

Ozew

Oberhausen-Holten, den 19.8.1941.

Abt. FL Hoo/Pa.-

Bag Target

30431-30/4.02

00000806

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 cem des Öles in kurzer Zeit möglich ist. In diesem Be-  
rät kann auch die Hydrierung vor der Bestimmung des SPL durch-  
geführt 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 Ver-  
bindungen 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 Labor-  
geräte 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 Verbindun-  
gen, 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 N3 und VZ.

Ausführung in der mit Schreiben der I.G. vom 13.6.1940 vorge-  
schlagenen Form.

### D. Struktur der Olefine.

**Erfahrung:** In Abhängigkeit von den Synthesbedingungen sind die Ole-  
fine entweder geradkettig oder in unbekannter Art und Menge  
wechselnd verzweigt. Analytische Methoden für diese Strukturän-  
derungen sind bisher nicht bekannt.

Die einzige Möglichkeit zur Beurteilung der Struktur der

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

Stand: Einzelheiten sind hierüber bisher nicht ausgearbeitet 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 Reinalkohole.

## 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. 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;

5. Höher molekulare sauerstoffhaltige Produkte der Oxo-Synthese (Dicköle, s.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 Reinalkoholen bei richtiger Fahrweise nur in sehr geringer Menge enthalten. Eine gemeinsame Bestimmung ist bisher nicht möglich. Eine 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  $C_{18}$ -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.

Fehler können hierbei auftreten, wenn infolge mangelhafter Fraktionierung die benachbarten Molekülgrößen ebenfalls enthalten sind. Dies kann durch Heransiehung 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 + - 5%.

3. Fraktionierte Vakuum-Destillation muss vereinbart werden.

#### E. Struktur der Alkohole.

Erfahrung: Es hat sich gezeigt, dass die einzelnergestellten 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 Übergangende 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 normalen Betriebsgang sind die Produkte farblos.

00000811

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

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. NZ, VZ.
5. CO-Zahl.

##### B. Zur genaueren Kennzeichnung:

1. Feinfraktionierung; Bestimmung der Jod-Rhodan-Zahl in den einzelnen Fraktionen.
2. Oxe-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. NZ, 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.

g - OXO

00000813

Analyse von olefinischen Schwerölen und  
Reinalkoholen der Oxo-Synthese.

Bemerkungen zum Schreiben der Ruhrchemie v. 19.8.1941.  
- (Entwurf, nur für den internen Gebrauch von Leuna)

Zu I) Ausgangsöle.

A) Menge der Olefina.

Es ist bekannt, daß die verschiedenen Bestimmungsmethoden der Olefine nicht gleichwertig sind und zu Trugschlüssen Anlaß geben können. - Die Bestimmung des Phosphor-Schwefelsäurelöslichen wurde auch in unseren Laboratorien für die Beurteilung von Crack-olefinen (nicht aber Synolprodukte) als recht zuverlässig gefunden. In relativ guter Übereinstimmung scheinen damit die Bromzahlen nach Klein (Bromierung bei tiefer Temperatur) zu stehen, doch sind hierüber noch mehr Erfahrungen zu sammeln. (Nach dem Laborbericht von Schlenok, Oppau gibt bei verzweigten und kurzkettigen Olefinen auch die Bromierung bei tiefer Temperatur zu hohe Werte). Desgleichen werden noch Versuche mit der Hydrierzahl (Pt-Katalysator aus Pt.O<sub>2</sub>) ausgeführt. - Die Jodrhodanzahl wurde speziell zur Beurteilung von Ausgangsprodukten für das Oxo-Verfahren noch nicht eingesetzt (Umständlichkeit), doch ist ihre Zuverlässigkeit unbestritten.

~~Modellversuche zur Erprobung der Reaktionsfähigkeit der Olefine werden bei uns nicht ausgeführt.~~

B) Molekülgröße.

Daß zur Charakterisierung der Molekülgröße eine genaue fraktionierte Destillation notwendig ist, wurde von Leuna schon durch Schreiben vom 16.7.40 betont. - Bezüglich der Destillations-Apparatur ist zu bemerken, daß die in der I.G.-A.20/1 vereinbarte Vakuumdestillationseinrichtung in keiner Weise ausreicht, um den Bedürfnissen einer Feinfraktionierung gerecht zu werden. - Wir schlagen die im Versuchslabor entwickelte Vakuumapparatur vor. (Zeichnung und Beschreibung wird bis zur Besprechung in Lu angefertigt).

Eag Target

3048/30/4-02

1) bei geringen Mengen Kohlenwasser-  
stoffen

ist die Methode des ~~Kohlens~~ Absorbierens  
<sup>im  $\frac{1}{2}$  50%  $\frac{1}{2}$  95%</sup>  
zu ungenau. Erst nach sehr  
langem Stehen bildet sich  
eine Schicht.

2.) Sulfierung m.  $\text{CS}_2$  &  $\text{H}_2$   
erscheint brauchbar  
(s. fernstudien)

Wey

00000814

C) Nebenbestandteile.

Die von der Ruhrchemie erwähnten Bestimmungen der OHZ und COZ nach dem Vorschlag der I. G. Ludwigshafen vom 13.6.40 können durch die wesentlich vereinfachte Methodik des Versuchslabors M ersetzt werden (s. Anhang).

D) Struktur der Olefine.

Versuche wurden in Leuna noch nicht unternommen. Es erscheint aber möglich, das Verfahren von Saarschmidt-Leithe (Adsorption an  $SbCl_5$ ) zu verwerten, nachdem die Olefine hydriert wurden.

Zu II. Fertigprodukte : Reinalkohole.

Zu B). Die Bestimmung der Alkoholmenge nur auf Grund der OHZ erscheint uns bei den hochprozentigen Reinalkoholen durchaus nicht ausreichend, da sowohl durch analytische Fehler als auch kleiner Schwankungen der Molekülgröße das Ergebnis leicht unsicher werden kann. Es ist sicherer, hier die Summe der Nebenbestandteile von 100% abzuziehen. - Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe. Es wäre zwar sehr elegant, wenn ihre Bestimmung als nicht absorbierbare Bestandteile an Phosphorschwefelsäure möglich wäre, doch bestehen bei uns dagegen noch Bedenken. - Die Sulfierung mit Chlorsulfonsäure (gemäß dem Vorschlag der I. G. Ludwigshafen vom 13.6.40) ergab sowohl im Versuchslabor wie im Analyt. Labor noch gewisse Schwierigkeiten.

Zu D). Molekülgröße der Alkohole.

Eine direkte kryoskopische Mol-Gewichtsbestimmung in Benzol ergibt nach unseren Erfahrungen bei Alkohol immer zu hohe Werte (Assoziation). Es erscheint nicht ohne weiteres einleuchtend, daß eine Mol. Gew. Bestimmung in Eisessig diesen Fehler ganz beheben sollte.

Die Struktur der isomeren Alkohole zu erkennen, dürfte bei den vorliegenden C-Zahlen wahrscheinlich nur sehr schwer möglich sein.

III. Zusammenfassung.

Im wesentlichen können wir uns den Vorschlägen der Rohrohre anschließen. Es kann für den Verkehr zwischen Rohchemie und I.G. folgender Vorschlag gemacht werden:

Für die Ausgangsöle:

## A) Regelmäßig auszuführen

- 1 ) Dichte
- 2 ) Engler-Analyse
- 3 ) SPL (Schwefelphosphorsäurelösliches nach der Rohrohren Methode oder Bronz Zahl nach Klein oder Hydrierzahl) In Zweifelsfällen auch die Jod-Rhodanzahl.)
- 4 ) OH-Zahl (s. Anlage)
- 5 ) GO-Zahl (s. Anlage) (u. Umständen)
- 6 ) NZ, VZ. (u. Umständen)
- 7 ) Mol.-Gewicht (u. Umständen)

## B) Zur genaueren Kennzeichnung.

- 1 ) Feinfraktionierung und Analyse der einzelnen Fraktionen, evtl. Strukturuntersuchungen.

In den Fertigprodukten sind regelmäßig zu bestimmen:

- 1 ) OH-Zahl
- 2 ) GO-Zahl
- 3 ) NZ, VZ. (u. Umständen)
- 4 ) Neutralöl mit Phosphorschwefelsäure oder Chlorsulfonsäure.
- 5 ) Dichte
- 6 ) Brechungsindex.

Zur genaueren Kennzeichnung fraktionierte Destillation und Analyse der Fraktionen.

Für den Verkehr der Oxogesellschaft mit Henkel als Produkt abnehmer schlagen wir vor, sich auf die folgenden Bestimmungen zu beschränken.

- 1) OH-Zahl
- 2) Molekülgröße durch Destillation
- 3) Neutralöl.

4) *Wasser, Dampf, ...*

Verteilung:

Dr. Herold  
 Dr. Zepf  
 Dr. Wenzel  
 Dr. Gemasener/Berg  
 Dr. Eckhardt.  
 2 x Reserve

*Rehmann*

Hydroxylzahlbestimmung.

I. Neutral reagierende Substanzen S. Z. = 0 oder sehr klein

In einem 300 ccm Erlenmeyerkolben mit Schliff wird die Substanzprobe (näheres s. unten) eingewogen oder eingemessen. Aus einer Mikrobürette werden genau 10 ccm Acetyliergemisch (Essigsäureanhydrid und Pyridin) zugegeben und bei aufgesetztem Steigrohr 1 Stunde am Wasserbad oder auf einer Heizplatte erwärmt. Man läßt den Kolben vollkommen erkalten und gibt sodann ca. 10 g Wassereis zu, hierauf wird das Steigrohr mit destilliertem Wasser durchgespült und nach Zugabe von 3 Tropfen Phenolphthalein (bei dunklen Proben Alkaliblan 6 B) mit  $\frac{N}{2}$  wässriger KOH bis zur beginnenden Rotfärbung titriert.

II. Sauer reagierende Substanzen

Man verfährt gleich wie unter I bis zur Zugabe des Eises. Es werden nur ca. 2 g Eis zur acetylierten Substanzprobe gegeben. Das Steigrohr wird mit neutralem, kaltem Alkohol durchgespült und die Lösung nach Zugabe des Indikators mit  $\frac{N}{2}$  alk. KOH titriert.

Blindversuch

Bei jeder Bestimmung ist gleichzeitig mit der Probe ein Blindversuch unter genau gleichen Bedingungen wie der Hauptversuch durchzuführen.

Berechnung der Hydroxylzahl (OH-Zahl)

Hydroxylzahl OH-Z =  $\frac{28,035}{g \text{ Subst.}}$  ccm  $\frac{N}{2}$  KOH (Differenz Blindversuch - Hauptversuch)

Einwaage

Ist eine Säurezahl (S. Z.) vorhanden, so ist diese zur gefundenen Hydroxylzahl zuzuzählen, um die wahre Hydroxylzahl zu erhalten.

Bemessung der Einwaage:

Zu erwartende OH-Zahl	Substanzmenge
a) unter 20	ca. 5 g
b) 20-100	ca. 2 g
c) 100-300	ca. 1 g
d) 300-500	ca. 0,5 g

Herstellung des Acetyliergemisches (Essigsäureanhydrid+Pyridin)

120 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrid werden mit 880g frisch über CaO, NaOH fest oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliertem Pyridin Kp<sub>760</sub> 114°C (höhere Anteile stören nicht) versetzt und unter Abschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt.

Karbonszahlbestimmung.

a) Flüssige Produkte:

Die Probe (Einwaage siehe unten) wird mit 50 cm<sup>3</sup> R-Lösung (s. unten) versetzt, geschüttelt und 5 Minuten stehen gelassen. Es tritt bei Gegenwart von Karbonylgruppen Verfärbung nach rosa ein. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt: 50 cm<sup>3</sup> R-Lösung und 10 cm<sup>3</sup> Wasser.

Nach 5 Minuten stehen wird die Probe mit n/2 KOH (wässrig) titriert, bis der gleiche Farbton erreicht wird, den der Blindversuch aufweist.

b) Feste Produkte:

Die Probe (Einwaage siehe unten) wird in 50 cm<sup>3</sup> Athylalkohol gelöst und mit 50 cm<sup>3</sup> R-Lösung versetzt. Es wird 30 Minuten stehen gelassen, Titration wie unter a).

Die Karbonszahl wird wie folgt berechnet:

$$\text{Karbonzahl (CO-Z.)} = \frac{\text{verbrauchte cm}^3 \text{ n/2 KOH} \cdot 28,05}{\text{Einwaage}}$$

Beispiel: Einwaage: 1.85 g

verbrauchte cm<sup>3</sup> n/2 KOH = 4.2 cm<sup>3</sup>

$$\text{Karbonzahl (CO-Z.)} = \frac{4.2 \cdot 28}{1.85} = 63,6$$

Bemessung der Einwaage:

zu erwartende Karbonszahl:

unter 50

50 - 100

über 100

Einwaage:

ca. 5 - 10 g (5 - 10 cm<sup>3</sup>)

ca. 2 g (2 cm<sup>3</sup>)

ca. 1 g (1 cm<sup>3</sup>)

Herstellung der R-Lösung: 350 g Hydroxylaminhydrochlorid werden in 1 Liter Wasser gelöst und mit 4 Liter Isopropylalkohol versetzt. Als Indikator werden 15 cm<sup>3</sup> Dimethylgelb (0,1% Lösung in 90%igem Alkohol) zugesetzt. Die erhaltene rote Lösung wird langsam mit 20%iger KOH wässrig versetzt, bis der Farbton gelblich-orange ist. Eine Probe (20 cm<sup>3</sup>) dieser Lösung muß bei Zusatz von einem Tropfen n/10 Saure rot und bei Zusatz von einem Tropfen n/10 Lauge gelb werden.