additionsfähigkeit der Halogenverbindungen. Bisher hat man hauptsächlich die Anlagerung von Jodwasserstoff, Chlor und Schwefelwasserstoff zur quantitativen Bestimmung der Doppelbindungen angewandt. Während die Jodwasserstoffmethode bei Vorliegen reiner Substanzen und Anwendung eines geeigneten Katalysators genaue Werte liefert, können bei den meisten anderen Methoden nur Werte gefunden, die für technische Bestimmungen wohl brauchbar, jedoch für wissenschaftliche Zwecke ungeeignet sind. Diese Unannehmlichkeit der Jodzahlbestimmungsmethoden besteht schon in der Notwendigkeit, bei jeder Jodzahl die Bestimmungsmethode mitanzugeben, was, besonders bei den vielen zur Jodzahlbestimmung ausgearbeiteten Methoden als ein Zeichen der Unzuverlässigkeit mit den bisheriger Methoden anzusehen.

Der Hauptgrund, der so oft auftretenden Differenzen dürfte darin zu suchen sein, dass es bisher keine geeignete Möglichkeit gab, den Anknüpfungspunkt der Halogenaddition feststellen zu können, um so eine Substitution vorhindern zu können. Die übliche Jodzahlbestimmungsmethoden arbeiten mit einer bestimmten Einwirkungsdauer, was durchaus zu richtigen Ergebnissen führt, solange es sich um kleine handelt, die alle die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit bei der Halogenaddition aufweisen.

Wir untersuchten daher die Einwirkung von Ozon auf Olefine, in der Absicht, die erstmalig von Harries näher untersuchten Ozonide für analytische Zwecke auszunützen. Die Anlagerung von Ozon an Doppelbindungen ist eine stark exotherm verlaufende Reaktion, die beispielsweise beim Durethylester 115 Kal. freiwerden lässt (Briner), während Wasser nur eine Bildungswärme von 63 Kal. aufweist. Aus diesem Grunde und um Kristallisation der gesättigten Kohlenwasserstoffe zu verhindern, wurde bei Temperaturen von -50 bis -70 gearbeitet. Außerdem gab sich so zugleich eine Erkennungsmöglichkeit des Anknüpfungspunktes der Ozonanlagerung. Bei diesen tiefen Temperaturen löst sich das Ozon welches im Überschuss vorhanden ist, mit blauer Farbe in den gesättigten Kohlenwasserstoffen. Es zeigte sich, dass beim Erscheinen der blauen Farbe sich in der Reaktionslösung mit Bromwasser keine Doppelbindungen mehr nachweisen lassen. Für eine Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe wurde unter diesen Bedingungen kein Anzeichen gefunden. Selbst die drei Doppelbindungen des Benzols wurden unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

Die Methode besteht nun darin, dass eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Olefins in einem geeigneten Absorptionsgefäß eingewogen und dann bis zur beginnenden Blaufärbung durchgeleitet wird. Aus der Gewichtszunahme nach dem Einleiten errechnet sich dann nach der Formel:

$$\text{Gewichtszunahme} \cdot 5,233 \cdot 100$$

Einwage

1627

Die Versuchsanordnung ist wie die Bestimmungsmethode der C-3-Z.
Vorrichtung. In diese wurde ein Verdampfer aus Kohlen-
wasserstoffen eingebaut und die Bestimmungsmethode der C-3-Z.
durchgeführt.

Durchführung der Bestimmungsmethode der C-3-Z.

1 - 2 g Kohlenwasserstoff werden in einem 200 ml Reagenzglas
eingewogen mit 10 bis 20 cm³ Verdünnungsmittel (mit 100 ml
Benzol verdünnter Hexan) verdünnt, wieder gewogen und dann
bis zur beginnenden Siedebildung mit dem Reagenzglas (Siedetem-
peratur etw. 60°), Strömungsgeschwindigkeit 10 - 15 Liter pro Stunde
Während der Dauer des Siedens wird das Gefäß mittels Trockner
eingekühlt. Den ab wird das Absorptionsgefäß abgetrocknet
15 Minuten im Exsikkator stehen gelassen und dann wieder gewo-
gen. an der Gewichtsänderung ergibt sich nach der obigen Formel
die C-3-Z.

W. K.

1627

Vergleich verschiedener

Olefinbestimmungsmethoden.

№	e-Zahl	<u>Olefin-gehalt in % nach</u>			
		O-Z-Z	Oxosynthese	Cortese-Z-Z	SPL
136	9	54,1	54,8	59,2	67,0
137	10	50,0	56,3	52,5	61,0
132	11	47,5	53,4	55,5	50,0
133	12	47,6	49,0	54,3	54,0
135	13	45,0	44,0	47,0	48,0
138	14	24,0	29,4	35,6	32,0
139	15	26,6	29,9	40,6	35,0

Tabelle 1

150

4. - 11. 1938, den 4. Dezember 1938.

Ueber die Bestimmung der endständigen Olefine.

1938

Für viele Zwecke, in besondere der Polymerisation von niedrigmolekularen Olefinen zu Schmierölen und zur Cyclo-Synthese, ist es von besonderer Wichtigkeit Olefine mit möglichst viel endständigen Doppelbindungen zu haben. Eine chemische Methode zur Bestimmung der endständigen Olefine war bisher nicht bekannt. Es wurde die Ozonisierung der Olefine, eine Methode die schon häufig zur Konstitutionsermittlung von Naturstoffen Anwendung gefunden hat, auf ihre Eignung hierzu untersucht. Die Methode besteht bekanntlich darin, dass Ozon an die Doppelbindung anlagert wird, und die so gebildeten Ozonide durch Einwirkung von Wasser in Aldehyde und Säuren gespalten werden. Die Spaltung des Moleküls erfolgt hierbei an der Stelle, an der vorerwähnte Doppelbindung sich befindet. Man kann so durch Bestimmung der C-Zahlen der entstehenden Fraktionstücke auf die Stellung der Doppelbindung Rückschlüsse tun. Nachteile dieser Methode sind einmal die Uneinheitlichkeit der entstehenden Produkte und demnach nicht quantitativ verlaufende Reaktionen. Sie werden Spaltungen in der Literatur beschrieben, die nur mit etwa 20%iger Ausbeute vor sich gehen. Einen wesentlichen Vorteil bringt die von mir entwickelte Methode der oxydativen Spaltung der Ozonide mittels Silberoxyd. Hierbei treten als Endprodukte nur Säuren auf und ausserdem wird sich eine gute Ausbeute erzielt. Jedoch beschränkt sich bisher nur auf die Gewinnung der höheren Fettsäuren, während für eine Bestimmung der endständigen Olefine gerade die niedrigeren Glieder von Wichtigkeit sind.

Das Prinzip der Bestimmung der endständigen Olefine besteht also darin, dass das Olefin mit Ozon behandelt wird bis zur Sättigung der Doppelbindungen, der oxydativen Spaltung und der quantitativen Erfassung der gebildeten Ameisensäure. Um verwertbare Ergebnisse zu bekommen, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt werden. Zunächst muss der Endpunkt der Ozonabgabe genau erkannt werden, um eine eventuelle Oxidation der anwesenden gesättigten Kohlenwasserstoffe zu verhindern. Diese Bedingung wurde durch das Arbeiten bei tiefen Temperaturen erfüllt. Bei tiefen Temperaturen löst sich überschüssiges Ozon in den Kohlenwasserstoffen mit blauer Farbe und zeigt so den Endpunkt der Ozonabgabe an. Um Verlust an Ameisensäure und Formaldehyd zu vermeiden, wurde ein mit Rückfluschkühler versehenes Gefäss verwendet. Zur Gewinnung der Ameisensäure wurde der Arbeitsgang nach mir geändert und verbessert. Bei der Untersuchung verschiedener angeblich endständiger Olefine wurde gefunden, dass durchaus nicht alle als endständig anzusehen sind, die dafür gehalten werden. Die Verschiebung einer endständigen Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls bedeutet für das Molekül das Eingehen eines energietieferen Zustandes und kann daher ziemlich leicht schon durch verschiedene Reaktionen, die zu ihrer Darstellung benutzt werden, in Erscheinung treten.

- ①
- ②
- ③
- ④

⑤ Apparatur, erhaltene Handhabung
Königsberg

So wieg ein von einer bestimmten Anzahl Literen bezogenes
 Gewicht zur einen gewicht in einer kleinen Menge von Literen.
 Es wurde einer Versuch, die durch die gewichtigen experi-
 menten und die gewichtigen - 1) zu gewinnen, wurden auf diesen
 diese kleine erhitzen, die eine gewisse Menge der Doppelbin-
 dung von 90 - 100% der Menge, diese in der einen auf einen
 color der 2. Stimmungsstelle heraus, oder es bei der einen
 verhalten eine Verfestigung der Doppelbindung in der einen auf
 statt zu machen ist, konnte noch nicht entschieden werden.
 Es wurden verschiedene kleine eigene Kristalle und freier
 bestimmt auf die Stimmungsstelle untersucht und in ihnen die Methode
 erprobt; eine dieser Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 wieder ge-
 geben worden. Die Stimmungsstelle wurde als gewichtigen erhitzen
 diesen kleinen erhitzen und die Stimmungsstelle (a-b) bezeichnet;
 die berechnet sich nach der Formel:

Ameisensäuremenge = 5,52 • 100

Wiew

Ausführung der Bestimmung.

Es werden etwa 2 - 5 g des Clefins genau ein gewogen, mit
 15 bis 20 ccm Lösungsmittel (mit Sattwinkel-Reagens gereinigtes
 Leichtbenzin) verdünnt und in einen mit Normalschliff versehenen
 Tropftrichter gegeben. Der Trichter wird auf ein ebenfalls
 mit Normalschliff versehenes Glasrohr gesetzt, welches mit dem
 Ozonzeuger in Verbindung steht. Nun wird, von unten her in den
 Trichter ein Ozonstrom (Ozon enthält 6%) mit einer solchen Ge-
 schwindigkeit eingeleitet, dass die Reaktionsflüssigkeit bei ge-
 wöhnlichem Rohr nicht austreten kann (Strömungsgeschwindigkeit 10 -
 15 Liter pro Stunde). Der Hals des Trichters ist mit einem ab-
 leitungsrohr verbunden, welches zu einem 10 - Literrohr führt,
 in dem sich 50 ccm Wasser zur Absorption von eventuell irri-
 werdenden leichtflüchtigen Reaktionsprodukten um den Trichter
 ist ein Mantel gelegt, der zur Kühlung der Reaktionslösung mit
 Trockeneis beschickt wird. Es wird bis zur beginnenden Aufwir-
 bung eingeleitet und der Trichter dann auf einen Schiffskol-
 ben gesetzt, der ausserdem noch einen Rückflusskühler trägt
 und sich in einem siedendem Wasserbad befindet. Die Ozonide
 lässt man nun langsam in eine Suspension von Silberoxyd in 10%
 iger Natronlauge eintropfen, lässt 1/2 Stunde kochen, destil-
 liert das Leichtbenzin ab durch Aufsetzen eines absteigenden
 Kühlers, gibt die wässrige Lösung aus der Vorlage hinzu und
 erhitzt noch weitere 30 Minuten. Nach dem Erkalten säuert man
 mit Salzsäure, um die höheren Fettsäuren zur Abscheidung
 zu bringen. In der filtrierten Lösung geht man zur Ameisensäure
 nach der Kalomelmethode bestimmt und aus der gefundenen Mei-
 sensäuremenge nach der obigen Formel die E-J-Z berechnet.

Wiew

Wiew

(158)

Olefingehalt u. Gehalt an endständigen Doppelbindungen.

in synth. Kohlenwasserstoffen versch. Herkunft.

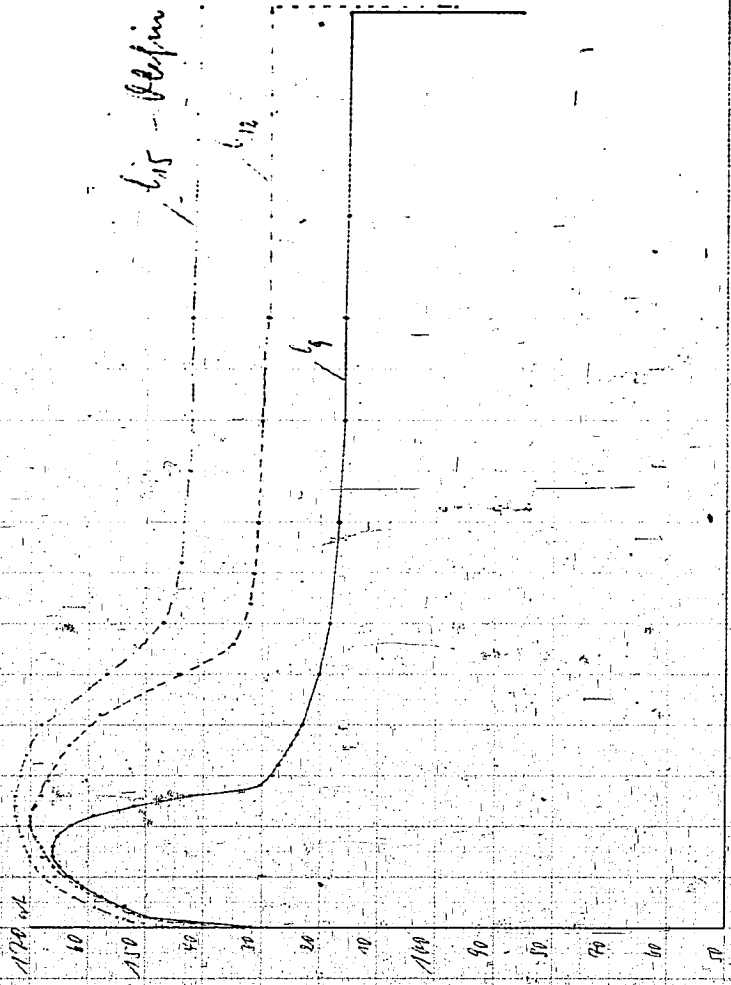
Name	Herkunft	Bestimmung der Jodzahlen		Bestimmung der endständigen Doppelbindungen.		
		nach Cortese	durch Ozon	E:Z	% endst. Olefin nach Cortese	% endst. Olefin durch Ozon.
Nonen	Grignard	194	187	165	85.1	88.3
Allylbromid	Reinigung haus. Essen	193	198	171	88.6	86.4
Nonen	Grignard	180	159	148	82.2	93.0
2,5-Methyl-octen	"	186	170	150	80.7	88.4
Kohlenwasserstoff C ₁₅	Hendel Düsseldorf	123	97	104	84.7	100
Octen	Z-G.	209	207	118	56.5	57.0
Dodecen	Z-G.	148	151	38	25.7	25.2

Tabelle 2

Hydrology

10/10/1912

(50-1)



begin

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16

Handlung der Wasserentwässerung

1.1.11

1.20

1.10

1.00

70

30

20

10

1.50

90

80

70

60

50

l₁₁ - Stepin

l₁₀

l₉

100

1.1.11

One - Marshall - Vineyard
 Beigene je 17 sein 1/2 - lande

N ^o	Kapital Anzahl	K ₀ - Stück		K ₁ - Stück		K ₂ - Stück		Anzahl d. Subskriptions- K ₂	% d. Subskriptions- K ₂	K ₂ - Stück	%	Bemerkungen
		p	st.	p	st.	p	st.					
1	1	150	106	140	44	124	16	100	33.3	16.5	84.5	1) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
2	2	150	100	137	50	100	37	117	35.0	11.5	14.5	2) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
3	1	150	110	140	40	105	35	90	30.0	10.5	12.5	3) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
4	3	150	109	140	41	94	46	108	38.0	10	15.7	4) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
5	2	150	106	150	44	99	51	115	38.4	10.5	14.5	5) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
6	2	150	106	150	44	102	48	118	39.3	10.5	15.6	6) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
7	3	150	98	150	52	96	54	124	44.3	10	12.4	7) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
8	3	150	99	149	51	96	53	117	39.0	10.5	14.5	8) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
9	4	150	95	148	55	96	52	119	39.6	10	12.4	9) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
10	4	150	95	147	55	95	52	116	38.7	10	12.4	10) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
11	2	150	100	132	50	88	45	119	39.6	12.5	15.1	11) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
12	2	150	99	137	51	102	30	122	40.6	12.5	15.1	12) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
13	2	150	94	138	56	102	36	120	40.0	11.5	13.5	13) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
14	2	150	118	137	56	102	36	121	40.3	11.5	13.5	14) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück
15	2	150	118	137	77	102	43	121	40.3	11.5	13.5	15) 1/2 Stück des Aktien- Kaufes auf 1000 Stück

(62)

Blatte 3 Otto Baumfelle in verschiedenen Stücken bei kleiner Leistung pro Hebel

Blatte 3	l _g	l ₁₂	l ₁₅
Arbeits-Tiefe:			
Arbeits-Tiefe:	45 mm	30 mm	45 mm
Arbeits-Tiefe:	1 1/2 mm	35 mm	45 mm
Arbeits-Tiefe:	80 mm	66 mm	75 mm
H ₂ - Kraft:	51	43	24
OH-Zahl:	220	145	75
%-Abstand:	62,2	51,7	32,5
%-Höhen:	62,2	51,7	32,5
ZSRZ:	68,0	54,0	31,5
77-Zahl/Grad:	119,5	82	44
81-Höhen:	59,4	54,3	46,6
Arbeits-Tiefe:	27	29	30
			37

Arbeits-Tiefe 7,5 9,5 7,0 9,0

Tabella 6. Die Verteilung der ...
 ...
 ...

Merkmale	69	60	61	62	63	64	65	66	67
...	65.0	60.0	52.0 53.0	54.0	48.0	32.5 32.0	35.5 35.0	32.0	28.0
...	119.5	95	91.0 92.5	82	65.5	58.5 46	55 49	58.5	29
...	59.4	52.6	54.7 55	54.2	46.9	46.7 45.7	37.3 37.6	37.7	27.2
...	40	37	25	8	15	0	0		
...	109.0	90.0	78	72	63	31	32	31	22
...	54.3	49.7	46.8	47.7	45.2	24.1	26.7	44.8	20.7

b) Untersuchung der ...

-OH-Zahl	194	183	160	137	115	72	69	144	50
% Alkohol	54.8	56.3	53.4	49.0	44.0	29.4	29.9	49.6	24.2
% Olefine	54.8	56.3	53.4	49.0	44.0	29.4	29.9	49.6	24.2
Hydrazid	13.5	10.5	18	10	5.5	(5.8)	3.5	8.5	7
Olefine	88.7	89.0	80.6 80.2	87.7	91.5	91.5 89.2	92.3 92.9	90.4	72.5
Oleffierung	146	84.5	74.5 73.0	72	60.0	41 54.5	45.5 47.5	80.0	21

a) ...
 ...
 ...
 ...

1611

I. C. Ludwigshafen
Untersuchungslaboratorium

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

über die Besprechung der Analytik der Produkte des Verfahrens
am 7.12.1942 in Ludwigshafen a. Rh.

Teilnehmer:

- Vorsitz: Dr. Hurzschmitt, Ludwigshafen
 Dr. Landgraf, Oxo-Gesellschaft
 Dr. Burgdorf, Böhm-Pottchomic
 Dr. Blaser)
 Dr. Hintermayer) Henkel
 Dr. Wolter)
 Dr. Roelen) Ruhrchemie
 Dr. Büchner)
 Dr. Zopf)
 Dr. Isinger) — Leuna
 Dr. Gemassner)
 Dr. Eckardt)
 Dr. Grassner)
 Dr. Scheuermann) Oppau
 Dr. Müller)
 Dr. Amende)
 Dr. Filbracht) Ludwigshafen
 Dr. Kerckow)

Sitzungsbeginn: 10,05 Uhr.

Hurzschmitt begrüßt die Teilnehmer im Namen von Direktor Dr. Ambros und dankt ihnen für ihre Mitarbeit bei der Überprüfung der Methoden.

Roelen verteilt eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Werken erhaltenen Ergebnisse der Untersuchung der 4 Austauschmuster. An Hand dieser werden die einzelnen Punkte durchgesprochen.

Olefine: Primäröl C11/12 und C17.

Das Molekulargewicht ist kryoskopisch teils in Benzol, teils in Dioxan und teils in Eisessig bestimmt worden, in letzterem um Association etwa vorhandener Alkohole zu unterbinden. Bei der Geringfügigkeit eines etwaigen Alkoholgehaltes wird die Verwendung des bequem zu handhabenden und billigen Benzols als Lösungsmittel für zweckmäßig gehalten.

Beschluß: In Primärölen wird das Molekulargewicht durch Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung in Benzol ermittelt. - Daneben soll für die in der nächsten Zeit anfallenden Untersuchungen außerdem noch die Bestimmung in Eisessig als Lösungsmittel vergleichsweise erfolgen.

Zur Bestimmung der Säure- u. Verseifungszahl liegen zuverlässige Methoden vor.

Für die Bestimmung der Carbonylzahl kommt nur die Methode von Stillmann u. Reed in Frage. Als Kochdauer ist 1/4-Stunde einzuhalten. Anstelle von Bromphenolblau als Indikator kann jedoch auch Methylorange verwendet werden. Die Berechnung hat als mg-KOH/l-g zu erfolgen.

Die Hydroxylzahl ist von den verschiedenen Werken durch Acetylierung teils in offenen Kolben, teils in abgeschmolzenen Röhren vorgenommen worden, ohne daß hierdurch wesentliche Unterschiede zu verzeichnen wären. Vor allem ist auf die Anwendung einer genügend großen

Einstufige Bedeucht zu nehmen, es sollen aber mindestens 4/5 des angewendeten Essigsäureanhydrids wieder zurücktitriert werden. Es wird auf die von Kaufmann in Fette u. Seifen 1939 S. 518 veröffentlichte Methode hingewiesen, die als vereinbarte Methode gelten und in Streitfällen maßgebend sein soll.

Zur Bestimmung des Phosphorpentoxid-Schwefelsäure-Löslichen (PSL) nach Kettwinkel hat sich die Ausführungsform Buchner (a. Butyrometer gut bewährt, nur sind vielfach Schwierigkeiten infolge des Angriffs der Gummistopfen durch die starke Säure aufgetreten. Die von Leuna entwickelte Butyrometerform, die ohne Gummistopfen auskommt, wird gutgeheißen. Das Verhältnis Olefin : PS-Säure muß mindestens 1:3 sein. Leuna wird den Teilnehmern die Herstellerfirma seines Butyrometerrohres noch mitteilen. An PSL sind die durch die SZ, EZ, OH.Z und CO.Z erfaßten Bestandteile zu berücksichtigen.

Zur Bestimmung der Olefine schlägt die Ruhrchemie die Bromzahl nach Cortese vor und erklärt ihre Ausführung an Hand eines eigens dafür konstruierten Kolbens. Henkel hat indessen mit dieser Methode keine so guten Erfahrungen gemacht, besonders, wenn Substanzen mit höheren Jodzahlen vorliegen. Leuna hebt die besonderen Vorteile der einfach auszuführenden Jodzahlbestimmungsmethode nach Kaufmann hervor, die nur kurze Anlagerungszeit erfordert, bei der aber andererseits auch längere Bromierungszeiten nicht schaden und die bei arsenometrischer Rücktitration außerdem jodfrei arbeitet. Als Indikator eignet sich nach Leuna Methylorange besser als Indigokarmin, bei farblosen Produkten ist auch Selbstindikation zweckmäßig.

Beschluß: In Primärölen wird die Jodzahl nach Kaufmann unter arsenometrischer Rücktitration des Bromüberschusses bestimmt. - Ausführungsform in Anlage.

Roelen berichtet über seine neu ausgearbeitete Bestimmung der Ozonjodzahl nach der die Probe gegebenenfalls mit reinstem Nonan als Verflüchtigungsmittel bei -50°C mit ozonisierter Luft bis zur Blaufärbung behandelt und die Gewichtszunahme festgestellt wird, die dann als J.Z. ausgedrückt wird. Die Methode ist nicht als Ersatz für die Kaufmannsche J.Z.-Bestimmungsmethode gedacht, sondern soll hauptsächlich zur Konstitutionsermittlung namentlich zur Feststellung der Lage der Doppelbindung dienen.

Roelen berichtet ferner über seine neu ausgearbeitete Oro-Modell-Synthese, die die Bestimmung der anlagerungsfähigen Olefine bezweckt. Ein Stahlzylinder von etwa 80 ccm Inhalt wird mit 40 ccm Primäröl und dem Katalysator beschickt und mit reinstem Wassergas bei 140°C 3/4 Stunden unter Schütteln erhitzt, wonach mit Wasser gekühlt und danach 20 Minuten bei 150°C mit Wasserstoff hydriert wird. Aus der OH.Z. des Reaktionsproduktes wird die J.Z. des ursprünglichen Primäröles berechnet, die den anlagerungsfähigen Olefinen entspricht. Die Methode ist noch im Versuchsstadium und wird von Roelen nach endgültiger Ausarbeitung und Bewährung mitgeteilt werden.

Landgraf teilt mit, daß die betriebliche Überwachung des Verlaufs der Oxoaktion im wesentlichen durch die Bestimmung physikalischer Konstanten, namentlich des Brechungsindex und der Dichte erfolgt.

Blaser bestimmt das PSL sowohl im ursprünglichen Primäröl als auch im nachhydrierten Produkt, um Alkohole, Ester usw. berücksichtigen zu können, hatte aber in vielen Fällen noch starke Differenzen.

Alkohole: C_{12/13} und C₁₈.

Bezüglich der physikalischen Daten wird vereinbart zu bestimmen:

- Dichte D_{20}^{20} pyknometrisch,

- Erstarrungspunkt unter Trocknen mit bei 160°C entwässertem Gips (Anlage).

Page/Image
Missing

(167)

Hinsichtlich der Molekulargewichtsbestimmungen ist die Übereinstimmung der von den verschiedenen Werken gefundenen Werte noch unbefriedigend, was auf die Assoziationsfreudigkeit der Alkohole zurückgeführt wird. Nach einem Vorschlag von Leuna soll deshalb versucht werden, den Alkohol in Essigsäureanhydrid zu acetylieren, das überschüssige Anhydrid mit Luftstrom zu verjagen und das Molekulargewicht des rückbleibenden Esters kryoskopisch in Benzol zu bestimmen. Außerdem sollen noch andere Lösungsmittel namentlich Naphthalin zur Molekulargewichtsbestimmung des ursprünglichen Alkohols herangezogen werden.

Beschluß: Alle Werke prüfen die Molekulargewichtsbestimmung nach Überführung in den Essigsäureester und die Bestimmung des Molekulargewichts des ursprünglichen Alkohols durch Ermittlung der Gefrierpunktserniedrigung in Naphthalin nach.

Für die von Leuna aufgeworfene Frage nach der Bestimmung des Dicköls im hydrierten Produkt ergibt sich als Anhalt, daß mit zunehmendem Dickölgehalt die OH.Z sinkt, Dichte und Brechungsindex aber steigen. Außerdem haben die Dicköle häufig eine höhere Verseifungszahl. Die quantitative Bestimmung kann z.Zt. nur durch Vakuumdestillation unter Abzug des Destillationsrückstands erfolgen.

Beschluß: Alle Werke tauschen Methoden zur fraktionierten Destillation über eine Kolonne im Vakuum aus.

Gleichzeitig soll für später eine Siedeanalyse für die Alkohole vorbereitet werden. Die von manchen Seiten befürchtete Wasserabspaltung während der Destillation kann nach Asinger besonders dann eintreten, wenn in Nachbarschaft der Carbinolgruppe ein tertiäres Wasserstoffatom vorhanden ist.

Zu den Bestimmungen von S.Z., E.Z., CO.Z und J.Z. ist nichts Neues zu bemerken.

Die Bestimmung der Nichtalkohol-Anteile ist bei den Alkoholen als PSL nicht möglich. Nach Leuna versagt auch der Weg über die Borsäureester, da eine quantitative Abdestillation der unveresterten Anteile nicht gelingt. Aus dem gleichen Grunde bestehen auch Bedenken gegen die von Böhm angewandte Kalikalk-Methode (Anlage). Vereinbart wird die Sulfonierungsmethode (Anlage), die eine Kombination der von Henkel und Ludwigshafen gegebenen Vorschläge darstellt und nach Lu den besonderen Vorteil hat, der späteren technischen Verarbeitung parallel zu gehen.

Die Bestimmung der OH.Z läßt ohne Kenntnis des Molekulargewichts der Alkohole den Alkoholgehalt nicht genau errechnen. Sie ergibt aber in Verbindung mit der Differenz aus 100 und dem Nichtalkoholanteil das Molekulargewicht der Alkohole. Zur Bestimmung des Molekulargewichts der Alkohole kann außerdem das bei der Sulfonierungsmethode gewonnene Sulfonat nach Entfernung des Unsulfonierten gespalten und unter gleichzeitiger Bestimmung der Esterschwefelsäure der Alkohol in reiner Form abgetrennt werden.

Die Bestimmung des Verzweigungsgrades nach der von Oppau vorgeschlagenen Methode wird allgemein als noch nicht vereinbarungsreif empfunden und nur zur Kenntnis genommen. Henkel hat bei Nacharbeitung derselben im C17-Olefin gute Übereinstimmung mit Oppau, dagegen beim C11/12-Olefin um rund 17 % höhere Werte gefunden. Besonders wichtig ist, daß das Antimonpentachlorid kurz vor Gebrauch frisch destilliert wird. Teilweise wurden die abgetrennten Paraffine als chlorhaltig nachgewiesen.

160

Anlage 1.

zur Niederschrift über die Besprechung der Analytik der Produkte des Ozonverfahrens am 7.12.1942 in Ludwigshafen a. Rh.

Vereinigte Analysemethoden für die Untersuchung der
Ozonprodukte.

1.) Erstarrungspunkt.

In einen dickwandigen Reagenzglas von etwa 4,5 cm lichter Höhe und 15 cm Länge werden etwa 50 g Probe mit Hilfe eines Stabes, dessen Temperatur etwa 10 - 15° über dem erwarteten Erstarrungspunkt liegt, aufgeschmolzen. In die Schmelze werden zur völligen Trocknung einige Gramm Kalziumsulfat-Hydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips) eingetragen, das vorher durch mehrmaliges Trocknen bei 170° entleert wurde (in gut verschlossener Flasche aufbewahren). Sie werden mittels des Thermometers eingerührt, als welches zweckmäßig ein abgekürztes in 1/10° geteiltes Thermometer benutzt wird. Das Reagenzglas mit der Schmelze wird nunmehr mittels eines Korkringes in ein kalteres Reagenzglas als Luftmantel eingesetzt, das in ein Kühlbad eintaucht, dessen Temperatur etwa 5° unter dem erwarteten Erstarrungspunkt liegt. Nach Unterkühlung der Schmelze um etwa 20° wird gerührt und das Thermometer in der kristallisierenden Masse langsam auf- und abbewegt, wobei die jetzt einsetzende Temperatursteigerung verfolgt und die erreichte höchste Temperatur als Erstarrungspunkt gemeldet wird.

Bei Bestimmung von Erstarrungspunkten, die wenig über Zimmertemperatur liegen, ist ein besonderes Kühlbad entbehrlich.

Zu beachten ist, daß das Thermometer bis zum Skalenbeginn in die erstarrende Schmelze eintaucht.

2.) Dichte.

Die Dichte wird in bekannter Weise in Pyknometer bestimmt, und zwar die Dichte der Olefine bei 20° und die Dichte der Alkohole bei 50°. Zur Berechnen ist auf g/ccm bei 20 bzw. 50°, das ist D_{20}^{20} bzw. D_{50}^{50} . Der Bezug auf den luftleeren Raum erscheint für techn. Produkte nicht erforderlich.

3.) Molekulargewicht.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgt in bekannter Weise durch Ermittlung der Gefrierpunktniedrigung. Als Lösungsmittel ist für die Olefine Benzol vereinbart, doch soll daneben für eine gewisse Zeit vergleichsweise auch Eisessig verwendet werden.

Für die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung der Alkohole unmittelbar soll Naphthalin als Lösungsmittel geprüft werden. Außerdem ist vorgesehen, den Alkohol mittels Essigsäureanhydrid in den Ester umzusetzen, das überschüssige Anhydrid sowie die entstandene Essigsäure mittels eines Luftstroms zu entfernen, das Molekulargewicht des rückbleibenden Esters kryoskopisch in Benzol als Lösungsmittel zu bestimmen und hieraus das Molekulargewicht des Alkohols zu berechnen.

4.) Säurezahl.

25 g des Olefins oder Alkohols werden mit etwa 25 ccm gegen Phenolphthalein neutral gestelltem (benzolvergälltem) Alkohol gelöst und mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge titriert. Werden für a g Probe b ccm 0,1 n Kalilauge verbraucht, so beträgt die Säurezahl:

$$S.Z. = \frac{b}{a} \cdot 0,00561 \text{ mg KOH/1 g.}$$

5.) Versäuerungszahl.

25 g des Olefins oder Alkohols werden mit 50 ccm 0,1 n alkoholischer Kalilauge 1/2 Stunde am Rückflußkühler gekocht und noch heiß mittels 0,1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Gleichzeitig und in gleicher Weise wird ein

(171)

10 g Probe als Unter-
suchungsmenge b cca 2,1 n Lauge
benutzt, so beträgt die Hydroxylzahl:

$$H.Z. = \frac{b}{a} \cdot 28,05 + S.Z. \text{ mg KOH/l g.}$$

6.) Hydroxylzahl

Zur Herstellung des zur Bestimmung erforderlichen Oximierungs-
gemisches:

$$S.Z. = 1.3. - 0.2. \text{ mg KOH/l g.}$$

7.) Hydroxylzahl

Das zur Bestimmung erforderliche Acetylierungsgemisch
wird hergestellt, indem 25 g Acetylchlorid in 100 ccm
Benzol mit einem trockenen Pyridin zur Marke verdünnt
wird. Das Gemisch verflücht sich beim Stehen am Licht und
soll deshalb rechtzeitig frisch bereitet werden.

Der Blindversuch hat sich nach der zu erwerbenden Hydroxyl-
zahl zu richten, und zwar sind anzuwenden:

20 g	bei einer Hydroxylzahl bis 14 mg KOH/l g
10 g	" " " " " 14 - 28 " " "
5 g	" " " " " 28 - 56 " " "
2 g	" " " " " 56 - 140 " " "
1 g	" " " " " 140 - 280 " " "
0,75 g	" " " " " 280 - 370 " " "
0,6 g	" " " " " 370 - 460 " " "

Ein mit aufgeschliffenem Steigrohr versehenes Rundkolbchen
wird mit der Waage und genau 5 ccm des Acetylierungsgemi-
sches beschickt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach
Abkühlung wird das Reaktionsgemisch durchs Kühlrohr mit 1 ccm
Wasser und, falls hierbei Erhitzung eintritt, mit wenig Pyridin
versetzt und erneut 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt.
Nach obermaligen Erkalten werden durchs Kühlrohr 5 ccm neutra-
lisierter (benzolvergällter) Alkohol zugefügt, worauf mit
0,5 n alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert
wird. Gleichzeitig und in gleicher Weise wird ein Blindversuch
durchgeführt. Werden für a g Probe in Hauptversuch b ccm 0,5 n
Lauge zurücktitriert, während der Blindversuch c ccm 0,5 n
Lauge erforderte, so beträgt die Hydroxylzahl:

$$H.Z. = \frac{c - b}{a} \cdot 28,05 + S.Z. \text{ mg KOH/ l g.}$$

8.) Carbonzahl

Zur Herstellung des zur Bestimmung erforderlichen Oximierungs-
gemisches werden 40 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 80 ccm
Wasser gelöst, mit 800 ccm (auch benzolvergälltem) Alkohol
verdünnt, unter Rühren mit 600 ccm 0,5 n alkoholischer Kali-
lauge gemischt, mit 10 ccm Indikatorlösung versetzt und von
ausgefallenen Salz abfiltriert. - Die Indikatorlösung wird her-
gestellt, indem 0,1 g Tetrabromphenolsulfophthalein (Bromphe-
nolblau) mit 3 ccm 0,5 n Natronlauge unter Verreiben gelöst
und mit Wasser auf 25 ccm verdünnt werden. (Als Indikator kann
auch Methylorange verwendet werden.)

10 g Probe (beiden ziemlich niedrigen Carbonzahl-
en der Olefine und Alkohole ist eine so große Einwaage zweck-
mäßig) werden mit 75 ccm des Oximierungsgemisches auf dem Was-
serbad am Rückflußkühler 15 Minuten im schwachen Sieden er-
halten und nach einiger Abkühlung mit 0,5 n Salzsäure titriert.
Gleichzeitig und in gleicher Weise wird ein Blindversuch durch-
geführt. Werden für a g Probe in Hauptversuch b ccm 0,5 n

172

Methoden verbraucht, während der Blindversuch c ccm 0,5 n Methode erfordert, so beträgt die Carbonzahl:

$$C.Z. = \frac{a-b}{c} = 28,05 \text{ mg KOH/l g.}$$

2.) Jodzahl.

Zur Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

a) Lösung: 170 g wasserfreies Natriumdromid werden mit 1 ltr. reinen Methanol gelöst und mit 7,2 ccm elementarem Iron versetzt. Die entstehende Lösung ist wenig schwächer als 0,2 n und fast titrierbeständig.

b) 0,1 n Natriumarseniklösung: 5 g reines Arsantrioxyd werden mit 7 ccm 50%iger Natronlauge und Wasser kochend gelöst, nach Abkühlung mit 1 n Schwefelsäure gegen Lackausfäher eben angefüllt, mit 30 g Natriumbicarbonat versetzt und mit Wasser zum Liter verdünnt. Die Lösung wird mit 0,1 n Jodlösung auf einen Titer von genau 0,1 n eingestellt. (Die Titerstellung kann auch in saurer Lösung mit 0,1 n Bromatbromidlösung gegen Indigokarmin oder Methyloorange erfolgen.)

c) 0,2%ige wässrige Indigocarmin- oder MethyloorangeLösung als Indikator.

Von den Olefinen werden je nach der Höhe der Jodzahl 0,4 - 1 g in einen Erlenmeyerkolben mit 25 ccm eines etwa gleichteiligen Gemisches von Methanol und Tetrachlorkohlenstoff gelöst und aus der Bürette unter Umschütteln mit der methanolischen etwa 0,1 n Bromlösung versetzt, bis Selbstfärbung auftritt, worauf noch etwa die Hälfte der bisher verbrauchten Bromlösung nachgesetzt und der Kolben 10 Minuten verschlossen stehen gelassen wird. Hierauf werden aus der Bürette etwa ebenso viel ccm 0,1 n Natriumarseniklösung eingemessen, als bereits von der etwa 0,2 n Bromlösung eingesetzt wurden, worauf nach Mischung und nach Indikation mit Indigokarmin- oder MethyloorangeLösung mit der methanolischen etwa 0,2 n Bromlösung bis zur Entfärbung titriert wird. - Zur Titerstellung der methanolischen etwa 0,2 n Bromlösung werden gleichzeitig in einem Blindversuch 25 ccm des Methanol-Tetrachlorkohlenstoffgemisches mit 25 ccm der Bromlösung 10 Minuten verschlossen stehen gelassen, mit 50 ccm 0,1 n Natriumarseniklösung gemischt und mit der Bromlösung gegen denselben Indikator auf Entfärbung titriert. - Zu beachten ist hierbei sowohl beim Blind- wie Hauptversuch, daß die Endtitration auf Entfärbung des Indikators wesentlich gegen Ende langsam und tropfenweise erfolgt. - Werden im Hauptversuch für a g Probe insgesamt (einschließlich der Endtitration) b ccm der etwa 0,2 n Bromlösung und c ccm 0,1 n Natriumarseniklösung eingesetzt und entsprechen im Blindversuch a ccm der etwa 0,2 n Bromlösung 50 ccm 0,1 n Natriumarsenik, so beträgt die Jodzahl:

$$J.Z. = \frac{50 \cdot b}{a} - c \quad 1,269 \text{ g J/100 g.}$$

Zur Bestimmung der sehr geringen Jodzahl der Alkohole wird eine größere Einwäge (2 - 5 g) gewählt, im übrigen aber ebenso verfahren.

10.) Phosphorantonyd-Schwefelsäure-Lösliches: PSL in Olefinen.

In das übliche bzw. das von Herseburg entwickelte Butyrometer wird eine dem Skalenumfang desselben und dem PSL-Gehalt entsprechende Menge der Probe eingemessen, vorsichtig mit mindestens der dreifachen Menge Phosphorantonyd-Schwefelsäure (30 g P₂O₅)

in 100 ccm conc. Schwefelsäure gelöst) umgesetzt und unter Mischung in Eiswasser gefällt, worauf zentrifugiert und die unlösliche Schicht abgelesen wird. Der Unterschleim gegen die eingewogene Menge Probe stellt das PZL dar, das in Vakuumrotationsausgedrückt wird. Um auf den Olein Gehalt zu schließen, ist von PGL noch die der 0,2, 20,2 und 4,2. entsprechenden Mengen Alkohol, Carbonatverbindung und Ester abzusetzen, die mit Hilfe aus in den Oleinen enthaltenen Molekulargewichten aus diesen Kennzahlen errechnet wird.

11.) Nichtalkoholanteil in Fettalkoholen.

Der Fettalkohol wird in absolut trockener Ätherlösung mit überschüssiger Chlorsulfonsäure zum sauren Fettalkylschwefelsäureester und freien Chlorwasserstoff umgesetzt, worauf mittels Vakuum Äther und Chlorwasserstoff abgesaugt werden. Aus dem als Rückstand verbleibenden Sulfonierungsprodukt wird nach Absättigen mit Natronlauge und Lösen in 50%igen Alkohol mittels Petroläther der unsulfoniert gebliebene Anteil ausgezogen und als Destillationsrückstand des Petrolätherauszugs gewogen. Da bei der Reaktion die Fettsäure nicht völlig quantitativ in den Schwefelsäureester umgesetzt werden und somit im unsulfoniert gebliebenen Anteil noch Fettalkohole enthalten sind, wird die Hydroxylzahl des Destillationsrückstandes bestimmt und die dieser entsprechenden Menge Fettalkohol an gefundenen Gewicht abgesetzt.

50 g wasserfreier Fettalkohol¹⁾, dessen Hydroxylzahl zu H bestimmt worden sei, werden in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer ausgestattet ist, mit 100 ccm über Natrium getrocknetem Äther gelöst und der Kolben äußerlich mit Eiswasser gekühlt. Ist die Temperatur der Lösung auf 10°C gesunken, so werden unter Rühren durch den Tropftrichter H · 0,12 g Chlorsulfonsäure so langsam (innerhalb 5 - 10 Minuten) Zutropfen gelassen, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 15°C steigt, worauf noch der Tropftrichter mit etwas absolutem Äther nachgespült wird. Nunmehr wird der Rührkolben mit einem Wasserbad von 25°C umgeben und noch 1/2 Stunde weitergerührt, wonach an Stelle des Tropftrichters die Saugleitung einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird und Chlorwasserstoff und Äther abgesaugt werden.

Zur Neutralisation der entstandenen Fettalkylschwefelsäure werden 150 g Eis und H · 0,16 g 35%ige Natronlauge vorgelegt, worauf der Rührkolbeninhalt langsam und unter Rühren zugegeben und mit Äther quantitativ nachgespült wird. Das Reaktionsgemisch wird, falls es gegen Phenolphthalein noch nicht alkalisch reagieren sollte, noch bis dahin mit Natronlauge versetzt, mit dem gleichen Volumen 95%igem Alkohol (benzolvergällt) verdünnt und weiter bis zur Lösung noch mit 50%igen Alkohol versetzt, worauf die Lösung dreimal nacheinander mit je 100 ccm Petroläther (Kp 30-60°C) gründlich ausgeschüttelt wird. Die bereinigten Petrolätherauszüge werden zweimal mit je 100 ccm 50%igen

1) Ist der zu untersuchende Fettalkohol nicht wasserfrei, so werden 60 g desselben mit 200 ccm Petroläther (Kp 30-60°C) verdünnt, mit geglühtem Natriumsulfat über Nacht getrocknet und nach Filtration durch Destillation auf dem Wasservad vom Petroläther befreit, wobei die letzten Petrolätherreste im Vakuum und unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes bei 60°C entfernt werden.

174

Alkohol kann zweifach mit je 100 ccm Wasser gesättigt, mit
 gereinigtem Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration
 und Nachschleifen mit Petroläther aus einem mit Ständestellen
 versehenen Glockenkolben, in den sie nach und nach mittels
 eines Tropftrichters eingeschichtet werden, auf dem Wasserbad
 abdestilliert, worauf aus dem Destillationsrückstand die
 letzten Reste Petroläther mittels Vakuum entfernt werden
 und der Rückstand abgewogen wird.

In diesem Rückstand wird anschließend die Hydroxyl-
 zahl bestimmt.

Wurden a g Fettalkohol von der Hydroxylzahl H ange-
 wendet und b g Rückstand von der Hydroxylzahl Z gefunden,
 so enthält der Fettalkohol:

$$\left(1 - \frac{Z}{H}\right) \cdot \frac{b}{a} \cdot 100 \text{ \% Nichtalkoholanteile.}$$

Handwritten signature and notes:
 V. A. ...
 Rückstand

Bestimmung von Kohlenwasserstoffen
in Fettalkoholen, insbesondere in Lorolen
(PC-Lorol und Kokoslorol)

Die Fettalkohole werden durch Umsetzung mit einem Kalikalkgemisch 1 : 2 zunächst bei 100° als Alkoholate gebunden und diese dann bei 250 - 280° zu fettsauren Salzen oxydiert. Vorhandene Kohlenwasserstoffe werden dabei abdestilliert und in einer Vorlage mit Absorptionsgefäß festgehalten. Nach der Wägung wird das Destillat gegebenenfalls noch untersucht. Eine Aufarbeitung des Rückstandes kann bei Lorol-Untersuchungen unterbleiben, da unter den Versuchsbedingungen nichtflüchtige höhere Kohlenwasserstoffe hierin nicht vorhanden sind.

Apparatur:

Destillationssatz, bestehend aus Retorte, Haube und Vorlage mit angeschnittenem Absorptionsgefäß gemäß Zeichnung. Das Absorptionsgefäß der Vorlage wird mit Paraffinstückchen gefüllt.

Elektrischer Ofen, zur Heizung der Retorte auf 100 und 250 - 280° regulierbar. Ein solcher Ofen kann aus einem 1 Liter Becherglas, das mit Chromnickeldraht umwickelt und gut isoliert wird, behelfsmäßig hergestellt werden.

Reagenzien:

Paraffin zur Beschickung des Absorptionsgefäßes der Vorlage.

Kalikalkgemisch 1 : 2, das wie folgt hergestellt wird:

Das käufliche KOH in Stangen-, Flätzchen- oder Pulverform, das als trocken bezeichnet wird, enthält ca. 20 % Wasser und muß erst entwässert werden. Es wird im Eisen-, Nickel- oder Silbertiegel über freier Flamme erhitzt. Bald nach dem Schmelzen beginnt das Wasser unter heftigem Aufwallen zu entweichen. Ist alles Wasser verjagt, so beruhigt sich die Schmelze und wird klar. Man läßt sie unter Ausschluß von Feuchtigkeit erkalten, löst sie dann durch kräftiges Umstürzen aus dem Tiegel, zer-

schlägt sie im Mörser fein pulverisiert mit einem Schillingenöl
lo. Das so gewonnene wasserfreie Kaliumhydroxyd wird mit zwei
Gewichtsteilen gepulverten Calciumoxyds gemischt. Um ein Wieder-
feuchtwerden zu verhindern, muß rasch gearbeitet und dann das
Pulver in Vorratsflaschen zu 100 g luftbewahrt werden, welche mit
Paraffin oder Siegellack zu dichten sind (Schutzbrille).

Vorführung:

Man gibt von 100 ccm in einer Messur abgemessenes Kaliumkalkpulver
30 ccm in eine Reibschale (Schutzbrille). Dann wägt man 10 - 12 g
des zu untersuchenden Fettalkohols aus einem Mägglas in die Reib-
schale ein, gibt noch 50 ccm Kaliumkalkpulver hinzu und verrührt
die Masse zunächst mit einem Spatel. Das Gemisch wird sofort hart
und kann nun mit einem Pistill verrieben werden. Dies hat sehr
sorgfältig zu geschehen, und man überzeuge sich, daß sich keine
Klumpen gebildet haben. Das Gemenge Kaliumkalk-Fettalkohol muß aus-
sehen wie feiner Sand. Das Pulver wird durch einen weiten Trich-
ter in den Apparat gemäß beiliegender Zeichnung gefüllt. Die aus-
der 100 ccm Messur noch übrigen 20 ccm Kaliumkalk benutzt man zum
Ausreiben der Reibschale und füllt sie sorgfältig auf das Kalium-
Lorolgemisch.

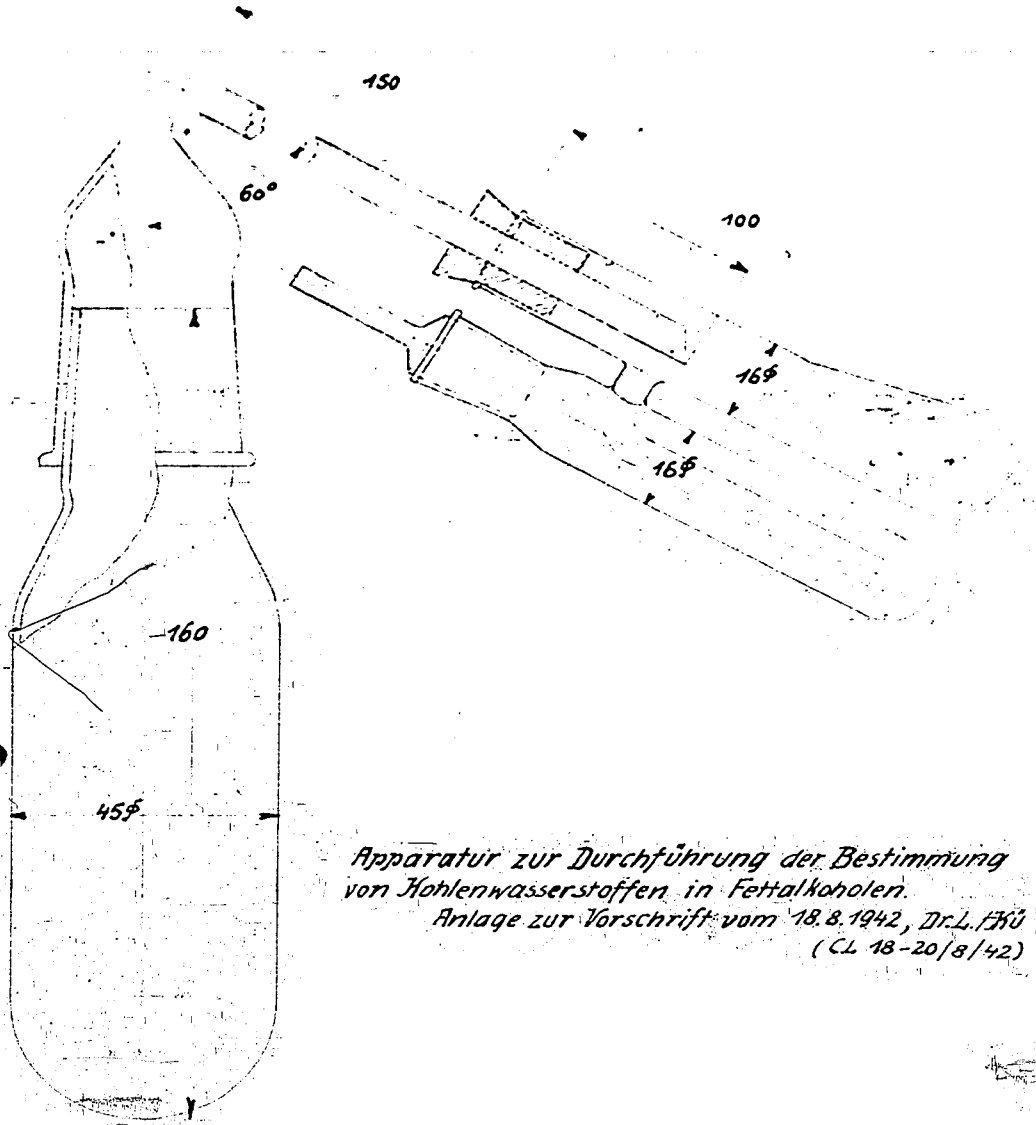
Die gewogene Vorlage wird mittels Hornstopfen mit der Haut ver-
bunden und diese auf die Retorte aufgesetzt. Die so verschlossene
Retorte wird in dem elektrischen Ofen 4 Stunden bei 100° gehalten.
Der obere Teil der Retorte muß dabei aus dem Ofen herausragen. Er
wirkt als Kühler, in dem sich leichter flüchtige Alkohole konden-
sieren und zurückfließen. Um eine Überhitzung zu vermeiden, ist
es zweckmäßig, den Ofen schon vor dem Einbringen der Retorte auf
100° zu regeln.

Nach der 4-stündigen Vorwärmzeit wird die Temperatur auf mindestens
250 bis höchstens 280° gesteigert. Hierbei muß eine Überhitzung un-
bedingt vermieden werden. Zweckmäßigerweise wird deshalb die Hei-
zung stufenweise geschaltet, wobei die Stufen um so kleiner ge-
nommen werden, je mehr man sich der Temperaturgrenze nähert. Die
Hauptreaktionszeit dauert 8 Stunden. Der Destillationsatz wird
danach aus dem Ofen genommen und so in eine Klammer gespannt, daß

das im Ablaufrohr befindliche Reagens destilliert noch in die Vorlage tropft. Nachdem die Vorlage mit den erhaltenen Kohlenwasserstoffen gewogen ist, empfiehlt sich bei einem größeren Gehalt an KW die Bestimmung der Hydroxylzahl zum Beweis, daß in der Vorwärmzeit die Alkoholatbildung ordnungsgemäß verlaufen ist und keine Fettalkohole mit übergegangen sind. Auch empfiehlt sich die Bestimmung der Carbonylzahl als Beweis, daß in der Hauptreaktionszeit keine Ketonisierung eingetreten ist.

Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe neben primären Alkoholen nach der Kalikalkmethode ist zu den angegebenen Bedingungen selbstverständlich nur dann möglich, wenn der Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe unter 280° liegt. Liegt er darüber, so muß entweder im Vakuum gearbeitet, oder es muß das Reaktionsgemisch nach beendeter Reaktion mit Äther extrahiert und der Kohlenwasserstoffgehalt weiter nach den üblichen Methoden der Fettbestimmung ermittelt werden.

78



Apparatur zur Durchführung der Bestimmung
von Kohlenwasserstoffen in Fettalkoholen.
Anlage zur Vorschrift vom 18. 8. 1942, Dr. L. 1730
(CL 18-20/8/42)





179

BÖHME FETTCHEMIE G.M.B.H., CHEMNITZ, NEEFESTRASSE 119-127

I.G. Farbenindustrie, Ludwigshafen
s.Hd. von Herrn Dr. Wurzschmitt

DRABTWORT
FETTCHEMIE

CODE
ABC, 6IN ED.
RUD. MOSSE, SUPPL.

FEHRT
OÄT. 22041
IERN. 25345

POSTLEICH
LEIPZIG 10055

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten

RUHRCHEMIE
20 JUL 42 V. 03418
Beantwortung

RE ZEICHEN
Abtlg. FL

IHRE NACHRICHT VOM

UNSERE ZEICHEN
(Bitte stets mit angeben)
Chem. Lab.
Dr. Bf/Kü

CHEMNITZ
POSTFACH 854
18.7.1942

Analytik der Produkte des Oxovertrages
Austausch des Ergebnisses der Untersuchung der von der Ruhrchemie
gelieferten Austauschmuster gemäß Niederschrift über die Sitzung
vom 15.9.41 in Ludwigshafen

Sie erhalten anbei die von uns ermittelten Analysendaten der Mu-
ster

Primäröl C₁₁ - C₁₂
Primäröl C₁₇
Alkohol C₁₂ - C₁₃
und Alkohol C₁₈

der Ruhrchemie.

SA 20 747

Heil Hitler!

Böhme Fettchemie G.m.b.H.

Anlage
1 Zusammenstellung

Handwritten signature: H. Meyer

Primärölefine und Oxalkohole der Ruhrchemie

Bezeichnung	S.Z.	V.Z.	OH.Z.	CO ₂ Z.	J.Z.	Rh.Z.	MG (Beckmann)	Dichte
Primäröl C ₁₁ -C ₁₂ v. 30.10.41	0 0	1,7 1,8	23 24,5	3 3	75 76	76 77	147 150	0,7529
Alkohol C ₁₂ -C ₁₃ v. 28.11.41	0 0	1,9 2	282 284	6,5 6,8	0,6 0,8		161 164	0,8336
Primäröl C ₁₇ v. 11.12.41	0 0	3 2,5 8,6	0 1,8 1,5	0 0	22,5 23 23	23 23	227 230	0,7827
Alkohol C ₁₈ v. 1.6.42	0 0	3,8 3,8	188 189	4 5	0,5 0,6		(Rest) 207 210	bei 20°: 0,855 bei 60°: 0,8095

Alkohol C₁₂-C₁₃

1,19 %

Alkohol C₁₈

1,79 %

Kohlenwasserstoffe
KalikalkmethodeVerbrennung { C
H

78,2 %

13,6 %

HENKEL & CIE.

G.M.B.H.

FABRIK CHEMISCHER PRODUKTE

RUHRCHEMIE

22 JUL 42 V 03659

Beantwortung

DUSSELDORF

22

TELEGRAPHENANSCHRIFF HENKEL DUSSELDORF
A. B. C. CODE 3111 AND 6111 EDITION
RUDOLF BRITZE CODE
FERNSCHREIBANSCHLUSS H. 35 RUF N. 12
BRUNNEN STRASSE
DUSSELDORF REISPOLZ ANSCHLUSSLEITUNG
POSTKARTENSENDUNGEN
DUSSELDORF HOLTHAUSEN
UNTERE GACHENRATHEI 72, UHR N. 17 UNW

FERNRECHEN DUSSELDORF
SAMMEL-NR. 70221

RECHENUNGSBÜRO KONIG
DUSSELDORF BEIRATH STRASSE

POSTSCHEKOPFEN
DUSSELDORF BEIRATH STRASSE

An Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holtzen,
z.Hd. von Herrn Dr. Roelen,
I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen/Rh.,
z.Hd. von Herrn Dr. Wurzschmitt,
I.G. Farbenindustrie A.G., Oppau,
z.Hd. von Herrn Dr. Wietzel,
Ammoniakwerk Merseburg, Leuna,
z.Hd. von Herrn Dr. Herold,
Böhme-Fettochemie G.m.b.H., Chemnitz,
z.Hd. von Herrn Dr. Burgdorf.

Abteilung 51

ALLE ANTWORTSCHAFTEN AN DEN ANGEHÖRIGEN

DUSSELDORF, den 18. Juli, 1942

POSTSCHLUSSFACH 340

IHRE ZEICHEN

IHRE NACHRICHT VOM

UNGERE ZEICHEN Dr. Wo/dk.

Betr. Oxo-Analysen.

Unsere Erfahrungen bei der Bestimmung des Schwefelsäure-Phosphorsäure-Löslichen nach der Kattwinkel-Butyrometer-Methode haben wir mit Schreiben vom 29.12.1941 bereits mitgeteilt.

Bei der Untersuchung der Probesendungen der Ruhrchemie wurden folgende Analysenwerte ermittelt, die wir Ihnen dem Vorschlag der I.G. Farbenindustrie vom 11.7. entsprechend mitteilen. Zur Festlegung eines Besprechungstermines erwarten wir den Vorschlag der Ruhrchemie.

Der umsetzbare Olefinanteil im Primäröl $C_{11} - C_{12}$ errechnet sich aus der Differenz vom SPL vor der Hydrierung und nach der Hydrierung zu 47.35 Vol.%, aus Jodzahl und Mol.Gew. zu 47.8 Gew.% und aus JZ und Siedeverhalten zu 49.0 Gew.%. Wegen des nahezu gleichen spez. Gewichtes von Olefin und Paraffin kann hierbei Volumen-prozent mit Gewichts-Prozent gleichgesetzt werden. Abweichung vom Mittelwert ± 1.7 %.

Im Primäröl C_{17} wurde der Olefinanteil aus der Differenz vom SPL vor und nach der Hydrierung zu 21.6 Vol.% gefunden, aus JZ und Mol.-Gew. zu 22.4 Gew.% und aus JZ und Siedeverhalten zu 22.7 Gew.%. Abweichung vom Mittelwert ± 2.6 %.

Der Alkoholgehalt im Alkohol $C_{12} - C_{13}$ wurde nach der SPL-Methode zu 100 % ermittelt, er errechnet sich aus der OH.Z. zu 99.4 %

1	

202

Seite 2 - 18. Juli 1942. -

der Theorie für Alkohol $C_{12.5}$, bei Zugrundelegung des gefundenen Molekulargewichtes zu 99.0 %.

In der C_{18} -Alkoholfraktion ließ sich der Alkoholgehalt nach der Butyrometermethode nicht bestimmen. Nach der OH-Zahl sind 90.5 % Alkohol in der Fraktion enthalten, falls die alkoholischen Anteile nur aus C_{18} bestehen.

Heil Hitler!

Henkel & C^o, g.m.b.H.

mmh opa *Blaser*

1 Anlage.

Henkel & C^o, a.m.b.H.

Bezeichnung:	Siedep. (°Engl°r)	Mol.Gewicht Beckmann Benzol-Eisessig	O	H	JZ Kaufmann	RH Z	OHZ	SZ	VZ	COZ	n _D ²⁰	n _D ²⁰ D ₄	SPL
1. Primäröl C ₁₁ -C ₁₂ Sdg. v. 30. 10.1941 dasselbe hydriert	188-215 185-215	156.4 161.1	84.36 83.42	14.80 14.61	77.7 0.55	76.5	21.0 30.2	0.5 0.0	0.7 0.0	4.9 0.0	1.4242 1.4189	0.7528 0.7448	54.65 7.3
2. Alkohol C ₁₂ -C ₁₃ Sdg. v. 20.11.41	250-275	192.7	77.44	13.68	0.0		288.2	0.0	0.0	7.4	1.4432	0.8355	100.0
3. Primäröl C ₁₇ Sdg. v. 4.12.41 dasselbe hydriert	292-298 290-297	235.0 242.1	84.15 82.91	14.00 14.10	24.1 0.0	23.0	0.0 6.8	0.0 0.0	3.0 0.4	6.4 0.0	1.4394 1.4376	0.7819 0.7792	25.4 3.8
4. Alkohol C ₁₈ Sdg. v. 30.5.42	300-325 210-225/16 mm	255.5	77.60+ 78.20+	13.45 13.60	2.0		188.3	0.0	2.09	8.4	1.4459 (50°)	0.820 (50°)	nicht bestimm- bar

+ Werte zu niedrig!

204

Für die Herren Auftragsgeber

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

GRANDFABRIK
Anilin- und Farbstoffwerke

WERKSTÄTTE
Chemische Werke
Kaiserlautern

LABORATORIUM
Laboratorium für chemische Analysen

GESCHAFTSSTELLE
11. 11. 1942
Ludwigshafen

RECHTEN
Patentamt - Straßburg
Patentnummer Nr. 698
Anl. L. 100/1000 v. 1910

Boehne, Fettchemie, Chemnitz
s.Hd. von Herrn Dir. Dr. N. Bertsch

Ruhrchemie, Oberhausen-Kelten
s.Hd. von Herrn Dir. Prof. Dr. F. Martia

Henkel u. Cie., Düsseldorf
s.Hd. von Herrn Dr. Blaser

LUDWIGSHAFEN A. RHEIN

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen (für Antwort)

den 18.7.42 (Ka.)

(Dr. Kurzschnitt) -

Betreff: **Analytik der Produkte des Ozovertrages.
Austausch des Ergebnisses der Untersuchung der von der Ruhrchemie
gelieferten Austauschmuster gemäß Niederschrift über die Sitzung
vom 15.9.41 in Ludwigshafen.**

Gemäß unserem Schreiben vom 11.7.42 überreichen wir Ihnen heute das Ergebnis unserer Untersuchung an den von der Ruhrchemie zum Versand gebrachten Austauschmustern.

Im einzelnen bemerken wir zu den Untersuchungsmethoden noch folgendes:

I. Olefine.

1.) Olefinbestimmung mit Hilfe von Halogen-Addition.

Zur Bestimmung der Olefindoppelbindung in den Olefinen C_{11/12} und C₁₇ erweisen sich die Jodzahlbestimmungsmethoden nach Kaufmann in ihren verschiedenen Ausführungsformen, sowie diejenigen nach Hanus und Winkler und auch die Anlagerungsmethoden von Rhodan und Jodrhodan als brauchbar und in ihren Ergebnissen übereinstimmend. Zu empfehlen ist daher der Einfachheit halber die bromometrische Jodzahlbestimmungsmethode nach Kaufmann, die indessen während des Krieges unter arsenometrischer Rückmessung des Bromüberschusses ausgeführt wird.

2.) Olefinbestimmung durch Hydrierung.

Bei diesen Methoden war die Übereinstimmung namentlich beim C₁₇-er Olefin zwischen den einzelnen I. G.-Bearbeitern eine nicht so gute wie bei den Methoden von 1.) gewesen. Es erscheint deshalb richtig, eine Hydriermethode nicht zu vereinbaren, da diese Methode bei unbekanntem Substanzgemischen immerhin eine Reihe von Fehlerquellen aufweist. (Beeinflussung durch z. B. einen Gehalt an Substanzen mit hohem Dampfdruck, an Katalysatorgiften, an Aromaten usw.)

3.) Phosphor-Schwefelsäure-Lösungs (PSK)-Methoden nach Kettwinkel.

Während die unter 1.) genannten Methoden auch bei Anwesenheit von Alkoholen und Estern von diesen Verunreinigungen unabhängige Werte für die Olefine ergeben, erfassen die Absorptionsmethoden auch die Ester und Alkohole. Trotzdem glauben wir mit einer Einbe-



ziehung auch einer solchen Methode zur Charakterisierung dieser Produkte der Olefine vorerst einverstanden sein zu können. Wir schlagen dafür statt des Gerber'schen Butyrometers den von Kereburg entwickelten Apparat für die Schnellbestimmung vor. Falls ein solcher Apparat nicht zur Verfügung steht, kann die Bestimmung auch in jeder Schmelzbürette durchgeführt werden, sofern dabei für eine genügend rasche Abführung der Reaktionswärme Sorge getragen wird. Das Verhältnis zwischen Olefin-Gemisch und PS-Gäure sollte dabei 1 : mindestens 3 sein. In den Fällen, in denen die nach 3.) erhaltenen Werte einen höheren Gehalt an Olefinen als nach 1.) zu erwarten ist, ergeben, ist die Untersuchung durch Ausführung einer Hydroxyl-, Carbonyl- und Verseifungszahl zu ergänzen.

4.) Die Bestimmung der Hydroxyl-, Carbonyl- und Verseifungszahl nach den bekannten Methoden bietet keine Schwierigkeiten.

5.) Die Analyse der Olefingemische ist zu ergänzen durch Bestimmung des Molekulargewichts aus der Siedepunktniedrigung in Benzol oder Dioxan. Sie kann ferner durch eine Sauerstoffbestimmung zur Kontrolle der Bestimmung der sauerstoffhaltigen Verbindungen ergänzt werden. Falls erforderlich, lassen sich auch noch Dichte, Refraktion und Erstarrungspunkt bestimmen.

6.) Bestimmung des Verzweigungsgrades.

Es war hierzu nötig, die von Lotte modifizierte Schaeffschmidt'sche Methode abzuändern, um einige noch vorhandene Fehler auszuschalten. Mit dieser von Oppau entwickelten Methode ist es möglich in reinen Paraffin-Gemischen mit einer Fehlergrenze von + 5 Einheiten die Bestimmung durchzuführen. Olefine lassen sich nach dieser Methode nicht direkt untersuchen. Sie müssen vorher durch Hydrierung in die entsprechenden Paraffine übergeführt werden. Man kann bei Paraffin-Olefin-Gemischen also so verfahren, dass man zunächst das Gemisch in einem Versuch hydriert und dann den Verzweigungsgrad des gesamten Gemisches und andererseits in einem zweiten Versuch nach Durchführung des Kettensinkel in den dabei verbleibenden Paraffinen ebenfalls den Verzweigungsgrad bestimmt. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass in dem Paraffin-Olefin-Gemisch keine Kohlenwasserstoffe unter C_{10} vorhanden sind, da auch diese beim Kettensinken wenigstens zum Teil mitgelöst werden und dass bei der Hydrierung die Konstitution keine Veränderung erfährt.

II. Alkohole.

1.) Hydroxylzahlbestimmung.

Die Bestimmung nach der bei uns allgemein üblichen Methode, die wir bereits ausgetestet haben, bietet keine Schwierigkeiten. Falls kein reines Pyridin zur Verfügung steht, kann man auch α -Pikolin-Gemische oder andere Pyridin-Fractionen verwenden.

2.) Carbonylzahlbestimmung.

Die allgemein übliche Oxidationsmethode mit Hydroxylamin-chlorhydrat versagt hier. Dagegen ist die Methode nach Stillmann und Reed durch Oxidation in der Hitze mit freiem Hydroxylamin brauchbar. (Siehe Anlage 1).

1.) Kohlenzahl, Verseifungszahl und Esterzahl sind nach bekannten Methoden ohne weiteres zu bestimmen.

4.) Vorkohl.

Hier bei den Olefinen wird auch hier die Bestimmung nach Kaufmann mit arsenometrischer Rücktitration vorgeschlagen.

5.) Bestimmung des Neutralisier (Nicht-Alkohol-Bestandteile).

Bei der Untersuchung der ausgetauschten Proben hat sich die in der Anlage vorgesehene Methode, die eine Kombination der von Ludwigshafen und Henkel ausgetauschten Vorschläge darstellt, gut bewährt. Wir schlagen deshalb vor, diese Methode vorerst zu vereinbaren und weitere Erfahrungen damit zu sammeln.

6.) Bestimmung des Verzweigungsgrades.

Auf Alkohole lässt sich die Methode direkt ebenfalls nicht anwenden. Es wäre hierzu erst eine Überführung der Alkohole in Paraffine erforderlich, wobei natürlich von Fall zu Fall zu prüfen wäre, ob hierbei nicht gleichzeitig eine Konstitutionsänderung eintritt. Es besteht daher zunächst die Möglichkeit diese Bestimmungen in bezug auf ihre Konstitution noch dadurch zu bewerten, dass man sie nach einer evtl. noch zu vereinbarenden Standardmethode in capillaraktive Stoffe überführt und diese dann ihrem Wirkungswert und ihrem Verhalten bei der weiteren praktischen Aufarbeitung nach beurteilt.

Anlagen

W. d. Wangelnith

208

Anlage 2.

Bestimmung des Nichtalkoholanteils in Fettalkoholen.

Grundzüge der Methode:

Der Fettalkohol wird in absolut trockener Lösung mit überschüssiger Chlorsulfonsäure zum sauren Fettalkylschwefelsäureester und freiem Chlorsauerstoff umgesetzt, darauf mittels Vakuum Äther und Chlorsauerstoff abgesaugt werden. Aus dem als Rückstand verbleibenden Sulfonierungsprodukt wird nach Abkühlen mit Nitronlauge und Lösen in 50%igen Alkohol mittels Petroläther der unsulfoniert gebliebene Anteil ausgezogen und als Destillationsrückstand des Petrolätherauszugs gezogen. Da bei der Reaktion die Fettalkohole nicht völlig quantitativ in den Schwefelsäureester umgesetzt und somit im unsulfoniert gebliebenen Anteil noch Fettalkohole enthalten sind, wird die Hydromylzahl des Destillationsrückstandes bestimmt und die dieser entsprechenden Menge Fettalkohol abgefunden Gesicht abgesetzt.

Ausführung der Analyse:

50 g eines reinen Fettalkohol¹⁾, dessen Hydromylzahl zu H bestimmt worden sei, werden in einem Dreikolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer ausgestattet ist, mit 100 ccm über Natrium getrocknetem Äther gelöst und der Kolben oberflächlich mit Eiswasser gekühlt. Ist die Temperatur der Lösung auf 10° gesunken, so werden unter Rühren durch den Tropftrichter H = 0,12 g Chlorsulfonsäure so langsam (innerhalb 5-10 Minuten) getropfen gelassen, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 15° steigt, darauf noch der Tropftrichter mit etwas absolutem Äther nachgespült wird. Nunmehr wird der Dreikolben mit einem Wasserbad von 25° umgeben und noch 1/2 Stunde weitergerührt, wonach an Stelle des Tropftrichters die Abgleitung einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird und Chlorsauerstoff und Äther abgesaugt werden.

Zur Neutralisation der entstandenen Fettalkylschwefelsäure werden 150 g Eis und H = 0,16 g 30%ige Nitronlauge vorgelegt, worauf der Dreikolbentinhalt langsam und unter Rühren zugegeben und mit Äther quantitativ nachgespült wird. Das Reaktionsge-



nach wird, falls es gegen Phenolphthalein noch nicht alkalisch reagieren sollte, nach bis dahin mit Petroläther versetzt, mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohol (bez. absolut) verdünnt und weiter bis zur Lösung nach mit 50%igen Alkohol versetzt, vorauf ist die Lösung dreimal nacheinander mit je 100 ccm Petroläther (Kp. 30-60°) in wässriger Suspension wird. Die verdünnten Petrolätherlösungen werden dreimal mit je 100 ccm 50%igen Alkohol dann dreimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, mit gelbem K. triungulifera getrocknet und nach Reaktionen und Nachlösungen mit Petroläther als einen mit Wasser leeren gegengewogenen Nadelkolben, in dem die Masse über ein kleines Tropftrichter eingegossen werden, auf dem Wasserbad abdestilliert, vorauf um dem, so still bis nicht sind die letzten Reste Petroläther mittel Vakuum entfernt werden und der Rückstand abgelesen wird.

In diesem Rückstand sind mögliches sind die N. triungulifera bestimmt:

Wird ein g. Rückstand von der N. triungulifera angebracht, so wird die Menge von der N. triungulifera bestimmt, so ist die Menge Alkohol:

$$\left(1 - \frac{A}{H}\right) \cdot \frac{B}{C} \cdot 100 \% \text{ Rückstand Alkohol ist.}$$

1) Ist der zu untersuchende Rückstand nicht abgelesen, so werden den 50 g. Rückstand mit 200 ccm Petroläther (Kp. 30-60°) verdünnt, mit gelbem K. triungulifera über Nacht getrocknet und nach Filtration durch D. still liegen auf dem Wasserbad von Petroläther befreit, wobei die letzten Petrolätherreste im Vakuum und unter Durchleiten eines trockenen Luftstroms bei 60° entfernt werden.

210

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,

Untersuchung der von der Ruhrchemie gelieferten
Austauschmuster von Produkten der Oxo-Reaktion
gemäß Niederschrift über die Sitzung über die
Analytik der Oxo-Reaktion in Ludwigshafen am 15.9.1941.

C 11/12 Primäröl

	Ludwigshafen	Oppau	Merschburg
Erstarrungspunkt	-45°		
Molgew. (Gefr. Ern.)	155	158	158
S. Z.	0,4	0,2	1,1
V. Z.	1,0	2,5	4,2
OH.Z.	28	21	25
CO.Z.	4	0	2
J.Z. nach Kaufmann,			
Ausführungsform Lu	77	78	78
H5	77	78	78
Me	80		77
Winkler		86	79
Klein	70	77	X)
Hanus		78	78
Mae Elhiney	112	73	74
Rh.J.Z. bzw. J.Rh.Z.	76	79	50/45 72
H.J.Z. (PtO ₂)	78	79	80
% PGL (Kattwinkel)	54	51	55
% Geradkettigkeit		61/62	

He 80,78,76 5 in Passform

X streuende Werte.

211

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Untersuchung der von der Birkohemia gelieferten
Austauschmuster von Produkten der Oxo-reaktion
gemäß Niederschrift über die Sitzung über die
Analytik der Oxo-Reaktion in Ludwigshafen am 15.9.1941

C_{12/13}-Alkohol

	Ludwigshafen	Oppau	Mersburg
Erstarrungspunkt getr. + 2,8°			5,0°
Mol. Gew. (Gefr.Ern.)	192	201	187/243
S.Z.	0,1	0,1	0,2
V.Z.	0,9	1,0	1,2
OH.Z.	280	276	283
CO.Z	9	11	3
J.Z.	1,2	0,7	0,4
Nichtalkoholanteil	2,3 ¹⁾	1,9	2,0

1) ohne Berücksichtigung von dessen OH.Z. unmittelbar gefunden.

212

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Untersuchung der von der Ruhrchemie gelieferten Austauschmuster von Produkten der Oxoreaktion gemäß Niederschrift über die Sitzung über die Analytik der Oxo-Reaktion in Ludwigshafen am 15.9.1941.

C₁₇-Olofin

	Ludwigshafen	Oppau	Marsburg
Erstarrungspunkt	+ 15,2°		
Molekulargewicht (Gefr.ERN.)	233	218	232
S.Z.	0,4	0,4	0,5
V.Z.	2,2	2,1	4,2
OH.Z.	8	1	6
CO.Z.	4	10	3
J.Z.n.Kaufmann, Ausführungsform			
Lu	20	24 ¹⁾	23
Hö	19	23	25
Mc	19		23
Klein	16	23	25
Mac Ilhincy	33	23	24
Winkler		29	25
Hanus		24	24
Rh.Z. bzw. J.Rh.Z.	19	24	23
H.H.Z. (PtO ₂)	28	20	22
% PSL. (Kattwinkel)	31	28	30
% Geradkettigkeit		65	

I. Kaufmann, original.

He! 66,48% n Par.

213

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Untersuchung der von der Ruhrchemie gelieferten
Austauschmuster von Produkten der Oxo-reaktion
gemäß Niederschrift über die Sitzung über die
Analytik der Oxo-Reaktion in Ludwigshafen am 15.9.1941.

C₁₈-Alkohol

	Ludwigshafen	Oppau	Merschburg
Erstarrungspunkt	+ 39,4°		+ 39,8
Mol. Gew. (Gefr.Err.)	233	269	
S.Z.	0,1	0,1	0,4
V.Z.	3,5	1,8	1,1
OH.Z	193	183	194
CO.Z.	19	9	7
J.Z.	1,3	1,0	0,6
Nichtalkoholanteil	3,8	4,4	4,4

214

Analytische Daten der nach Beschluss vom 15.9.1941
verwandten vier Oxo-Proben.

	Kohlenwasserstoffe		Alkohole	
	C ₁₁₊₁₂	C ₁₇	C ₁₂₊₁₃	C ₁₈
D ₂₀	0,754	0,785	-0,836	0,839
n _D ₄₀	1,4158	1,4312	1,4354	1,4448
OH.Z	24	2,5	290	189
%Alkohole	-	-	99	93
N.Z	0	1,0	0	1,0
V.Z	1	2,0	3,0	1,5
CO.Z	1	1,5	1,0	0,3
Engler-Destillation	Beg. 186° 190° 5% 195° 34% 200° 67%	210° 94% 220° 96% 225° 98%	Beg. 285° 290° 2% 295° 5% 300° 44%	305° 95%
Dest.-Bedingungen bei d. Herstellung		-	132°/71 bis 168°/50	160°/6 bis 172°/2
SPL.: vor Hydr.	50%	28%	100%	-
nach "	1,5%	1%	-	-
Diff.	48,5%	27%	-	-
Jod-Zahlen:	Cortese	J. Rhod.	Cortese	J. Rhod.
vor Hydr.	94	65	33	-
nach "	3	1,5	4,5	-
Diff.	91	63,5	28,5	-
Gew.% Olefine	57,5	40,2	27,2	-

Reu

H. Fesse

Seifenfabrik • **Weener/Ems**

215

11.11

Firma
Kalkchemie Aktiengesellschaft

Werkstätten - Kollten

LABORCHEMIE
13. Mai 1942
Seifenwertlabor

8 1124

Weener
12. Mai 1942

Untersuchung einiger kolloidchemischer Eigenschaften von vier Sulfonaten.

Die von Ihnen eingesandten Proben wurden inzwischen in dem von mir entwickelten Apparat zur Beurteilung des Gebrauchswerts von Waschmitteln untersucht. Die Prüfung beschränkte sich auf je eine Messung bei 20 und 80° einer Lösung mit 0,5 % aktivem Sulfonat in destilliertem Wasser. Eine genaue Prüfung würde eigentlich die Untersuchung von je 8 Lösungen verschiedener Konzentration zwischen 0,01 - 5 % aktiver Substanz erfordern. Für eine Vorprüfung genügt jedoch die Bestimmung der unten bezeichneten Werte bei der Konzentration, die in diesem Konzentrationsgebiet erfahrungsgemäss ein Vergleich verschiedener Waschmittel am sichersten ist.

Es wurden bestimmt:

1. Schaumzahl (Sch.Z.)
2. Halbwertszeit des Schaumzerfalls (H.w.z.)
3. Vergleichswerte für Oberflächenspannung (O.Sp.)
4. pH - Werte (Antimon - Elektrode)

Die Ergebnisse finden Sie in der Anlage.

Von den vier Sulfonaten ist nach meinem Urteil die Probe Nr. 3 weitaus am besten. Bei 80° lassen sich die Proben in Richtung abnehmender Güte in folgende Reihe einordnen:

3; 2; 4; 1.

Bei 20° ist besonders die Halbwertszeit H.w.z. von Probe 3 überragend. Die Berücksichtigung aller vier gemessenen Werte lässt jedoch nicht eine so klare Reihenfolge erkennen wie bei 80°.

Bei der Beurteilung der angegebenen Zahlenwerte in der Anlage bedeutet die Schaumzahl nach den bisherigen Erfahrungen vor allem ein Maß für die Ausgiebigkeit einer Waschmittellösung. Die

b./wenden 1

(216)

Halbwertszeit des Schaumerfalls, d.h. die Zeit, in welcher ein Schaum bestimmter Herstellungsort auf die Hälfte seines Anfangsvolumens zusammenfällt, ist nach den bisherigen Erfahrungen ein Maß für die Bildung des Schaumes, also für leichtes oder schweres Anschäumen. Gute Waschmittel aus natürlichen Fetten (Seife) haben H.w.z. bis zu 60 Minuten.

Der Vergleichswert für die Oberflächenspannung steht in Zusammenhang mit der Netzwirkung. Bei guten Waschmitteln erhält man Zahlen um 30 bei schlechteren um 30 und 40.

Zu den gemessenen pH - Werten ist zu sagen, dass Probe 2 als Waschmittel zu sauer erscheint, Probe 1 als Sulfonat dagegen reichlich alkalisch.

Ein Vergleich der untersuchten vier Sulfonate mit anderen Waschmitteln zeigte, dass die Probe Nr. 3 als gutes synthetisches Waschmittel bezeichnet werden kann. Auch die Proben 4 und 11 halten durchaus den Vergleich mit anderen synthetischen Waschmitteln, welche zum Teil im Großeinsatz stehen, aus. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass diese Beurteilung sich ausschliesslich auf die gemessenen vier kolloidchemischen Eigenschaften bezieht, da über den eigentlichen Waschwert selbstverständlich nur Waschversuche Auskunft geben können. Die Untersuchung der vier kolloidchemischen Eigenschaften ist jedoch für eine Vorwahl bei Waschversuchen gut geeignet.

Wie bereits zu Anfang erwähnt, erfordert eine gründliche Untersuchung eines Waschmittels mindestens 8 Bestimmungen bei jeder Temperatur. Leider ist es mir augenblicklich nicht möglich, wegen vordringlicher anderer Aufgaben eine derartige umfangreiche Untersuchung kurzfristig vorzunehmen. Auch wäre dies für Sie mit erheblichen Kosten verbunden, da für je 8 Bestimmungen einschliesslich rechnerischer und zeichnerischer Auswertung etwa RM 60.- bis RM 100.- eingesetzt werden müssten.

Ich hoffe jedoch, Ihnen mit diesen Angaben gedient zu haben und sehe Ihrer Stellungnahme zu den angegebenen Zahlenwerten gern entgegen.

Meine Kostenrechnung finden Sie anliegend.

Heil Hitler

T. H. Heine

Anlagen

Bek. an Handw. gegeben
19/11/24

217

		20°			
Sulfonat	Nr.	1	2	3	4
Sch.Z. (ccm)		6.9	5,0	4,8	5,2
H.w.z. (Min.)		1.1	5,3	12,5	1,6
O.Sp. (mm)		37	38	32	30
pH		10.6	5.6	6.8	8.6
pOH	x 4		8.5	7.3	5.5

		80°			
Sulfonat	Nr.	1	2	3	4
Sch.Z. (ccm)		9,5	11,5	12,7	9,4
H.w.z. (Min.)		0,9	4	15	2,5
O.Sp. (mm)		35	24	22	32
pH		8,3	4,2	5,2	7,3
pOH		4,2	8,3	7,3	5,1

Konzentration: 0,5 % aktives Sulfonat; Lösungsmittel: destilliertes Wasser.

20%
 C₁₅, 16, 17
 39.

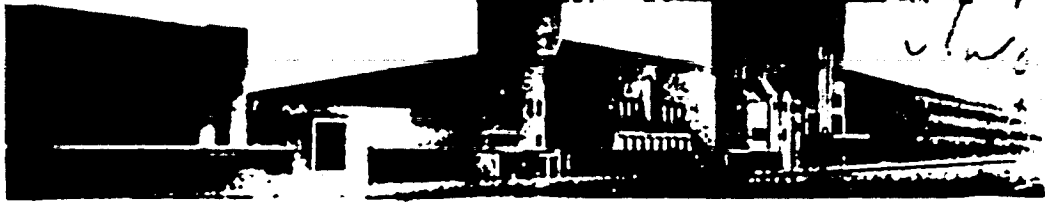
20%
 C₁₂, 14, 16
 Fleubel

45%
 C₁₁-18
 Alkol - Sulfonat

C₂-Kohlenwasserstoffe im Säueren Verfahren

1. Art des Kohlenwasserstoff	2. Art der Ausgangsgang	3. Menge der Vorzuzugigen	4. Menge der Olefine	5. Verteilung der Olefine	6. Ausg der Methole	Verteilung des Methole	7. Bemerk.
Niederdruck-Synthes Porsicht Co - Kond. R. B.	gering; fast gleich- schweres Parale aber gr. Fraktion (6,5%) nach 100°C = 70%	gering 80° Ausbeute nach 15% erreicht	gering ca. 10%	- 25% : 19% - 50% : 19% - 75% : 7% - 100% : 8% Ausscheidung im ober 1. Heißk	Spuren	-	Spalte 2 & 3 wurden aus der letzten Fraktion
Mitteldruck-Synthes Porsicht Co - Kond. R. B.	schweres Kohlen, leichte Parale 0,743; nach 35% auf 0,743 nach 100°C = 57%	höfing 80° Ausbeute nach 50% erreicht	schweres Kohlen ca. 15%	- 25% : 22% - 50% : 30% - 75% : 70% - 100% : 8% Ausscheidung im ober 1. Heißk mittl. Spalte ab.	ca. 3,5%	2. u. 3. Heißk bis 6% bis 71% nur nach 0,8%	Spalte 4, 5 6 & 7, aus der im letzten Fraktion
Hochdruck-Synthes Porsicht D. K. A.	nach Kohlen, leichte Parale 0,948 bis 50% Ausscheidung 60% auf 0,743 nach 100°C = 65%	schweres Kohlen 80° Ausbeute nach 70% erreicht	hoch ca. 50%	- 25% : 56% - 50% : 64% - 75% : 45% - 100% : 38% Ausscheidung im 2. Heißk, nach fast gleichm.	ca. 5%	Spalte für Ausgang der Fraktion = 28% nach 10% auf 5% gefahren gebildet bis 75% 100°C = 3%	(218)
Kondensat, R. B.	hoch leichte Parale 0,759, nach 35% auf 0,748 nach 80% auf nach 100°C = 65%	niedrigste aus- beute 80° Ausbeute nach 80% erreicht	hoch 62%	- 25% : 66% - 50% : 59% - 75% : 43% - 100% : 2,5% Ausscheidung im 2. Heißk, nach mit im 2. Heißk Ausscheidung	keine	-	

0-Kohlen, 11
2 Fraktionen



519
 RUHRCHEMIE
 7. 11. 1941
 8. 12.

HENKEL & CIE
DUSSELDORF
CHEMISCHE PRODUKTE

- I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen, Hauptlaboratorium,
- I.G. Farbenindustrie Oppau, s.Hd. von Herrn Dr. Wietsch,
- I.G. Farbenindustrie Leuna, s.Hd. von Herrn Dr. Merold,
- Ruhrchemie Akt.-Ges., Oberhausen-Noltens, s.Hd. von Herrn Dr. Kopsch

[Faint, mostly illegible text, likely a routing slip or internal memo.]

DUSSELDORF, 3. Dezember 1941

IHRE ZEICHEN IHRE NACHRICHT VOM UNSERE ZEICHEN.

Abt. 51.

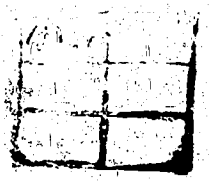
Dr. Vol/Mk.

Wie in der Sitzung über die Analytik der Oxo-Reaktionen in Ludwigshafen am 15. September 1941 verabschiedet wurde, senden wir Ihnen in der Anlage eine kurze Zusammenstellung der Arbeiten unseres Forschungslaboratoriums zur Konstitutionsaufklärung bei Oxo-Alkoholen.

Heil Hitler!
Henkel & Cie, G.m.b.H.

[Handwritten signature]
 Blaser
 O.K. [unclear]

1 Anlage.



220

Merck & Co. G.m.b.H.
Forschungslaboratorium
Dr. Kirschtliker/Pr.
3. Aufl.

Köln, den 9. November 1941.

Dr. Henrich
8. NOV 1941

Konstitutionsaufklärung bei Oxo-Alkoholen.

1.) C_{15} -Oxoalkohol aus Cocosen-1 , synthetisch aus Allylbromid und Nonylmagnesiumbromid.

- Urethan : $SP. 67^{\circ}$
- Phenylurethan : $SP. 72-73^{\circ}$
- p-Nitrophenylurethan : $SP. 115^{\circ}$

2.) C_{15} -Oxoalkohol aus Cocosen , gewonnen durch Dehydratisierung von Cocosenol-1 mittels P_2O_5 .

- Urethan : $SP. 67^{\circ}$
- Phenylurethan : $SP. 72-73^{\circ}$
- p-Nitrophenylurethan : $SP. 116^{\circ}$

Aus dem Urethanmutterläufer wurde bei 1.) ca. 20-25 %, bei 2.) ca. 40-45 % wachsartige Produkte erhalten.

Beide Urethane ergaben beim Schmelzpunkt mit n-Tridecylurethan von $SP. 86-87^{\circ}$ keine Depression.

3.) 2-Ethyldecanol-1, synthetisch über Ethyldecyl-malonester dargestellt.

- Urethan : $SP. 68-69^{\circ}$
- Phenylurethan : $SP. 66^{\circ}$
- p-Nitrophenylurethan : $SP. 71^{\circ}$

Oxo-Alkohole aus Prickrolofinen.

1.) C_{13} -Oxo-Alkohol:

- a) Urethan I $SP. 86^{\circ}$
- b) " II $SP. 67-68^{\circ}$
- c) wachsartiger Rückstand.

Der Mischschmelzpunkt von Urethan I mit n-Tridecylurethan vom *FP.* 86-87° sowie der von Urethan II mit 2-Methyl-dodecyl-urethan ergab keine Depression.

2.) C₁₆-Oxo-Alkohol.

a) Urethan I	<i>FP.</i> 94°	} Mischkristallisation	ca. 41% d. 7erischen
b) " II	89°		17% " "
c) " III	70°		12% " "
d) wachsartiger Zustand			34% " "

Der Mischschmelzpunkt von Urethan I mit n-Hexadecylurethan lag bei 94°, ergab also keine Depression.

3.) C₁₇-Oxo-Alkohol.

a) Urethan I	<i>FP.</i> 94°	} Mischkristallisation	ca. 20% des Gemisches
b) " II	87°		15% " "
c) " III	75°		8% " "
d) wachsartiger Zustand			45% " "

Der Mischschmelzpunkt von Urethan I (*FP.* 94°) mit n-Hexadecylurethan (*FP.* 94°) lag bei 91-92°, ergab also Depression.

Das Urethan des synthetischen 2-Methyl-heptadecanol-1 schmolz bei 87-88°.

Carbonstturen aus Oxo-Alkoholen durch alkalische Verseifung.

1.) C₁₆-Carbonstture.

Hydrazid : *FP.* 111-112°.

Beim Mischschmelzpunkt mit Palmitinsäurehydrazid vom *FP.* 111,5-112° trat keine Depression auf.

2.) C₁₇-Carbonstture.

Hydrazid : *FP.* 112-112,5°.

Der Mischschmelzpunkt mit Palmitinsäurehydrazid lag bei 107-108°, ergab also deutliche Depression.

Aus den Mutterlauge konnten Hydrazide verweilter Carbonstturen, mit eindeutigen, scharfen *FP.* nicht isoliert werden.

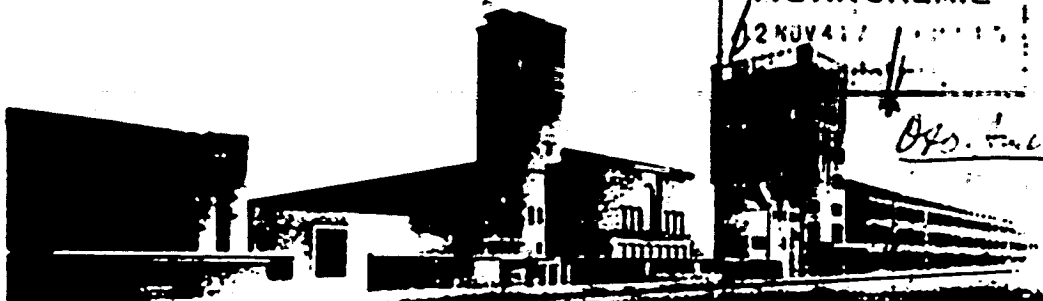
Zusammenfassung:

In allen untersuchten Oxalkoholen konnte das Vorhandensein normaler Alkohole nachgewiesen werden.

Bei der Oxosynthese i-stermolekularer ungättigiger Olefine erfolgt die Anlagerung des CO vorwiegend in 1-Stellung.

Die Oxo-Alkohole aus Primärolefinen der Petrochemie stellen Gemische dar aus normalen Alkoholen mit verzweigten, primären Alkoholen, von denen bisher nur das 2-Methylderivat nachgewiesen werden konnte.

223



HENKEL & CIE DUSSELDORF CHEMISCHE PRODUKTE

I.G. Ludwigshafen, Hauptlaboratorium,
I.G. Oppau : Untersuchungslaboratorium,
I.G. Ludwigshafen : Ammoniakwerk Kerseburg,
z.Hd. von Herrn Dr. Horold,
z.Hd. von Herrn Dr. Roelen,
Ruhrchemie Akt.-Ges., Oberhausen-Holten,
z.Hd. von Herrn Dr. Roelen.

TELEGRAMMANSCHRIFT HENKEL DUSSELDORF
ANSCHRIFT B. ANSCHLUSS KAT. RUEF. NR. 12
A B C CODE DIP ANDY THE CITION RUHRCHEMIE MOSE CO JE
VERSPRECHER DUSSELDORF SAMMEL NR. 7122 21
RECHTSBANK GYRO BANKO DUSSELDORF BENRATH
POSTSCHIEBKONTEN K.T.N. 1.424 BERLIN GORJO
BAHNSTATION DUSSELDORF RECHTLOS ANSCHLUSSGEGES
POSTWART SENDUNG NR. DUSSELDORF HILFHALTEN
LENDERE
GESCHAFTS
ZEITUNG
BIS 4 1/2 UHR

DUSSELDORF, DEN 10. November 1941

IHRE ZEICHEN : IHRE NACHRICHT VOM : UNSERE ZEICHEN :
- Dr. Bl./Mk.

Wie bei der Zusammenkunft der Sachbearbeiter in Ludwigshafen am 15.9.1941 verabredet wurde, senden wir Ihnen in der Anlage eine Laboratoriumsvorschrift zur Herstellung von Sulfonatpaste aus Oxalkoholen. Wir schlagen vor, die textilistischen Eigenschaften der Oxo-Alkohol-Sulfonate an so hergestellten Pasten festzustellen, falls nicht etwa besonders ungünstig zusammengesetzte Produkte einen hohen Gehalt an Unsulfonylierten in der Paste ergeben. In diesem Falle würden wir vorschlagen, die textilistischen Eigenschaften an einer Paste zu prüfen, die durch Extraktion mit einem Lösungsmittel von unsulfonylierten Anteilen befreit wurde.

Heil Hitler!

Henkel & Co. G.m.b.H.

Schmitt

Blaschke

Anlage.

<i>Dr. Bl.</i>	



Henkel & Cie. G.m.b.H.
Abteilung 51
Dr. Blaser / Lew.
1.11.1941.

224

Vorschrift zur Herstellung von Sulfonatpasten aus
Oxoalkoholen.

In einem 750 ccm-Sulfierkolben (Schott & Gen., Katalog-Nr. 4031) mit Thermometer, Rührer, Belüftungs- und Zulaufstutzen ausgerüstet, werden 100 g Oxoalkohol und 150 ccm trockner Aether vorgelegt. Bei Alkoholen bzw. Alkoholgemischen, die unter 20° flüssig sind, wird der Reaktionskolben gleich zu Beginn der Sulfonierung mit Eiswasser gekühlt; bei Sulfonierungen höherschmelzender Alkohole wird, um das Festwerden zu vermeiden, erst nach einigem Zutropfen der Chlorsulfonsäure gekühlt. Unter gutem Rühren lässt man langsam 1,05 Mol Chlorsulfonsäure (OHZ des Oxoalkohols x 0,218 g Chlorsulfonsäure) eintropfen. Die Temperatur der Reaktionsmischung soll zu Beginn der Sulfonierung zwischen 10 und 15° liegen und kann zum Schluss bis 25° ansteigen. Nach beendetem Zutropfen der Chlorsulfonsäure rührt man noch 1/2 Stunde nach. Während dieses Nachrührens schliesst man den Reaktionskolben an eine Wasserstrahlpumpe an und evakuiert zuerst sehr vorsichtig, später bis auf 15 mm, um den Aether und den gebildeten Chlorwasserstoff zu entfernen.

Zur Neutralisation des sauren Esters legt man in einem 1 l Becherglas 1,15 Mol NaOH in Form von 35%iger Natronlauge (OHZ des Oxoalkohols x 0,234 g Natronlauge 35%ig) und 150 g Eis vor und rührt den sauren Ester langsam bei 20 - 25° ein. Nach beendetem Eintragen muss gegebenenfalls mit weiterer Natronlauge phenolphthalein-alkalisch gestellt werden.

Zur Bestimmung der unsulfonierten Anteile in dieser Paste wird wie folgt verfahren

215

- 2 -

Isolierung der unalkalierten Anteile :

100 g Paste werden mit 250 g Wasser verdünnt und aladann in einem Scheidetrichter mit 400 ccm Aether gut durchgeschüttelt. Kommt es nicht zur Schichtentrennung, so setzt man einige ccm gesättigte Natriumsulfatlösung hinzu. Evtl. können auch einige ccm Methylalkohol zugefügt werden. Die Sulfatlösung wird aladann noch 3 Mal mit je 200 ccm Aether ausgezogen.

Die gesammelten Aetherauszüge werden 4 Mal mit je 200 ccm Wasser gut ausgeschüttelt, um evtl. übernommenes Sulfat dem Aether wieder zu entziehen. Die hierbei leicht auftretende kleine Emulsionsschicht kann man durch Zugabe einiger ccm gesättigter Sulfatlösung zerstören. Aus dem gut gewaschenen Aetherauszug wird, nachdem über Natriumsulfat getrocknet worden ist, der Aether abdestilliert.

Man verwendet einen 500 ccm Rund-Kolben, der einen einfachen Hempelaufsatz (Destillierrohr in 10 cm Höhe angesetzt) trägt und der auf einem Wasserbad-Temp. 60° - erhitzt wird. Die Zugabe des Aethers erfolgt durch einen Tropftrichter. Nach dem Abdestillieren des Aethers wird der Kolben in einem Wasserbad von 30° 10 Minuten lang mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe (15 mm Hg) evakuiert. Der hinterbleibende aetherfreie Rückstand wird gewogen.

CHEMISCHES LABORATORIUM
DER UNIVERSITÄT
DES VERSTAND
Prof. Dr. L. Ebert.

WEIM., am 15. Oktober 1941.
KLV. WÄRMEDIREKTORAT
VILLERS 20 200

226

H. D. Rodem,

Okt. 15. 1941

Herrn
Prof. Dr. F. Martin
Vorstand der Ruhrchemie A.G.
Oberhausen-Holten (Rheinland).

VERWALTUNG I
Beantwortet am:

*Rodem mit Ebert ca
6 Monate
in möglich
T. 1941
weiter
lassen*

Sehr verehrter Herr Professor Martin!

Besten Dank für Ihr Schreiben vom 27.9. Wir erwarten
noch die angekündigte Sendung.

Unterdessen haben wir aber schon an einigen hier befind-
lichen Olefinen festgestellt, dass eines unserer Extraktions-
mittel die Olefine völlig ungeändert lässt und ich bin darauf-
hin etwas optimistischer bezüglich eines Angriffs auf das
Problem. Dazu kommt, dass sich gerade in diesen Tagen ein brauch-
barer vom Wehrdienst z.Zt. nicht gefährdeter Mitarbeiter, der für
die Industrie selbst noch nicht in Betracht kommt, gefunden hat,
der gerne eine Arbeit über ein solches Thema übernehmen würde,
falls er dafür eine gewisse Entschädigung (etwa ^{monatlich} RM 150.-) bekommen kann.

Ich würde folgendes Vorgehen vorschlagen. Wir syntheti-
sieren nach bekannten Methoden zunächst einige einwandfrei de-
finierte Olefine, z.B. das Paar: Octen (1) und Octen (4), um
daran zu sehen, ob es praktisch überhaupt denkbar ist, zu deren
Unterscheidung physikalische Methoden anzuwenden. Sollte dies -
wie ich befürchte - nicht der Fall sein, so möchte ich folgen-
den chemischen Weg versuchen. In 1. Stufe werden die Olefine -
was ohne Strukturänderung geht - zu den betreffenden Glykolen
diese Lemm
(nach Criegee in quantitativer Reaktion in Aldehyde zerlegt;

237

die Aldehyde werden dann ^{indem sie analysiert} quantitativ bestimmt, worin wir Erfahrung haben. Die Menge Formaldehyd im Gesamtaldehyd wäre dann ein Maß für die in 1-Stellung ungesättigten, die Menge Acetaldehyd für die in 2-Stellung ungesättigten usw.

Es müsste allerdings einiges an Apparaten, Chemikalien beschafft werden. Sofern Sie grundsätzlich damit einverstanden sind, könnte ich Ihnen einen Vorschlag zunächst für das laufende Quartal machen.

Mit den besten Empfehlungen

stets Ihr ergebener

L. S. Schmitt

232

I.G. FARBENINDUSTRIE A.M.G.E.S.
HAUPTLABORATORIUM

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

Über die Sitzung über die Analytik der Oxo-Reaktion in Ludwigshafen

n/rh. am 15. September 41

anwesend die Herren Drs.:P

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

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 Ansprache beabsichtigt, die möglichen analytischen Methoden zu sammeln und einer Kritik zu unterwerfen mit dem Ziel, eine Standard-Analyse

für die Probleme der exo-Genation festzulegen.

1.) Analytik der Olefine.

W u r z s c h m i t t gab einen Überblick über die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden, insbesondere die von der Ruhrchemie vorgeschlagene Jod-Rhoda-Zahl nach Kaufmann, deren Werte mit den als anlagerungsfähig erkannten Olefine übereinstimmen sowie die von Klein in Oppau entwickelte Jod-brom-Zahl-Bestimmung nach dem Lieftemperaturnverfahren, das die gesamten Olefine erfasst und sehr zufriedenstellende Werte liefert. Die von der Ruhrchemie verbesserte Lüttwinkel-Methode liefert die gesamte Schwefelsäure-Phosphorsäurelösliche, von dem die sauerstoffhaltigen Verbindungen noch abzutrennen sind, um die Olefine zu erhalten. Jod-oxylzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, sowie 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 Ole 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. Demnach 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 zu Umsetzung kommen, wodurch eine eingehende Analyse notwendig erscheint.

A m b 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 entzogen 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 Bösch evtl. weitere Mengen, also insgesamt vier Produkte.

W u r z s c h m i t t fasst zusammen, dass demnach die Olefingehaltsbestimmung kaum mehr Schwierigkeiten bieten dürfte. Die Jod-Rhoda-Zahl-Methode liefert 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. Es 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.

Von dem Betriebes auch einer eingehenderen Untersuchung

230

Zur betriebskontrolle erscheint die Autyzometer-Wattwinkel-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 Autyzometer-Wattwinkel-Methode zwischen den drei Firmen auszutauschen.

Die Lieferung der Kohlenstoffe, seien sie von Ruhrbenzin oder von Wösch, soll in der Weise abgerechnet werden, dass die Oxo-Gesellschaft mit der Differenzmenge von Eingang des Kohproduktes minus Abgang der paraffinischen Fraktionen belastet wird. Als Bewertung gilt für die in der Oxo-Gesellschaft verbleibenden Mengen zur Zeit der Satz von 2 Pfg./Kg bei einem Kohprodukt, 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.

S l a s e r macht darauf aufmerksam, dass auch die Verteilung der Olefine auf die einzelnen Fraktionen nicht dem Idealfall entspräche und dass eine Erhöhung des Olefingehaltes gerade in den höher siedenden Fraktionen sehr erwünscht wäre. Auf die Fragen von K 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 S 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.

K o e l e n glaubt zusagen zu können, dass die Ruhrbenzin eine Verpflichtung zu gleichmässiger Lieferung übernehmen werde, so dass zumindest 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 können.

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.

230

R o e l e n schlägt vor, die Je. Lichtmenge des gewissent. Ölterverschiffen genügenden Gesamtproduktes der Berechnung zu Grunde zu legen. Dass den wirklichen Alkoholgehalt in jedem Falle zu berücksichtigen. Die Reinheit der Alkohole ist leicht durch Hydroxyalkoholbestimmung zu kontrollieren, da die Molekulargewichte bekannt oder doch leicht zu ermitteln seien. Die Löslichkeit in Schwefelsäure-Phosphorsäure nach Wetzinkel ist gleichfalls zur Kontrolle der Reinheit der Alkohole geeignet. Durch Bestimmung von Dichte und Brechungsindex ist die Gleichmäßigkeit der Lieferung der Alkohole zu kontrollieren.

A m b r o s stellt nach Aussprache fest, dass dieser Vorschlag von allen Beteiligten zugestimmt wurde und durch die Gewichtsmenge gelieferter Alkohole unter Berücksichtigung gewisser Ölterverschiffen der Berechnung zu Grunde gelegt werden soll.

R o e l e n sagt zu, bei stärkeren Abweichungen von diesen Ölterverschiffen, die Alkohole gegebenenfalls einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen. Bei der Besprechung der Öltersforderungen 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 C₁₃-Alkohole.

Es sollen je 5 kg zur Versendung kommen, von dem C₁₃-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-Pettkemie-G.m.b.H., Chemnitz, z.Hd.v.Herrn Dr. Burgdorf
- 5.) Henkel & Cie., Düsseldorf, z.Hd.v. Herrn Dr. Blaser

A b b r e r erörtern hierauf die irrtümliche, welche sich hinsichtlich der Eigenschaften der Produkte und ihrer Substitution, ergeben. Er stellt fest, dass er für die weitere Entwicklung der Oxosulfonate 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 eingetragenen Fortschritte in der Produktion und ihre Überwachung durch Anstellung laufender Wasch- und anderer Tests zu überprüfen und über diese in einem Erfahrungsprotokoll einzutreten.

S c h w e n gibt eine Schilderung der Ludwigshafener Methoden. An Hand von Vergleichstabellen 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 Prüfmethoden 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 Oxo-Sulfonate 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 C_{14} - C_{15} , so dass es erwünscht wäre, die Hauptmenge der Alkohole in dieser Größenordnung zu erhalten. Das Netzvermögen der Oxo-Alkohole und 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 wurde. 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 C_{16} - C_{17} - Fraktionen stärker als bei den C_{12} - C_{13} - Alkoholen. Während die natürlichen Alkohole ohne Rücksicht auf Sulfierung gute Werte ergeben, müsse man bei den Oxoalkoholen die Sulfierungsmethode 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 C_{16} -Oxoalkohol der Ruhrchemie aus Primärolefin fraktioniert und die Schmelzpunkte und die Pulverqualitäten der Fraktionen miteinander verglichen.

123

		Salzer Gehalt.
137-136	14,0	völlig unzufrieden
137-137	19,0	unbefriedigend
137-138	24,0	befriedigend
137-139	29,0	sehr gut.

Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die aus den Alkoholen hergestellten Seifen nach Abtrennung der kleinen Anteile Kohlenwasserstoff, so dass 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 c 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.

W a r 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 Fehlfraction heranzuziehen.

A m b r o s schlägt Prüfung der Festerware vor, um den Einfluss der Trocknung auszuschalten. Henkel will eine 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 Oxoettsäure ist auf Grund der eingehenden Aussprache in folgenden Ursachen zu erblicken:

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

128

1.)

Zur Frage der Verzweigungsweite der Syntheseprodukte machte Roelen nähere Ausführungen. Auf Grund der Untersuchungen in Köln an Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese sind die Benzine nur wenig verzweigt, was auch ihren Klopfwert hervorhebt. Bei den Dieselölen ist der Gehalt an Verzweigten etwas höher und kann bis zu $2/3$ 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 könnte, den Anteil an verzweigten Olefinen zu vermindern, was vielleicht bei Errichtung einer Neuanlage berücksichtigt werden könnte. 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 beobachten können, der in der Oktanzahl leicht hätte festgestellt werden müssen. Leithe berichtet über die in Oppau ausgearbeiteten Methoden zum Nachweis der Isoparaffine. Die Olefine würden nach Hydrierung der abgeänderten Schaarschmidt-Methode unterworfen (Antimonpentachlorid). Olefine und Paraffine des Syntheseeöles zeigen gleichen Verzweigungsgrad. Antimonpentachlorid nimmt nur die Isoparaffine mit tertiärem Kohlenstoff herfür, 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 Scheuermann auf die vorzüglichen Erfolge der Nachprüfung der Methode von Leithe 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 Doppelbindungen im Olefin verweist Roelen 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 Dieselolefinen zu. Es wird angenommen, dass die Doppelbindung zunächst vielleicht eintritt, da sie durch Kettenabbruch bei der Methylpolymerisation 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.

Landgraf erwähnt, dass bei der Destillation jede Möglichkeit zur Verschiebung der Doppelbindung vermieden würde. Gemäss m.e.r. macht darauf aufmerksam, dass auch die Destillation bei der Ruhrbenzin überwacht werden müsse. Herold erscheint es unwahrscheinlich, dass bei der von der Ruhrbenzin angewandten Pipe-

238

Still-Destillation eine Gefährdung der Lage der Doppelbindung, möglich ist.

Die Bestimmung der Lage der Doppelbindung kann auch durch Abschleudung der Olefine über die geschälter-Asphaltmethode und Vergleich mit synthetischen Olefinen durchgeführt werden. Die Aussage ergibt Bedenken hinsichtlich der Identität der registrierten Olefine. Oxydationsreaktionen erscheinen für die Konstitutionsbestimmung zweckmäßiger. Permanganat liefert brauchbare Ergebnisse. Besonders einfach gestaltete sich die Oxidation, wenn man, wie **H e r o l d** berichtet, die Oxydation der Oxidant Silberoxyd in alkalischer Lösung vornimmt. Bei dem allgemeinen Interesse für diese Arbeitsweise wird **H e r o l d** gebeten, diese Methode nutztauschen.

Nach den bisherigen Befunden scheinen in der Syntheseolefinen der Ruhrchemie vorwiegend endständige Olefine vorzuliegen, die die Doppelbindung zum Teil auch in 2.3 oder 2.4 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 Oxalkohol-Sulfonate aus Olefin-Gemischen, die aus mittelständigen sek. Alkoholen durch Wasserabspaltung mittels Phosphorsäure gewonnen wurden, ungünstigere plastische Eigenschaften als Oxalkohol-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 könnte.

2.)

Der **V e r l a u f** der **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% *d*- und 50% *B*-Additionen. **L e i t h** hat die Produkte der Oxoreaktion untersucht und schätzt bei den höheren Olefinen 40% *B*- und 60% *d*-Addition.

Henkel hat definierte Olefine nach der **Tiffeneau-Methode** hergestellt aus Dodecylbromid und Allylbromid. Das erhaltene Pentacäden hat bei der Oxosynthese keinen Cetylalkohol vom richtigen Schmelzpunkt geliefert, trotz Versuchen der Zerlegung. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen; jedoch scheint die *B*-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 Oxidierung. 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. Säurekatalysatoren 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 Aussage nicht möglich, da auch eine reine *B*-Addition stets zu noch anlagerungsfähigen Methylengruppen führen müsse. Olefine, die überhaupt nicht mit Kohlenoxyd und Wasserstoff umsetzbar sind, sind nur diejenigen, die die Doppelbindungen zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen besitzen und auch der Hydratierung widerstehen, worauf **M i c h a e l** hinweist. Doppelbindungen, die

236

nur einseitig an ein tertäres Kohlenstoffatom gebunden sind, vor-
gen noch Anlagerung an sekundären oder primären Kohlenstoff zu erwar-
ten. Substituierte Olefine der niederen Reihe, wie z.B. Vinylchlorid,
verhalten sich ungünstig. Nach Mitteilung von H. A. H. C. wird
Salzsäure abgesaugt. S e h n u r t e r : Könnte keinerlei Reaktion
beobachtet? Ob es möglich sein wird, die Anlagerungsrichtung bei der
Oxydationsreaktion zu beeinflussen, kann auf Grund der vorliegenden Er-
gebnisse noch nicht beurteilt werden.

7.) Fabrikationsfragen

Anschließend berichtet L a n d g r a f über den Bauzustand der
Oxo-Anlage, die Mitte nächsten Jahres in Betrieb genommen werden soll,
sofern keine besonderen Zwischenfälle mehr eintreten. Die Reaktions-
rohr können nur in Raten geliefert werden, da andere Aufträge noch
vorgezogen werden müssen. Auch die Olefinlieferung zu diesem Datum
ist sichergestellt, wobei auch Bösch sich an den Lieferungen betei-
ligen wird, wie R o e l e n mitteilt. Das Nebenprodukt anfal-
lende Dicköl wird in einer Menge von etwa 5 - 6 % erwartet. Für seine
Destillation ist gesorgt, falls ein Verwendungszweck hierfür gefunden
werden sollte. H e r o l d schlägt vor, es im Nichtverwendungsfall
als Paraffingatsch an die Ruhrbenzin zurückzugeben, die unter allen
Umständen dafür Verwendung haben würde.

E 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 ein-
fach zu gestalten und dass die in der Aussprache mitgeteilten Methoden
auch eine wissenschaftliche Überwachung und Weiterbildung der Olefin-
synthese und der Oxo-reaktion ermöglichen würden. Die neuen sowie die
anzuwendenden Untersuchungsmethoden sollen von den einzelnen Werken
möglichst bald nach Übersendung des Protokolls der Sitzung zum Aus-
tausch gelangen.

gez. Haussmann

Aktennotiz

Über die Besprechung mit den Firmen
I.G. Ludwigshafen
Leuna, Merseburg
Henkel & Cie., Münseldorf

In Ludwigshafen am 15.9. 1941

Anwesend: 15 Herren von I.G. Lud. u.

Die Herren: Dr. Herold
Dr. Elb aus Leuna
Dr. Blaser
Dr. Wolters
Dr. Hintermayer v. Pa.
Henkel & Cie.
Dr. Roelen
Laube, Dr. Landgraf

Abchrift/Bl.

Verfasser: Dr. Landgraf

Durchdruck an: die Herren

Prof. Dr. Martin
Dir. Dr. Hagemann
Dir. von Asboth
Dipl.-Ing. Bibus
Laube
Dr. Landgraf

Zeichen:

Datum:

Abt. TB. Ldf/Wf. 24.9.41

Betrifft: Analysen-Probleme

Von dieser Erfahrungsaustauschsitzung wird von Seiten I.G. Ludwigshafen ein ausführliches Protokoll angefertigt, das uns noch zugestellt wird. Dr. Ambros stellte eingangs die Aufgaben der chemischen Analysen für Primär-Produkte und für Fertig-Produkte so dar, dass ein Teil der Analysen-Methoden, die sich auf Reinheits- und Gehaltsbestimmungen beziehen, für die Bewertung der Oxo-Produkte Anwendung finden sollen. Davon abzugrenzen seien Untersuchungen, die sich auf Konstitutionsbestimmungen insbesondere beziehen und die zunächst einen Hinweis bieten sollen, die Natur der Primär-Produkte so zu beeinflussen, bzw. die Fabrikation so zu leiten, dass eine Verbesserung der Eigenschaften in waschtechnischer Beziehung erreicht wird. Zur Gehaltsbestimmung wird von Herrn Dr. Wurzschmitt, Ludwigshafen, vorgeschlagen:

- 1) Brömszahlbestimmung bei tiefer Temperatur in Methanol-Lösung nach Klein für Olefine.
- 2) Eine Sauerstoffbestimmung nach Schmitz
- 3) Die OH-Zahlbestimmung wie bereits bekannt und ebenso
- 4) Bestimmung des SPL.

Dr. Blaser von der Firma Henkel berichtet über die bisherigen Ergebnisse an Alkohol aus Primär-Produkt. Ein Optimum der Eigenschaften auch bezügl

13

der plastischen Verhältnisse wurde bei C_{11} Olefin als Ausgangsmaterial beobachtet. Dr. Blaser hält in Übereinstimmung mit den Herren von I.O. und uns die Bestimmung des SPL für hinreichend, um das Unverseifbare im Fertigprodukt festzustellen. Die Methode müsste nur dahin modifiziert werden, dass durch eine grössere Einwaage die Genauigkeit gesteigert wird. Das Waschvermögen der Fettalkohole aus Primär-Produkt entspreche den bekannten Fettalkoholen aus Natur-Produkt. Während das Netzvermögen besser sei, ist das plastische Verhalten der Sulfonate schlechter und zwar sind die Abweichungen bei den Molekülgrössen $C_{16}, 17$ grösser als bei C_{12} und C_{17} . C_{12} hat von den zur Verfügung stehenden Fettalkoholen bessere Pulvereigenschaften als die höheren. Zur Charakterisierung der Alkohole gegenüber der Fkstizität der Sulfonate hat sich die Ermittlung des Erstarzungspunktes als brauchbar erwiesen.

Dr. Schwen, Ludwigshafen, berichtet über Waschfeste der Oxo-Fettalkohole im Vergleich gegenüber Lorol-Sulfonat und Sperr-Cl-Sulfonat. Der Netzwert hat ein Optium bei den C-Zahlen $C_{13}-16$. Die Waschwirkung wurde geprüft durch Ölwäsche auf Wolle. Ein Optimum ergab sich hier bei C_{13} gegenüber dem hierbei verwandten öllöslichen Farbstoff. Das Schaumvermögen hat sein Optimum bei $C_{14}-15$. Im ganzen gesehen stehen die Eigenschaften den aus Natur-Produkt gewonnenen nicht nach, vorausgesetzt, dass gleiche C-Zahlen Beurteilung finden.

Für Laborprüfung wird von Dr. Blaser Chlorsulfonsäure in ätherischer Lösung vorgeschlagen. Dr. Hausmann, Ludwigshafen, wendet ein, dass hierdurch 2 - 3% Alkyl-Chloride auftreten können. In Pyridinlösung wird diese Alkyl-Chlorid-Bildung abgefangen. Auf jeden Fall sei es empfehlenswert, im Retourol eine Chloridbestimmung nach dem Extrahieren vorzusehen.

Auf entsprechenden Vorhalt gibt Dr. Blaser zu, dass vor allen Dingen die plastischen Eigenschaften der Sulfonate durch die Art der Versprühung stark beeinträchtigt werden können. Dr. Ambros schlägt daher vor, eine Paste des sauren Schwefelsäureesters zur Beurteilung heranzuziehen.

Wegen der Konstitutionsermittlung stellt Dr. Ambros die Kampferschmelzpunktmethode nach Rast zur Diskussion und vermutet, dass bei dieser Depressionsmethode Schlüsse auf den Feinbau des Alkoholmoleküls abgeleitet werden können. Für die Bestimmung der Lager der Doppelverbindungen wird der Ozon-Methode mit alkalischen Silber-Oxyd gegenüber der Permanganat-Methode der Vorzug gegeben. Eine weitere Prüfung der Isomerisierung dürf-

237

te durch die Vordestillation möglich sein, wobei die im Betrieb befindlichen Kolonnen eine weit grössere Genauigkeit erlauben, als es im Labor je möglich sein wird.

Wegen der Primär-Produkt-Beschaffung zur Vornahme von Versuchen will man an Herrn Prof. Martin herantreten. Es werden zunächst zur Durchführung der notwendigen Versuche gebraucht:

Je 5 kg C_{11} + C_{12} und C_{13} - Olefin- Daneben je 5 kg $C_{12} - 13$ und C_{18} Alkohol. Diese Proben sollen gesandt werden an:

- 1.) Leuna: Dr. Herold
- 2.) Henkel & Cie, Dr. Blaser
- 3.) I.G., Lud., Dr. Wurzschnitt
- 4.) Oppau: Dr. Witzel,
- 5.) Böhme Fettchemie: Dr. Burgdorf.

Der Besprechung schloss sich eine Besichtigung des Naphtolbetriebes und des Versuchstechnikums bei Herrn Dir. Dr. Reppe an. Im Naphtolbetrieb wurde uns ein Rührfilter vorgeführt, wie wir es ungefähr zur Kontaktfiltration verwenden wollen. Die Filterplatte besteht aus einem gefritteten Koksfilter. Das Rührwerk hat Rührarme mit schräg gestellten Messern, die beim Rechtsgang verstreichen, beim Linksgang abheben bzw. schneiden. Das Gesamtrührwerk ist zu diesem Zwecke heb- und senkbar; es ermöglicht:

- 1.) ein Verstreichen des Kuchens ohne Rissbildung,
- 2.) eine Aufschlammung des Kuchens unter Zugabe von Flüssigkeit,
- 3.) ein Abheben des Trockenkuchens in dünnen Schichten.

In der Oxo-Versuchsanlage war bemerkenswert, dass Lu. im Gegensatz zu Leux das kontinuierlich in der Sumpffphase arbeitet, mit fest angeordnetem Kontakt fährt. Die Erschöpfung des Kontaktes durch Herauslösen von Kobalt wird durch wechselseitiges Umschalten der Hydrier-Synthese-Stufe herabgesetzt. Die Kühlung des Reaktionsraumes erfolgt durch stufenweise über die ganze Höhe des Reaktionsrohres verteilte Gaseintrittsstellen.

gez. Landgraf

Alt Brief vom 22. Okt. 41

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
LEUNA WERKE (Kreis Merseburg)
Gesellschaft-Abteilung

212

Labormitteilung

Über eine quantitative Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden.

Die Aufspaltung von Ozoniden durch Kochen mit Wasser und nachträgliche Oxydation der aldehydischen Bruchstücke mit Wasserstoffsuperoxyd, die bisher gebräuchlichste Methode der Zersetzung von Ozoniden unter Bildung von Kohensäuren, verläuft keineswegs quantitativ und gibt außerdem zur Bildung von Nebenprodukten Anlaß.

Wasserstoffsuperoxyd kann besonders kurzkettige Aldehyde wie Propionaldehyd, Butyraldehyd usw. unter Bildung von Ameisensäure, Kohlensäure, Oxalsäure angreifen und so zerstören.

Andere Methoden zur oxydativen Aufspaltung, die in letzter Zeit besonders von H. Müll (Dissertation Freiburg/Breisgau 1933) eingehend bearbeitet wurden und darin bestehen, daß man die Ozonide in eine alkalische oder saure Lösung von Permanganat oder Kaliumbichromat, ferner in rote rauchende, konzentrierte oder verdünnte Salpetersäure, Caro'sche Säure, Jod in alkalischer Lösung oder Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung einträgt, verlaufen ebenfalls nur unter Bildung von etwa 70 - 80 % der theoretischen Säuremengen, auch die katalytische Oxydation mit Hilfe von Sauerstoff und Mangnohydroxyd, Manganzetat usw., nach DHP 369 636 oder Falladium auf Bariumsulfat, führte nicht zu einer quantitativen Bildung von Kohensäuren.

Trägt man hingegen das Ozonid bei etwa 90 - 95° in eine alkalische Silberoxyd-suspension ein, so tritt quantitative Aufspaltung desselben in Kohensäuren ein, die in Form ihrer Natriumsalze (Seifen) anfallen. Nach vollendeter Spaltung (Reaktionsdauer etwa 5 Stunden) wird durch Hinzufügen von Salpetersäure das Silber bzw. noch vorhandenes Silberoxyd in Lösung gebracht, die Silbernitrat-Lösung wird wieder zur Herstellung von Silberoxyd benutzt, und die sich abscheidenden Kohensäuren mit Äther oder Pentan ausgeschüttelt. Auf diese Weise wurde z. B. Dodecylen Δ 1 in Undecylsäure, Tridecylen Δ 1 in Dodecylsäure, Hexadecylen Δ 1 (Cetylen) in Pentadecankohlensäure und Ölsäure mit einer mittelständigen Doppelbindung in Pelargon- und Selensäure übergeführt.

Die Ozonisierung kann in trockenem Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder vorzugsweise in mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigtem Pentan durchgeführt werden. Pentan besitzt den Vorteil, daß bei der Ozonidspaltung kein Chlorsilber gebildet wird, was bei Anwendung von Tetra bzw. Chloroform meistens der Fall ist. Außerdem besitzt das Pentan einen beträchtlich niederen Siedepunkt und kann durch Abgäßen bei Zimmertemperatur im Vakuum leicht entfernt werden.

Beispiel I:

50 g Tridecylen (hergestellt aus Decylbromid + Allylbromid nach Grignard) wurden in 150 cc Pentan gelöst und bei -20 bis -40° ozonisiert (6,5 g Ozon/h). Nach beendeter Ozonisierung wurde das Pentan im Vakuum entfernt (Ausbeute 62 g Ozonid, Theorie 63,2 g) und das Ozonid im Verlaufe von 30' in eine auf 90° erhitze Suspension von 200 g Silberoxyd in 350 cc 10%iger Natronlauge eingetragen.

Nach dreistündigem Rühren fügt man 300 g konzentrierte Salpetersäure (65%ig) hinzu und rührt noch 15 Minuten bei etwa 70°. Nach dem Erkalten, wobei sich die Laurinsäure bereits fest abscheidet, wird mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösung wird mit verdünnter, wässrig-alkoholischer Kalilauge ausgeschüttelt, wobei neutrale Bestandteile im Pentan verbleiben. Die wässrige alkohole-

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
LEUNA WERKE (Städt. Merseburg)
Sachverstandsstelle

241

- 8 -

liche Seifenlösung; wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit, angesäuert und die reine Säure mit Pentan ausgeschüttelt.

Neutr.-löl 2,1 g d.s. 4,2 der Theorie
Laurinsäure 50 g " 95 " " "
Säuresahl 201, Theorie 200, Siedepunkt 38°.

Beispiel II:

200 g eines Kackolefins der Sührchemie, Fraktion 260 - 280°, $d_{20} = 0,779$, Molgew. 212, C-Zahl $C_{14}-C_{15}$, 50 % Olefingehalt, wurden mit 200 c.c. Tetr. verdünnt und bei 0° ozonisiert.

Das Caonid 225 g wurde allmählich in 200 g Silberoxyd und 600 c.c. 10%ige Natronlauge gegeben. Temperatur 90°, Rühren. Nach der üblichen Aufarbeitung (Aufnehmen des gesamten Oles nach dem Ansäuern mit 350 g konz. Salpetersäure in Pentan, Ausziehen der sauren Anteile mit alkoholischer Natronlauge usw.) wurden erhalten:

102 g Fettsäuren mit der Säuresahl 238 $C_{14}-C_{15}$;
104 g Kohlenwasserstoff $d_{20} = 0,775$.

Beispiel III:

50 g Oleüre werden in einer Mischung aus 150 c.c. Pentan und 150 c.c. Chloroform gelöst (in Pentan allein ist das Oleürozonid nicht löslich) und bei -10° ozonisiert. Nach dem Destillieren des Pentans und Chloroforms im Vakuum, zuletzt bei +30°, wird das Caonid in der nötigen Menge 5%iger Natronlauge gelöst und diese Lösung in 80° heißes Wasser zufließen gelassen, wodurch noch Reste von Chloroform abdestillieren. Hierauf trägt man 120 g Silberoxyd ein und versetzt unter Rühren tropfenweise innerhalb einer Stunde mit 180 g 10%iger Natronlauge. Nach vierstündigem Rühren bei 90° wird mit 200 g konz. Salpetersäure versetzt und nach dem Auflösen des Silbers bzw. nach vorhandenem Silberoxyd erhalten wird das Gemisch aus Felargonsäure und Zelaensäure mit Äther (nicht Pentan oder Petroläther, da darin die Zelaensäure schwer löslich ist) ausgeschüttelt. Ausbeute 57 g Säuregemisch, d.s. 93% der Theorie.

Durch Destillation im Vakuum bei 2 mm erhält man bei 122° die Felargonsäure, bei 184° die Zelaensäure in Substanz.

Zusammenfassung:

Die bisher gebräuchlichen und in der Literatur beschriebenen Methoden zur oxidativen Aufspaltung von Caoniden verlaufen nicht quantitativ. Es konnte gezeigt werden, daß eine quantitative Aufspaltung von Ozoniden ohne Verlauf von Nebenreaktionen möglich ist, wenn man das Caonid mit einer alkalischen Suspension und Silberoxyd in der Hitze behandelt.

ges. Singer.

2) 2nd - Mitlangfall.

(242)

siehe Anlage zu Nr. 1.

3) 3rd - Zahl : siehe Feld-Liste 1934/35 1934/35

4) Nr. 1, 2 - Ebenda, S. 500/501

5) Ob. 3. Teil : siehe Anlage zu Nr. 4

Antonia 1934

Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n .

Betr.: CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl.

A. CO-Zahl-Bestimmung.

Erforderliche Lösungen:

- 1.) Hydroxylamin-Reagens: 40 g Hydroxylamin-Chlorhydrat werden mit 80 ccm Wasser gelöst, mit 800 ccm 95%igem Alkohol - auch Holzgeist- oder petrolethervergälltem - gemischt und unter Rühren mit 600 ccm 0.5 n alkoholischer Katronlange versetzt und filtriert.
- 2.) Methylorange-Lösung 0.1 g auf 1 l Wasser.
- 3.) 0.5 n Salzsäure.

Ausführung:

2 - 10 g der Probe werden im 300 ccm Schliffkolben mit 75 ccm Hydroxylamin-Reagens eine Stunde auf dem Dampfbad am Rückfluschkühler erhitzt und nach dem Erkalten - bei festen Produkten in der Wärme - gegen Methylorange mit Salzsäure 0.5 n titriert. Gleichzeitig werden 75 ccm des Hydroxylamin-Reagens als Blindversuch ohne Substanzzugabe ebenso behandelt.

Sind für a g Probe im Hauptversuch b ccm 0.5 n Salzsäure und im Blindversuch c ccm 0.5 n Salzsäure verbraucht worden, so beträgt die Carbonylzahl $= \frac{c - b}{a} \cdot 14$

Maßeinheit: CO-Z = mg CO / 1 000 mg Einwaage (Kaufmann).

Nach I.G. Vorschlag = mg KOH / 1 000 mg Einwaage

d.h. $\frac{a - b}{2}$ ist mit 28 zu multiplizieren.

Rhodanzahl.

Erläuterung. Die von 100 g Fett verbrauchte Menge Rhodan, ausgedrückt durch die äquivalente Menge Jod, ist die "rhodanometrische Jodzahl" kurz "Rhodanzahl" genannt.

244

Zweck. Nachweis und Bestimmung ungesättigter Verbindungen.

Masseinheit. g Jod/100 g Fett.

Abkürzung. RhL.

Herstellung der Rhodanlösung.

Als Lösungsmittel dient Eisessig, der bei in Eisessig allein schwer löslichen Substanzen mit 30% über Phosphorperoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff versetzt wird. Infolge der großen Empfindlichkeit des Rhodans gegen Feuchtigkeit und Verunreinigungen der Lösungsmittel (Gefahr der Hydrolyse oder Polymerisation des Rhodans) müssen die Reagentien von größter Reinheit sein. Zur völligen Entwässerung kann Eisessiganhydrid oder Phosphorperoxyd angewendet werden.

Eisessig (99 - 100%) wird mit 10% frisch destilliertem Eisessiganhydrid versetzt. Eine Destillation der Mischung wie bei Benutzung von Phosphorperoxyd ist unnötig. Zur besseren Löslichkeit für schwer lösliche Fette wird der Eisessig mit 30% Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Lösung wird in 200 ccm-Flaschen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen gefüllt. Man schüttet in je 200 ccm 6 g Bleirhodanid (Handwaage) und läßt aus einer Bürette 0.6 ccm Brom in jede Flasche fließen. schüttelt bis zur Entfärbung und filtriert wie folgt:

Eisessig (99 - 100%) wird unter Zusatz von 10% Phosphorperoxyd destilliert und durch Fraktion mit Siedepunkt 118 - 120° aufgefangen. Um 500 ccm Rhodanlösung zu gewinnen, versetzt man 200 ccm des destillierten Eisessigs in einer gut schließenden Schliff-Flasche mit 15 g Bleirhodanid (Handwaage), das mindestens 8 Tage lang im braunen Exsikkator (bei Lichtabschluß) über Phosphorperoxyd gestanden hat. Dazu werden etwa 4 g (= 1.3 ccm) Brom ("zur Analyse"), in 250 ccm des wasserfreien Eisessigs gelöst, allmählich gegeben. Bei gutem Schütteln entfärbt sich die Lösung. Man läßt absetzen und filtriert durch einen bei 100° getrockneten Trichter mit Doppelfilter. Die erhaltene Rhodanlösung soll wasserhell sein.

Verfahren.

Titerstellung. Zweckmäßig wird die Rhodanlösung aus einer Bürette, die möglichst in 1/20 ccm geteilt ist, entnommen. Man läßt

20 ccm Rhodanlösung in einen sorgfältig getrockneten Jodzählkolben fließen, dazu aus einem weiten Meßzylinder in schnellem Guß etwa 20 ccm wäßrige 10prozentige Kaliumjodidlösung, schwenkt gut um, verdünnt mit etwa gleicher Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung.

Rhodanierung. Man wägt in einem Miniaturbocherglas bei Substanzen mit hoher Jodzahl etwa 0.1 - 0.12 g ab, bei Substanzen mittlerer Jodzahl 0.2 - 0.3 g, bei Substanzen kleinster Jodzahl 0.5 - 1 g. Die Rechergläschen werden in die Jodzählkolben gebracht, in die man dann aus einer Bürette je 20 ccm Rhodanlösung fließen läßt. Bei Substanzen mit hoher Jodzahl (~~kleineren~~ ~~mittleren~~) sind 40 ccm Rhodanlösung erforderlich. Die Lösungen, die nach und nach gelbe Rhodanierungsprodukte der Fette abscheiden, bleiben 24 Stunden im Dunkeln stehen. Dann gießt man unter tüchtigem Schütteln in einem Schuß 10prozentige Kaliumjodidlösung dazu, deren Menge ungefähr gleich der angewendeten Rhodanlösung sein soll, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

Berechnung. Unter Zugrundelegung des Titers der Rhodanlösung stellt man die Anzahl der verbrauchten ccm Lösung fest und errechnet die Rhodanzahl, indem man diesen Verbrauch auf Jod bezieht.

Gegeben: c = Einwaage

a = verbrauchte $n/10$ -Thiosulfatlösung (für die Blindprobe)

b = verbrauchte $n/10$ -Thiosulfatlösung (für den Hauptversuch)

Berechnet: RhZ. = $\frac{1.269 \cdot c - (a-b)}{c}$

17
 durch den Fehler innerhalb der Genauigkeit, die
 eine Bestimmung von 2% ausmacht. Bei einer
 Durchmessung von 1000, die in 1000 Stellen genau
 sein soll, kann ein Fehler von 2% ausmachen.
 Die Schmelze wird nicht das Spektrum verändert.
 Erhöht man bei 250° um 2, so wird man 4%
 so kann der Fehler auf den 6% herabgedrückt werden
 (Tafel 5)

Bei Berechnung der mittleren C-Zahl auf Grund
 der Engler-Analyse ergab 14,6. Bei Anwendung
 der Destillation mit Rücklauf wird die mittlere
 C-Zahl durch den früheren Siedebeginn stark
 beeinflusst. Bei isoliertem Kolbenstand (Tafel 4)
 sind 26% Fehler bei der mittleren C-Zahl bei 14,6
 bei 9,7 - 6% Fehler bei 14,2.

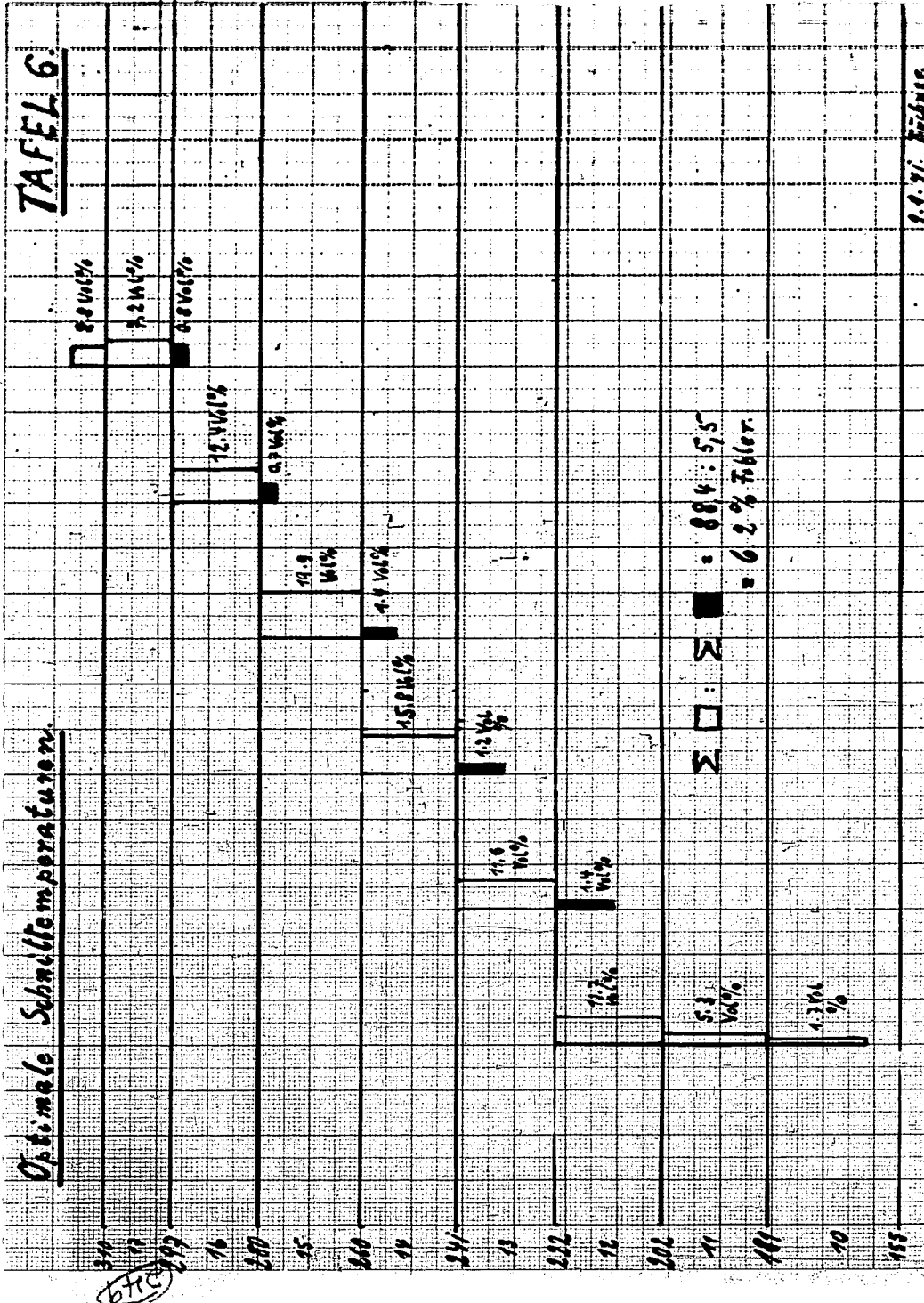
Zusammenfassung der Engler-Analyse gestattet nicht
 die zuverlässige Ermittlung der C-Zahl im Kohlen-
 wasserstoffgemischen, da der Siedebeginn falsch
 angezeigt wird, wenn keine Trennung stattfindet.
 Die Verwendung eines Kolbens, dessen Hals mit Pyru-
 mingen gefüllt ist, ermöglicht eine bessere Ermittlung
 der mittleren C-Zahl. Für Vergleich zur Engler-
 Analyse liegen die mittleren C-Zahlen zu 4/10
 Abteil tiefer. Bei Destillationsfehler kann von
 ca. 26% bei der Engler-Analyse auf ca. 6% herab-
 gedrückt werden.

Höflein, 8. 9. 41.

H. Richter

Optimale Schnitttemperaturen.

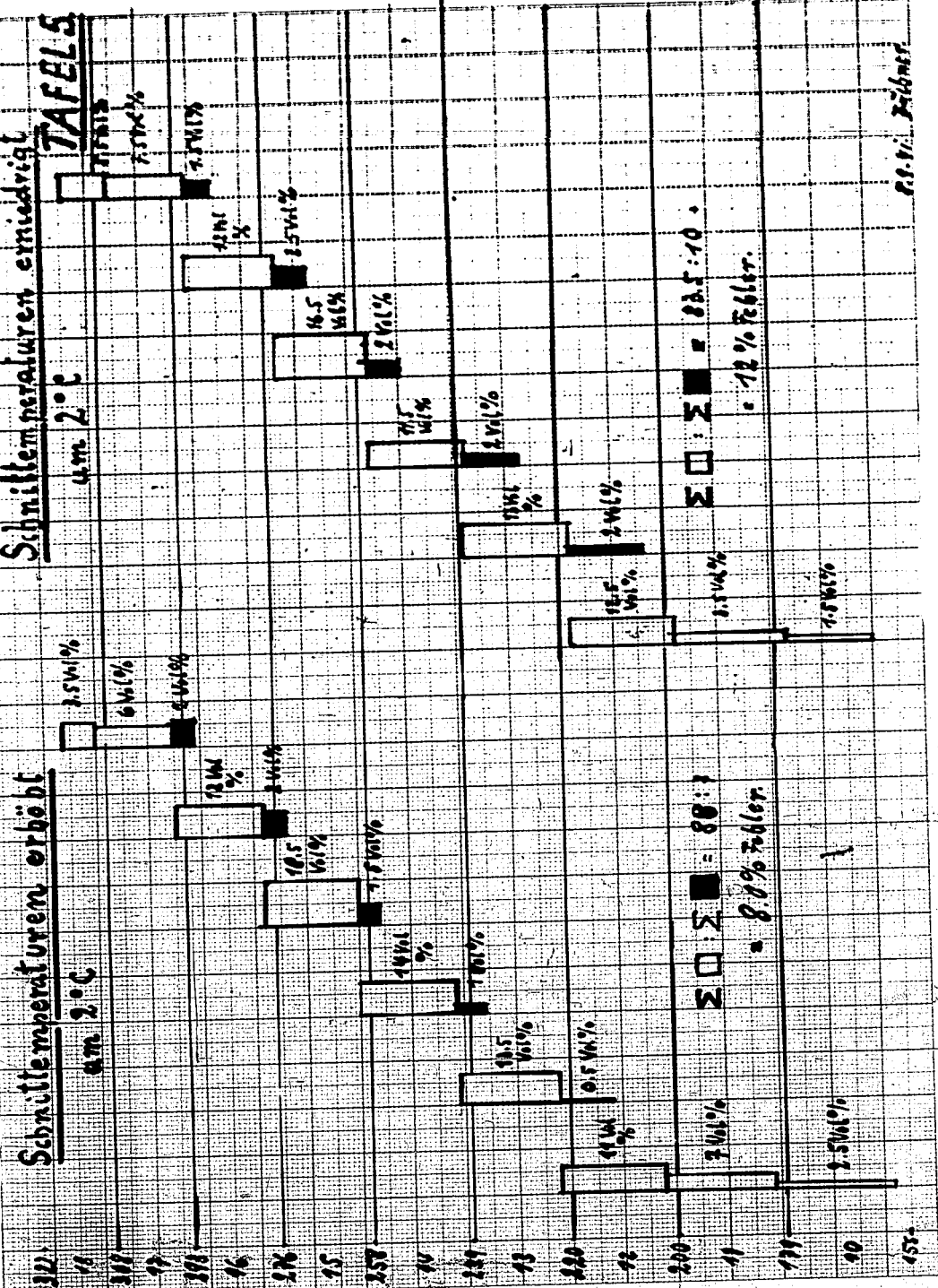
TAFEL 6.



1.4.71. F. Schneider

Schnitttemperaturen erhöht

am 2.0°C



Schnitttemperaturen erniedrigt

am 2.0°C

TAFELS

Dr. H. F. F. F.

0.50

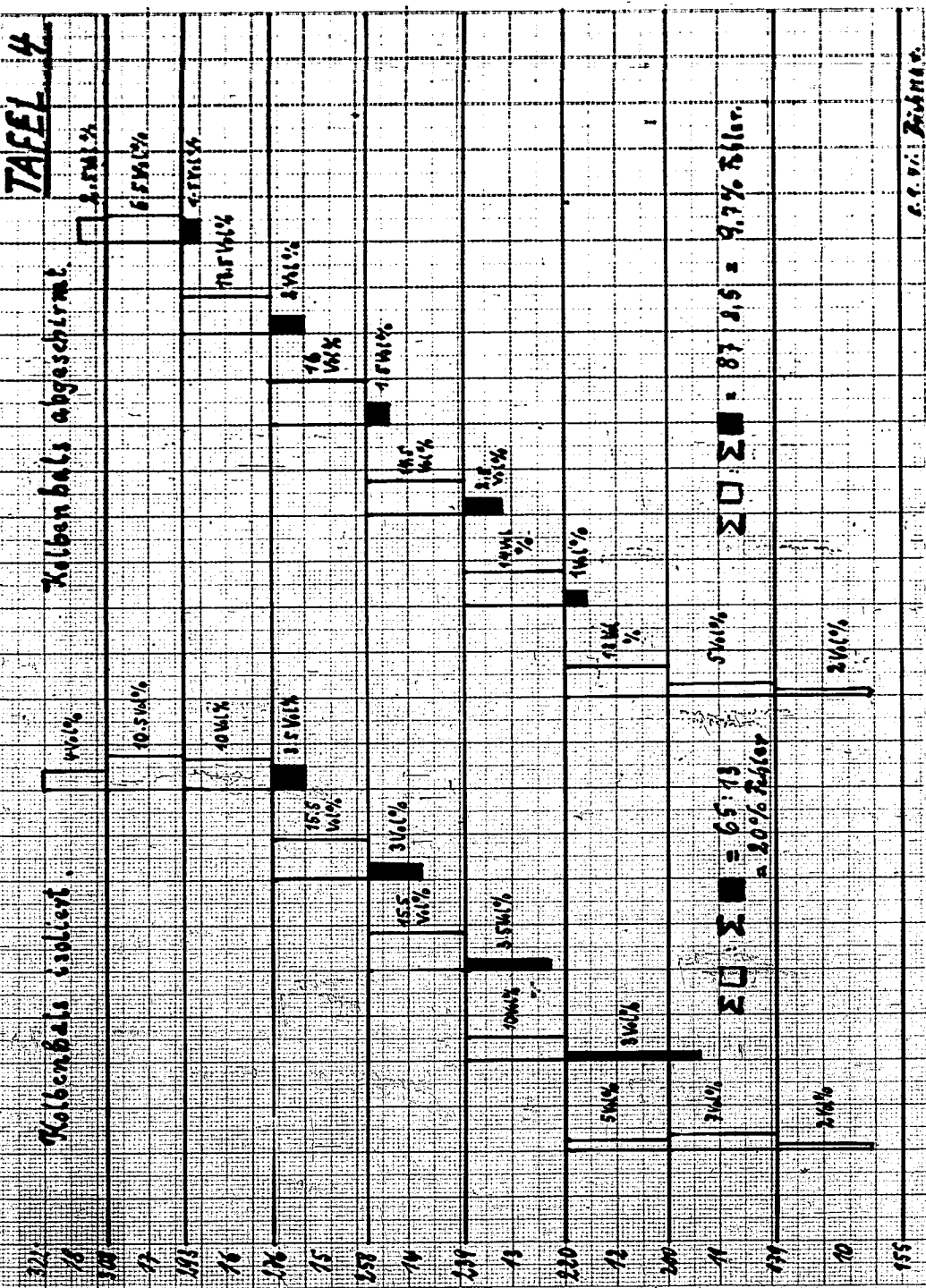
Σ □ = 83.5 = 10 = 12% Fehler.

Σ □ = 88% = 88% Fehler.

TAFEL 4

Kolbenbolz isoliert.

Kolbenbolz abgeschirmt.

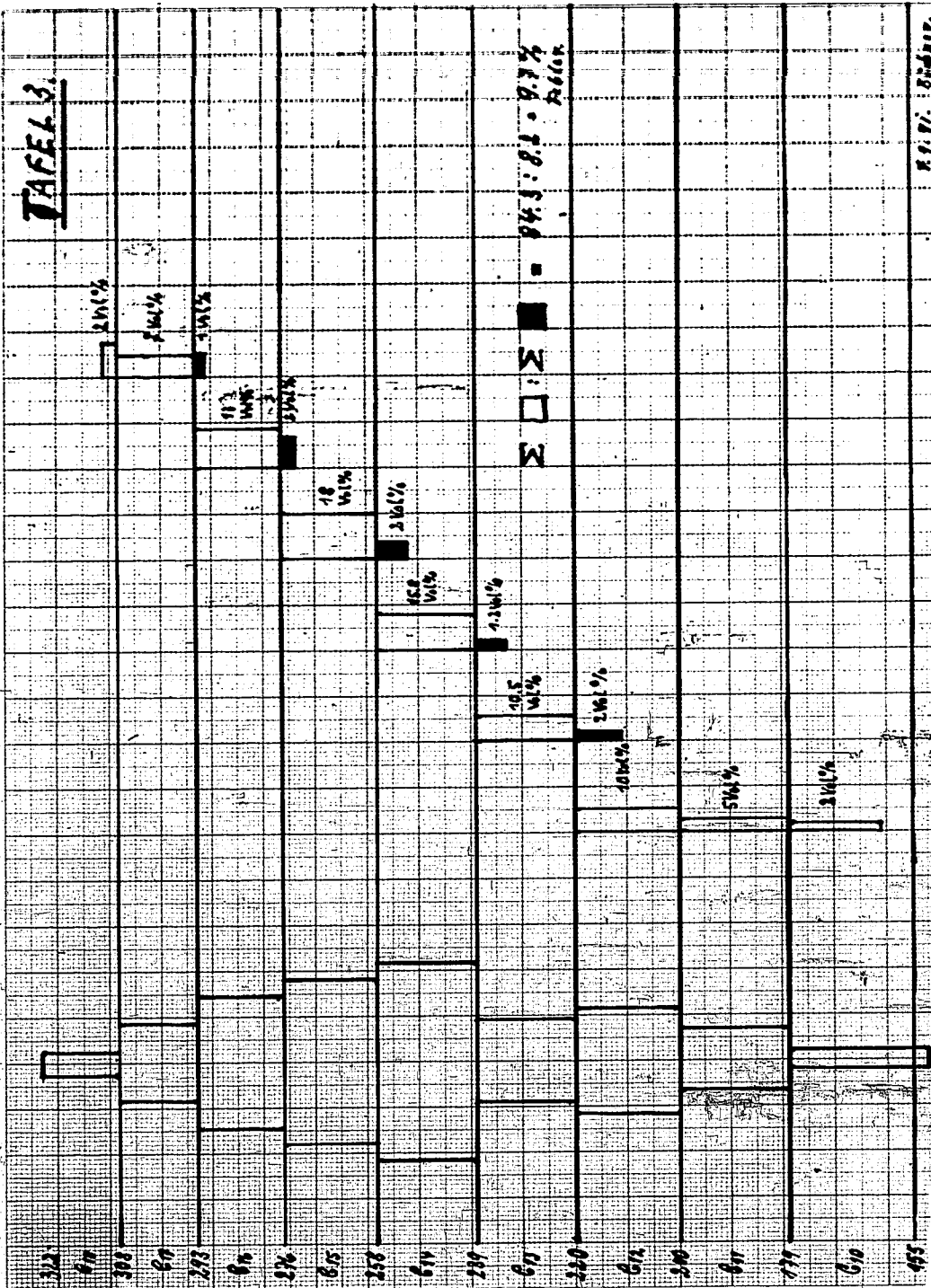


$\Sigma \square = 65.73$
= 80% Isolier

$\Sigma \square = 87.5 = 9.7% \text{ Schirm}$

150

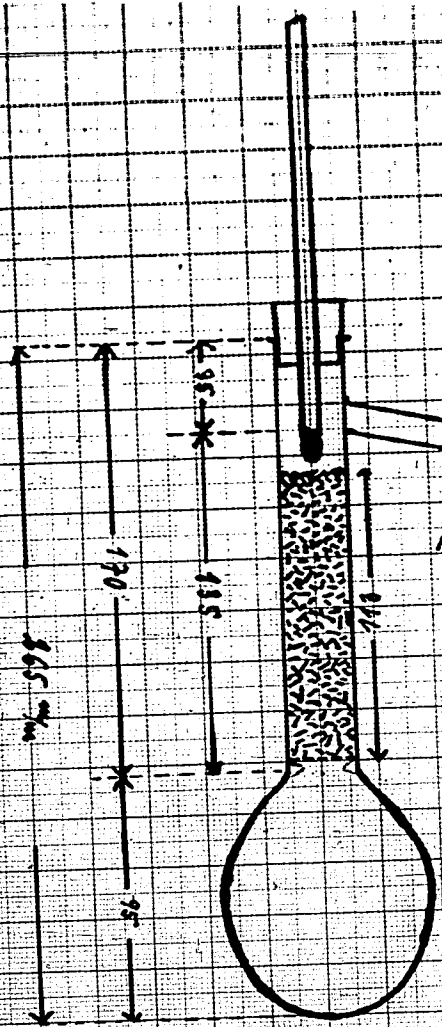
TAFEL 3.



K.P.T. 56400

TAFEL 2.

Pyramidenkolonne



Füllung \approx 5 kg Pyramiden
3 mm lang, 3 mm \varnothing
mit Mittelabteilerwand.

□ ○
M 1:1

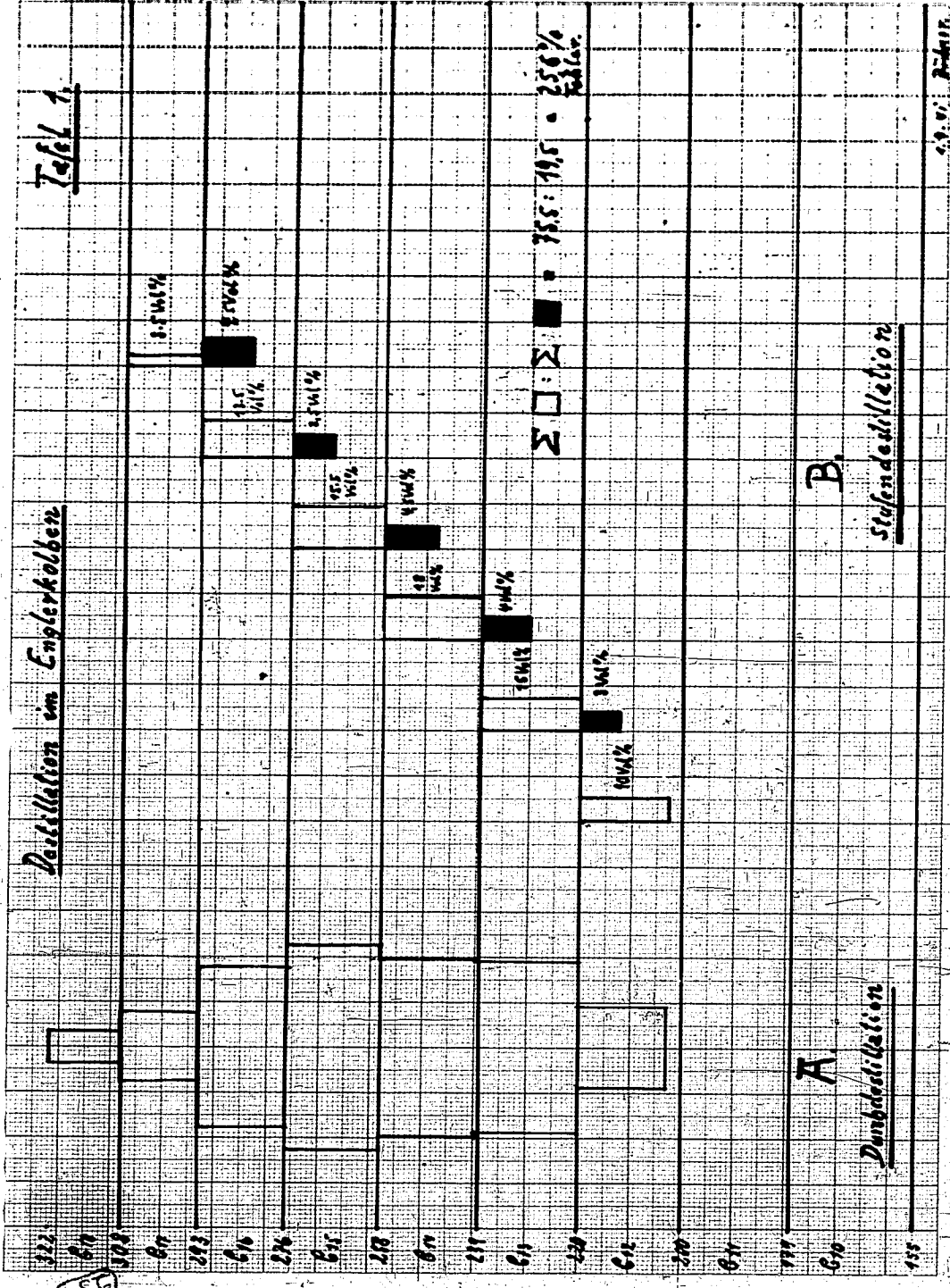
M. 1:2

4.9.41. Buchner

EST

Destillation im Englerkolben

Tafel 1.



F.S.G.

Oberhausen-Helten, den 19.8.1941.

Abt. VL Res/Pa.-

253

Analyse von olefinischen Schwerölen
und Reinalkoholen der Oxo-Synthese
nach dem Stand von August 1941.

I. Ausgangsöle.

A. Menge der Olefine.

Erfahrung: Nicht alle Olefine lagern bei der Oxo-Synthese gleich schnell an, manche überhaupt nicht. Daher ist nicht generell jede Olefinbestimmungsmethode anwendbar, weil es vorkommen kann, dass ein Teil der Olefine zwar analytisch bestimmbar ist, aber bei der Oxo-Synthese nicht reagiert.

Hiernach kann im strittigen Fall über die Menge der verwertbaren Olefine nicht mittels Olefinbestimmungsmethoden entschieden werden. Vielmehr müssen in diesen Fällen Modellversuche der Oxo-Synthese Aufschluss darüber geben, wieviel anlagerungsfähige Olefine enthalten sind.

Stand: Für die bis jetzt angelieferten und für die später vorgesehenen synthetischen Schweröle hat sich herausgestellt, dass die Jod-Rhodan-Zahl die Menge der anlagerungsfähigen Olefine richtig angibt. Diese Methode wird daher für die Olefinbestimmung vorgeschlagen, und zwar in der Ausführungsform nach Kaufmann.

Die gleichen Werte findet man durch Bestimmung des SPL vor und nach Hydrierung (SPL = Schwefelphosphorsäure-Lösliches). Die Bestimmung des SPL ist von uns über die alte Kattwinkel-Methode hinaus wesentlich verbessert worden, so dass sie jetzt in kürzester Zeit und mit kleinsten Mengen ausgeführt werden kann (Butyrometer-Methode).

Für die Durchführung von Oxo-Modellversuchen wurde ein geeignetes Gerät entwickelt, in welchem die Verarbeitung von

10 - 20 ccm des Öles in kurzer Zeit möglich ist. In diesem Gerät kann auch die Hydrierung vor der Bestimmung des SPL durchgeführt werden.

B. Molekülgrösse der Olefine.

Erfahrung: Molekulargewichtsbestimmungen geben nicht in jedem Fall ein richtiges Bild der Molekülgrösse der Olefine, sondern nur Mittelwerte und sagen ausserdem nichts aus über die Verteilung der Molekülgrössen. Bei Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Verbindungen sind nicht einmal die Mittelwerte richtig.

Für die Bestimmung der Verteilung der Molekülgrössen muss eine Fraktionierung des olefinischen Öles vorgenommen werden mit anschliessender Gruppenanalyse (Jod-Zahl usw.) der einzelnen Fraktionen.

Stand: Für die Fraktionierung sind bisher die verschiedensten Laborgeräte benutzt worden. Hier ist eine Einigung auf eine genormte Apparatur erforderlich.

C. Nebenbestandteile.

Erfahrung: Nebenbestandteile, welche die Bestandteile der Oxo-Synthese stören, sind bisher in unseren Primärprodukten nicht beobachtet worden.

Zu bestimmen sind lediglich die sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere die Alkohole.

Stand: Hierfür können die bereits eingeführten, allgemein bekannten Methoden angewendet werden, nämlich:

1. Bestimmung der OH-Zahl.
2. Bestimmung der CO-Zahl.
3. Bestimmung der NZ und VZ.

Ausführung in der mit Schreiben der I.G. vom 13.6.1940 vorgeschlagenen Form.

D. Struktur der Olefine.

Erfahrung: In Abhängigkeit von den Synthesbedingungen sind die Olefine entweder geradkettig oder in unbekannter Art und Menge wechselnd verzweigt. Analytische Methoden für diese Strukturänderungen sind bisher nicht bekannt.

Die einzige Möglichkeit zur Beurteilung der Struktur der

257

Ausgangsöle besteht in der Durchführung der Oxo-Synthese und der präparativen Darstellung und Analyse der einzelnen Alkohole.

Stand: Einzelheiten sind hierüber bisher nicht angearbeitet worden, wenn man nicht unsere Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet hierzu rechnen will.

Eine laufende Überwachung ergibt sich von selbst aus der genannten analytischen Untersuchung der technisch erzeugten Rein-Alkohole.

II. Fertigprodukte: Reinalkohole.

A. Natur der Fertigprodukte.

Als Fertigprodukte der neuen Oxo-Anlage sollen nur Reinalkohole hergestellt werden. Daraus ergibt sich für die Verrechnungsanalysen folgendes:

- 1.) Über kohlenwasserstoffhaltige Rohalkoholgemische brauchen einstweilen keine Vereinbarungen getroffen zu werden.
- 2.) Die Reinalkohole fallen als Erzeugnisse einer sorgfältigen Fraktionierung an. Hiermit ist gleichzeitig eine Bestimmung der Molekülgröße gegeben, welcher Umstand bei der analytischen Untersuchung ausgewertet werden kann.

B. Bestimmung der Alkoholmenge.

Erfahrung: Die Bestimmung der OH-Zahl ist ausreichend und genügt allen Anforderungen. Sämtliche Sekundäre Alkohole sind erfahrungsgemäß in den reinen Destillaten nicht enthalten.

Stand: siehe oben.

C. Nebenbestandteile.

Erfahrung: Als Nebenbestandteile können auftreten:

1. Kohlenwasserstoffe, herrührend von der Primär-Synthese, infolge mangelhafter Fraktionierung;
2. Primär gebildete sauerstoffhaltige Produkte, z.B. Alkohole, infolge mangelhafter Fraktionierung;
3. Nicht hydrierte Aldehyde;
4. Kohlenwasserstoffe, herrührend von Wasserabspaltung und oder Hydrierung von Alkoholen;

250

5. Höher molekulare sauerstoffhaltige Produkte der Oxo-Synthese (Dicköle, z.B. doppelt molekulare, sekundäre Alkohole, Ester, Säuren usw.).

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Menge der etwa vorhandenen primär gebildeten Alkohole bei richtiger Fahrweise so gering ist, dass sie vernachlässigt werden kann.

Etwa nicht hydrierte Aldehyde kommen praktisch nicht vor und würden sich leicht mittels der CO-Zahl erkennen lassen.

Die Menge der Kohlenwasserstoffe dagegen erreicht messbare Werte. Sie können leicht als Rest vom SPL bestimmt werden.

Die sogenannten Dicköle sind in den Reinkoholen bei richtiger Fahrweise nur in sehr geringer Menge enthalten. Eine gemeinsame Bestimmung ist bisher nicht möglich. Diese Menge lässt sich aber auf mehrere Weisen ermitteln:

a) Dicköle haben niedrige OH-Zahl, hohen Brechungsindex, hohe Dichte und sehr hohe VZ. Ihre Menge zeigt sich daher im Absinken der OH-Zahl und im Ansteigen von Brechungsindex, Dichte und VZ.

b) Eine Bestimmung der absoluten Menge ist möglich als Rückstand einer sorgfältigen, fraktionierten Vakuum-Destillation einer grösseren Menge des betreffenden Alkohols.

Stand: 1. OH-Zahl siehe oben.

2. CO-Zahl siehe oben.

3. Kohlenwasserstoffe mittels der SPL- und-Butyrometer-Methode, siehe oben.

4. Brechungsindex wie oben.

5. Dichte wie oben.

6. NZ, VZ wie oben.

7. Fraktionierte Vakuum-Destillation muss vereinbart werden.

D. Molekülgrösse der Alkohole.

Erfahrung: Bei richtigen Arbeiten liefert die technisch durchgeführte destillative Aufteilung saubere Molekülgrößen. Mit Ausnahme von C₁₈-ol werden alle anderen Alkohole paarweise anfallen. Dann interessiert das Mengenverhältnis der beiden Alkohole in den Gemischen. Dieses ist mit genügender Genauigkeit aus der OH-Zahl (nach Abzug der nicht alkoholischen Bestandteile) zu ermitteln. Weniger genau ist die Molekülgewichtsbestimmung.

259

Fehler können hierbei auftreten, wenn infolge mangelhafter Fraktionierung die benachbarten Molekülgrößen ebenfalls enthalten sind. Dies kann durch Heranziehung der Brechungsindizes nicht geklärt werden, da letztere sich bei den Isomeren überschneiden.

In diesem Fall kann eine befriedigende Aufklärung über die Verteilung der Molekülgrößen nur mittels fraktionierter Destillation erhalten werden, wobei anschliessend die OH-Zahl der einzelnen Fraktionen bestimmt wird.

Stand: 1. OH-Zahl siehe oben.

2. Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann, kryoskopisch mit 10%iger Lösung in Eisessig; Fehlergrenze $\pm 5\%$.

3. Fraktionierte Vakuum-Destillation muss vereinbart werden.

E. Struktur der Alkohole.

Erfahrung: Es hat sich gezeigt, dass die einzeln hergestellten Reinalkohole durch scharfe Fraktionierung weitgehend in ihre Isomeren zerlegt werden können. Letztere können dann mittels physikalischer und chemischer Daten näher gekennzeichnet werden.

Andere Methoden, welche die fraktionierte Destillation umgehen, wie z.B. optische Untersuchungen, kommen für die praktische Anwendung einstweilen nicht infrage.

Zur Herstellung von Einzelalkoholen wurden bisher bei der Kohlenwasserstoff-Fraktionierung jeweils der Vorlauf und die Zwischenläufe, welche isomere Olefine enthalten, ausgeschieden. Bei der vorgesehenen paarweisen Verarbeitung jedoch wird der zwischen den beiden Molekülgrößen übergehende Zwischenlauf ebenfalls in die Synthese eingesetzt. Auf diese Weise entstehen zusätzlich isomere Alkohole, deren Siedelage im Bereich der nächst niederen Molekülgrösse liegt.

Dieser Umstand erschwert bei paarweise hergestellten Alkoholen die Ermittlung der Struktur mittels fraktionierter Vakuumdestillation.

Stand: Einzelheiten sind bisher nicht ausgearbeitet.

F. Farbe und Metallgehalt.

Erfahrung: Bei normalem Betriebsgang sind die Produkte farblos.

200

Bei Betriebsstörungen jedoch können leichte Färbungen auftreten, vermutlich infolge Metallgehalts.

Stand: Einzelheiten sind bisher nicht bekannt.



III. Zusammenfassung.

Ausgangsöle.

A. Regelmässig auszuführen:

1. Engler Analyse.
2. a) Jod-Rhodan-Zahl.
b) SPL vor und nach Hydrierung.
3. OH-Zahl.
4. HZ, VZ.
5. CO-Zahl.

B. Zur genaueren Kennzeichnung:

1. Feinfraktionierung; Bestimmung der Jod-Rhodan-Zahl in den einzelnen Fraktionen.
2. Oxo-Modell-Synthese bis zu den Alkoholen, und Ermittlung von Menge und Eigenschaften derselben.

Fertigprodukte.

A. Regelmässig zu bestimmen:

1. OH-Zahl.
2. CO-Zahl.
3. HZ, VZ.
4. SPL.
5. Dichte.
6. Brechungsindex.

B. Zur Genaueren Kennzeichnung:

Fraktionierte Vakuum-Destillation und Bestimmung von 1 - 6 in den einzelnen Fraktionen.

gez. Roelen.

Oxo Analyse

Einsatz: B 728 - 730.

Co-Nies-Knick-Paraffinöl

Nr.:

Datum: 19. Okt. 1950

	Ausgangsl.				Reaktionsprodukt				
	Sekunden	Paraffine	Berechnet:		Sekunden	Paraffine	Berechnet:		
			i.M.: C _n	Olefine			i.M.: C _n	Olefine	
								Summe der Sauerstoffhaltigen i.M.: Ole C _m	
A) S.P.L. unbehandelt	40,5 %	57,5 %	-	-	37,0	63,1 %	-	-	
nach Hydrierung	10,0 "	-	30,5 %	14	100,0 %				
B) Rhodan-Zahl	39,7	-	30,5	-	1,9				
Dicht. - "	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OH - "	20	-	-	-	101	-	-	16,7	18
N. - "	0	-	-	-	0	-	-	9,3	-
H. - "	1	-	-	-	1	-	-	2,3	6
CO - "	3,3	-	-	-	0	-	-	2,3	12,5
Gruppen Analysen									
C) Perbrennung O-Gehalt	(0,60)							(7,2)	12
D) Platinmetrierte Siedestoffe	25%								14
Dichte									
Brechungsindex									

331 15

15
262

7. Mai 1941.

Herrn Dr. H a g e m a n n .

Betrifft: CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl.

Einleitend muß zur Klarstellung folgendes gesagt werden: Die von Herrn Dr. Roelen im Schreiben vom 6.5.41 gebrauchte Bezeichnung "Jodrhodanzahl" ist falsch und irreführend. Die Jodrhodanzahl ist von Kaufmann und Grosse-Öttringhaus entwickelt und benutzt eine Lösung von äquivalenten Mengen Rhodan und Jod. Diese Lösung hat, wie Grosse-Öttringhaus näher ausführt, wesentlich andere Eigenschaften als die reine Rhodanlösung. Lediglich für diese Methode ist aber der Ausdruck Jodrhodanzahl zulässig. Die von Herrn Dr. Büchner beschriebene Methode ist nicht die Jodrhodanzahlmethode sondern die rhodanometrische Jodzähl. Es wird bei ihr eine Lösung von reinem Rhodan verwendet, die in ihrem Verhalten wesentlich andere Eigenschaften aufweist.

Die von Herrn Dr. Roelen aufgestellte Behauptung, daß die in unserem Schreiben vom 5.3.41 vorgebrachten Gründe "in keiner Weise stichhaltig" sind, muß also im wesentlichen Punkten sachlich völlig unbegründet zurückgewiesen werden.

1.) Beschaffung der Chemikalien.

Laut Anordnung 13 der Reichsstelle Chemie vom 5.9.39 gehört Jod zu den beschlagnahmten Chemikalien. Für die jeweilige Beschaffung sind 3 Anträge erforderlich. Monatlich muß für Jod Zugang, Verbrauch, Abgang und Bestand gemeldet werden, ferner muß bei der Beschaffung eine eingehende Begründung gegeben werden, warum das Jod nicht durch andere geeignete Chemikalien ersetzt werden kann. Ich habe diese Anordnung stets sehr ernst nehmen lassen und wir haben grundsätzlich daher den Verbrauch an Jod so weitgehend wie möglich eingeschränkt. Bei dieser Lage einfach zu bestreiten, daß die benötigten Chemikalien "schwer beschaff-

bar" sind, halte ich für nicht vertretbar. Die Beschaffung des Eisessigs ist gleichfalls schwierig. Eisessig können wir nur auf Grund des Verbrauches von 1938 beziehen. Jeder Mehrverbrauch, der bei allgemeiner Einführung der Rhodanzahl ganz erheblich sein würde, muß eingehend begründet werden und ist nur statthaft, wenn keine Ersatzmöglichkeit für den Eisessig besteht. Die bei uns in Entwicklung befindliche Halbnikro-Bromzahl-Methode kommt mit etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ der Jodmenge aus, die für die Makromethode gebraucht wird und benötigt keinerlei Eisessig.

- 2.) Laut Schreiben von Herrn Dr. Hagemann vom 3.5.41 sollte sachlich zu den von Herrn Dr. Bühner vorgeschlagenen Methoden Stellung genommen werden, da von Herrn Dr. Hagemann beabsichtigt war, die Bestimmungsmethoden für die Untersuchungen für sämtliche Laboratorien verbindlich zu machen. Dr. Roelen behauptet in dem Schreiben vom 6.5.41, daß die Rhodanzahl in allen Fällen richtige Werte auch bei Benzin gibt. Ich habe in meinem Schreiben vom 5.3.41 ausführlich aus der Dissertation von Grosse-Öttringhaus zitiert, in der gezeigt wird, daß die Rhodanzahl in vielen Fällen klar versagt. Ich vermissе in dem Schreiben von Roelen jede Stellungnahme zu diesen klaren Zahlenangaben, die nicht mit allgemeinen Redensarten, sondern lediglich durch exakte zahlenmäßige Nachprüfung erfolgen kann. In dieser Dissertation ist ausgeführt, daß die Rhodanzahl in der Überwiegenden Zahl von Fällen bei Benzinuntersuchungen keinen eindeutigen Haltepunkt gibt. Ich zitiere nochmals:

Bezeichnung des Benzins	Versuchsdauer	Rhodanzahl	Versuchsdauer	Rhodanzahl
65 - 95	12 Std.	1,9	24 Std.	2,7
Shell-Benzin	12	31,3	37	37,7
Deutsch.Crackbenzin	12	77,1	37	87,4
Crackbenzin	15	81	39	90
Leuna-Benzin	12	5,9	37	8,4
Schwerbenzin	15	2,5	38	4,1
Shell-Frakt.Kraftst.	15	3,2	38	5,9
Petroleum	15	2,1	38	4,8
Diesel-Shell-Gasöl	15	14,6	38	21,7
Raff.Druckdestillat	15	77,2	39	86,5
Amerikan. Rohöl	15	22,6	39	33,7
Deutsches "	15	16,1	39	25,0
Getopptes Rohöl	15	22,2	39	36,4
Spindelraffinat	15	5,2	39	11,3

Weitere etwa 50 Zitate zeigen in jedem Falle das Versagen der Rhodanzahl. Da Herr Dr. Rottig als Assistent des Herrn Prof. Kaufmann diese Bestimmungen zum Teil selber mit überwacht hat und wir daher ganz eindeutig wissen, daß die rhodanometrische Jodzahl unbrauchbar ist für Benzine und Dieselöle, so muß ich die Methode für den von Herrn Dr. Hagemann gewünschten Zweck als verantwortlicher Leiter des Laboratoriums auch weiterhin trotz der durch Zahlen unbelegten Behauptung von Herrn Dr. Roelen, daß die Methode in allen Fällen richtig Werte gibt, als unbrauchbar zurückweisen. Bei der Verschiedenheit der in unserem Laboratorium behandelten Benzine wäre die Anwendung dieser Methode einfach nicht zu verantworten. Es ist vielleicht möglich, daß bei Anwendung der Methode auf immer die gleichen Benzine bzw. Öle hauptsächlich gradkettiger Struktur, beispielsweise auf die Bestimmung der Olefinzahl lediglich in Dieselölen der RB-Erzeugung, die Methode einigermaßen brauchbare Werte liefert. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß die Methode für kompliziertere Benzine dann anwendbar ist. Bei Spaltbenzinen, Poly-Benzinen usw. versagt die Methode. Ergänzend zu den Zitaten aus der Dissertation von Grosse-Öttringhaus ist noch zu sagen, daß in den meisten Fällen, in denen die Rhodanzahlmethode versagt hat, die Jodrhodanzahlmethode konstante Endwerte ergab.

- 3.) Bestätigt werden kann dagegen von uns die Angabe von Dr. Roelen, daß bei der rhodanometrischen Jodzahl Fehler auftreten, wenn hydroxylartige Stoffe zugegen sind. Auf diese Schwierigkeit ist in der Beschreibung von Dr. Büchner vom 21.2., die mit Schreiben von Dr. Hagemann uns übersandt wurde, leider in keiner Weise hingewiesen, und die von Dr. Roelen etwas geheimnisvoll in Klammern erwähnte geeignete Blindwertbestimmung bei Anwesenheit hydroxylhaltiger Stoffe ist nicht näher beschrieben, so daß es mir nicht möglich ist, hierzu Stellung zu nehmen. Bei höheren OH-Gehalten treten jedenfalls durch Polymerisation des

Dirhodans ganz erhebliche Abweichungen auf. Zu den im Schreiben Dr. Roelen erwähnten Ausführungsvorschriften Dr. Böhmers vom 6.5.41 kann gleichfalls keine Stellung genommen werden, da sie z.Zt. mir noch nicht bekannt sind.

CO-Zahl-Bestimmung.

Hinsichtlich der CO-Zahl-Bestimmung können wir die Angabe Dr. Roelens bestätigen, daß bei reinen Substanzen eine Erhitzungsdauer von 1 Std. unschädlich ist. So wurde bei einer Carbonylzahl gefunden nach 5 Min. CO₂-Zahl 680, 10 Min. 680, 20 Min. 680, 30 Min. 680, 60 Min. 680. Auf der anderen Seite glaubten wir aber, daß wir die ausdrückliche Angabe Leites (Forschungslabor I.G. Ludwigshafen) nicht unbeachtet lassen dürften, der in seiner Arbeit besonders betont, daß bei längerer Kochdauer die Gefahr besteht, daß durch evtl. vorhandene, beispielsweise aus der Fetthärtung oder für unsere Zwecke auch aus der Fischersynthese stammenden Metallspuren ein Abbau des Hydroxylamins erfolgt. Aus dem Schreiben von Dr. Roelen geht nicht hervor, ob diese Angaben Leites inzwischen als durch Untersuchungen im Laboratorium Roelen überholt gelten können oder ob es eine wirksame Methode gibt, um sich gegen diese schädlichen katalytischen Einflüsse mit Sicherheit zu schützen.

Nicht in Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen ist die Mitteilung Dr. Roelens, daß bei niederen Aldehyden, dann richtige CO-Zahlen bei kurzer Erhitzungsdauer erzielt werden, wenn diese in konzentrierter Form vorliegen. Wir haben vielmehr auch bei verhältnismäßig hohen Verdünnungen, d.h., bei CO-Zahlen von ungefähr 20 nach 5 Min. genau den gleichen Wert gefunden, wie nach 30 Minuten, so daß sich aus diesen Versuchen nicht die Notwendigkeit ergibt, länger zu kochen. Übrigens widerspricht die von Roelen selbst in seinem Schreiben aufgeführte Tabelle durchaus der sonst von Roelen vertretenen Meinung, daß für höhere Aldehyde zur vollständigen Umsetzung eine längere Kochdauer nötig ist, denn aus der Tabelle ergibt sich, daß bei einer Konzentration von ungefähr 10 - 15 % selbst bei

Aldehyden von C₁₁ bis C₁₇ Kettenlänge schon 5 Min. Kochdauer vollständig genügen, um die endgültige CO-Zahl zu geben. Warum also 60 Min. gekocht werden soll, ist aus dieser Tabelle nicht ohne weiteres ersichtlich. Auf der anderen Seite verfügen wir natürlich nicht über annähernd die gleiche Erfahrung in der Bestimmung ausgesprochen hochmolekularer Aldehyde wie sie das Forschungslaboratorium hat. Wie wir schon im Schreiben vom 5.3. ausführten, haben wir unseren Vorschlag, von der Vorschrift Leites nicht abzuweichen, mit der Einschränkung gemacht, daß "nicht irgendwelche besonderen Gründe dafür vorliegen sollten", über die sich Herr Dr. Bühner vielleicht näher äußern könnte. Es würde uns sehr interessieren zahlenmäßiges Material über folgende Punkte zu erhalten:

- 1.) Einfluß der Verdünnung auf die notwendige Bestimmungsdauer,
- 2.) Einwirkung der Molekulargröße auf die notwendige Bestimmungsdauer,
- 3.) Vermeidung des Einflusses schädlicher Metallverbindungen, die nach unserer Auffassung außerordentlich leicht in allen Fischer-Produkten vorhanden sein könnten bei längerer Erhitzungsdauer.

Wir halten aber eine zahlenmäßige Belegung dieser 3 Punkte für notwendig, bevor von den ausdrücklichen Vorschriften Leites abgewichen wird. Ich nehme an, daß derartige Beleganalysen ja bei der reichen Erfahrung und bei der Zusammenarbeit mit der I.G.-Farbenindustrie ohne weiteres und ohne viel Mühe zur Verfügung gestellt werden können.

Die Begründung für die Änderung des Faktors habe ich ausführlich gegeben. Da es sich hier mehr oder minder um eine Zweckmäßigkeitsfrage handelt, würde ich glauben, daß man die Festsetzung des Faktors für den allgemeinen Gebrauch auf der RB einer Diskussion der Beteiligten Laboratoriumsleiter überläßt, wo man dann die Zweckmäßigkeit des Roelen'schen Faktors oder des von uns verwendeten und von Leite vorgeschlagenen Faktors im Rahmen der RB-RCH-Arbeiten festlegen kann. Vorläufig stehe ich noch zu den s.Zt. ausgeführten Überlegungen.

OHF Kaufmann
am 13. Juni 1908
[Signature]

Vorschlag des Untersuchungs-Laboratoriums der I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft Ludwigshafen a./Rhein

zur
Untersuchung und Bewertung von Produkten des Oxovertrages.

Allgemeine Bemerkung: Der Hersteller eines Oxoproduktes gibt jeweils - auf Grund seiner Kenntnis der Ausgangs - Olefin-Paraffinfraktion, der Reaktionsbedingungen, sowie der Aufarbeitung des gelieferten Produktes an, welche Kettenlänge dem als Hauptbestandteil in dem betreffenden Produkt enthaltenen Aldehyd, Alkohol oder der Säure zukommt.

Zur Untersuchung werden bestimmt:

- 1.) Die Siedeanalyse im Vakuum bzw. Hochvakuum bei vereinbarten, konstant gehaltenen Drucken und genau vereinbarter Apparatur und Arbeitsweise.
- 2.) Der Gehalt an Aldehyd, Säure und Alkohol durch die Bestimmung der Carbonyl-, Säure- und Hydroxylzahl nach folgenden Methoden:

a.) Säurezahl-Bestimmung:

5 g der Probe werden mit etwa 50 ccm neutralem 95 %igem Toluolsprit gelöst und gegen Phenolphthalein mit 1 n Natronlauge titriert.

- a = angewandte g Probe
- b = verbrauchte ccm 1 n Natronlauge

$$\text{Säurezahl} = \frac{b}{a} \cdot 56,112.$$

Sollten ausnahmsweise so stark eigen gefärbte Produkte vorliegen, dass der Phenolphthaleinumschlag nicht zu erkennen ist, kann die Indikation auch mit Alkaliblauf oder die Titration nach elektrometrischen Methoden auf einen bestimmten pH-Wert erfolgen.

b.) Carbonylzahl-Bestimmung:

Erforderliche Lösungen.

- 1.) Hydroxylamin-Reagens: 40 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 30 ccm Wasser gelöst, mit 300 ccm 95 %igem Alkohol (auch gemäss den Vergällungsvorschriften mit Benzol oder Toluol vergällter Sprit) gemischt und unter Rühren mit 600 ccm 0,5 n alkoholischer Natronlauge versetzt. Die Mischung wird mit 10 ccm Bromphenolblaulösung

(siehe unter 2) versetzt und filtriert.

2.) Bromphenolblaulösung: 0,1 g Bromphenolblau wird mit 3 ccm 0,5 n Natronlauge bis zur völligen Lösung verrühren, worauf mit 25 ccm Wasser verdünnt wird.

Ausführung:

2 g der Probe (bei carbonylarmer Produkten entsprechend mehr) werden im 150 ccm Erlencmeyerkolben mit 75 ccm Hydroxylamin-Reagens eine Stunde auf dem Dampfbad am Rückflusskühler erhitzt und nach dem Erkalten mit 0,5 n Salzsäure bis zum Farbumschlag nach grünlich-gelb titriert. - Gleichzeitig werden 75 ccm des Hydroxylamin-Reagens als Blindversuch ohne Substanzzugabe ebenso behandelt.

Sind für a g Probe im Hauptversuch b ccm 0,5 n Salzsäure und im Blindversuch \bar{c} ccm 0,5 n Salzsäure verbraucht worden, so beträgt die

$$\text{Carbonylzahl} = \frac{a-b}{a} \cdot \frac{29,55}{\frac{b}{2}} \quad 28,05$$

Anmerkung: Bei stark dunklen Produkten können die Titrationsen gegebenenfalls potentiometrisch erfolgen.

c.) Hydroxylzahl-Bestimmung.

In ein Reagenzrohr, das etwa in der Mitte nicht zu eng ausgezogen und abgeschnitten ist, werden nacheinander 1/25 Grammequivalent des Alkohols und 1/20 Mol Essigsäureanhydrid (= 5 ccm = 5 g) eingewogen, worauf das Rohr noch soweit als möglich mit Pyridin (etwa 3 ccm) beschickt und abgeschmolzen wird. Das Rohr wird im Kupferblock eine Stunde bei 120° gehalten und nach Abkühlung in eine bereits 20 ccm Pyridin enthaltende Pulverflasche (von 1 Ltr. Inhalt mit eingeschlifffenen und gefetteten Stopfen) fallen gelassen, sodass es zerspringt und beide Flüssigkeiten sich mischen. Danach werden 15 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch 15 Minuten stehen gelassen worauf 50 ccm neutralisierter Alkohol zugesetzt und mit 1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert wird. - Der Wirkungswert des Essigsäureanhydrids wird in gleicher Weise jedoch ohne Zugabe der Probe ermittelt.

- a = angewandte g Probe
- c = eingewogene g Essigsäureanhydrid
- v = verbrauchte ccm 1 n Natronlauge
- w = Wirkungswert des Essigsäureanhydrids, ausgedrückt in ccm 1 n Lauge für 1,000 g Essigsäureanhydrid (aus Blindversuch berechnet)

$$\text{Hydroxylzahl} = \frac{9 \cdot W - Y}{n} = 55,112 + \text{Säurezahl.}$$

Die ermittelten Zahlen werden auf die entsprechenden Verbindungen der vom Hersteller angegebenen Kettenlänge umgerechnet. Bei Abwesenheit von anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (Ester, Ather Säureanhydrid) muss der aus den 3 Zahlen errechnete Sauerstoffgehalt mit dem in der 'rob. direkt bestimmten' Sauerstoffgehalt (Vergleiche Zeitschrift für analyt. Chemie 119(1939) S 245-263 und Berichte 73 (1940) S 391 ufg.) übereinstimmen. Gegebenenfalls muss dann auf solche Verbindungen geprüft und ihr Gehalt quantitativ bestimmt werden. Der Gehalt an Estern kann durch die Bestimmung der Verseifungszahl ermittelt werden, wobei natürlich auch die vorhandenen Säuren und Säureanhydride erfasst werden. Ebenso würden die bei Anwesenheit von Aldehyden bei der Verseifung durch die Cannizzaro'sche Reaktion entstehenden Säuren mit erfasst werden. Durch Isolierung des nicht verseiften Anteils und exakte Bestimmung von dessen Carbonylzahl wird der Anteil an Carbonylverbindungen erfasst, der die Cannizzaro'sche Reaktion nicht erlitten hat (grösstenteils also aus Ketonen besteht). Durch entsprechende Umrechnung lässt sich somit der bei der Durchführung der Verseifungszahl durch Cannizzaro'sche Umlagerung neu entstandene Anteil Säure ermitteln. Die Esterzahl ergibt sich dann aus Verseifungszahl - (Säurezahl + Säurezahl der durch Cannizzaro-reaktion neu entstandenen Säuren).

Bei Anwesenheit von Säureanhydriden würden sowohl die Säurezahl als auch die Esterzahl je um die Hälfte des vorhandenen Anhydrids zu hoch gefunden werden, wenn die Bestimmung der Säurezahl nach der üblichen oben angegebenen Methode erfolgt.

Wir führen deshalb daneben noch eine Bestimmung der Säurezahl in Pyridinlösung nach folgender Vorschrift aus:-

3-5 g der Probe werden mit etwa 50 ccm Pyridin warm gelöst, mit 15 ccm Wasser versetzt und etwa 5-Minuten am Rückflusskühler im schwachen Sieden erhalten, worauf abgekühlt, mit etwa 50 ccm neutralem Toluolsprit verdünnt und mit 1 n Lauge gegen Phenolphthalein titriert wird. - Der Laugeverbrauch wird in Säurezahl umgerechnet und entspricht dem Gehalt an freien Säuren einschliesslich Säureanhydriden. Dadurch wird die vorhandene Säure und das ganze Anhydrid erfasst. Die Differenz gegen die übliche S.Z. ergibt mit 2 multipliziert die dem Anhydrid entsprechende Säurezahl. //.

(51)

-4-

Erreicht der Sauerstoffgehalt der so ermittelten Verbindungen (freie Säuren, Säureanhydride, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole) in seiner Summe nicht den direkt bestimmten Sauerstoffgehalt, so kann der Unterschied nur noch durch die Anwesenheit von Äthern bedingt sein.

Ein Gehalt an Paraffinen kann, wenn nötig nach folgender Vorschrift bestimmt werden:

Etwa 60 g des Fettalkohols werden mit etwa 200 ccm Petroläther (Kp. 30-50°) gelöst, über Nacht mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petroläther auf dem Wasserbad verjagt und der Rückstand in einem Kolben unter Durchsaugen eines geringen, getrockneten Luftstroms bei einem Luftdruck von 20-30 mm Quecksilbersäule 1/2 Stunde im Wasserbad von 60° von den letzten Petrolätherresten befreit.

50 g des so getrockneten Fettalkohols, dessen Hydroxylzahl zu H bestimmt sei, werden in 200 ccm absolutem - mit metallischem Natrium getrocknetem - Äther gelöst. Zu dieser in einem Rührkessel befindlichen Lösung wird bei 10-15° C innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von H · O,119 g Chlorsulfonsäure (in H · O,119 · 1,3 ccm absolutem Äther gelöst) eintropfen gelassen, wonach mit etwa 10 ccm absolutem Äther nachgespült wird. Nachdem die Mischung noch 20 Minuten bei 10-15° C nachgerührt wurde, wird sie in eine Mischung von 100 g Eis, 100 ccm Wasser, 2 · H · O,119 ccm 10 n Natronlauge eingerührt und mit Äther nachgespült. Sollte die entstehende Emulsion gegen Brillantgelbpapier nicht alkalisch reagieren, so ist noch eine entsprechende Menge Natronlauge nachzusetzen. Die Mischung wird mit Hilfe von 100 ccm Toluolsprit in einen Scheidetrichter übergespült und 6 mal nacheinander mit je 150 ccm Petroläther (Kp. 30-50° C) ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden noch einmal mit einem Gemisch von 40 ccm Toluolsprit und 60 ccm Wasser gewaschen, auf dem Wasserbad unter gelindem Sieden auf etwa 50 ccm eingengt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dem Filtrat wird der Petroläther im Wasserbad verjagt und der Rückstand unter Durchsaugen eines geringen getrockneten Luftstromes bei einem Luftdruck von 20 - 30 mm Quecksilbersäule eine 1/2 Stunde im Wasserbad von 60° C erhitzt und gewogen.

Der erhaltene Rückstand enthält neben den Paraffinen fast immer noch unsulfurierte sauerstoffhaltige Verbindungen, deren Menge aus dem Sauerstoffgehalt des Rückstands zu berechnen ist. Hierzu wird v. c. //

Rückstand durch Elementaranalyse der Gehalt an C und H und somit an Sauerstoff bestimmt.

Der gefundene Sauerstoffgehalt wird mit Hilfe der angegebenen Kettenlänge auf Alkohol bzw. Aldehyd umgerechnet und vom gefundenen Unsaufierten abgezogen. Der Rest drückt den Gehalt an Paraffinen aus.

Dr. V. ...