S A F E T Y F I L M

00001960

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1649
vom 7. April 1941

Ammoniakwerk Merseburg
z. Verbleib

Dr. Schlenk

Bag Target
3043 30/4.02

Die Bestimmung von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen.

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 2124/Id

KODAK

00001981

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 7. April 1941 /Dr. Schk/Gb

1

Die Bestimmung von Olefinen und Aromaten in Kohlenwasserstoffgemischen.

Inhaltsverzeichnis.

I.	Übersicht.	Seite	2 - 3
II.	Die Bestimmung von Olefinen in KW-Gemischen.	"	4 - 9
	1.) Tabelle der Jodzahlen von 10 Olefinen nach 9 Methoden.	"	4
	2.) Der Platinkontakt aus Platinoxyd und seine Wirkungsweise.	"	4 - 5
	3.) Bestimmung von Olefinen in Gegenwart von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen.	"	5 -
	4.) Versuch zur colorimetrischen Bestimmung der Olefine mittels Tetranitromethan (Dr. Fischer).	"	6
	5.) Beschreibung der Hydrierapparatur.	"	6 - 7
	6.) Ausführung der Hydrierzahlbestimmung.		7 - 8
III.	Die Bestimmung von Aromaten neben Olefinen.	"	10 - 14
	1.) Versuch zur Trennung durch Olefinabsorption mit Schwefelsäure erfolglos.	"	10
	2.) Physikalische Methode, Kombination von spez. Dispersion und Hydrierjodzahl.	"	10 - 13
	3.) Bestimmung der spez. Dispersion.	"	13
	4.) Beispielmäßige Überprüfung der physikalischen Methode.	"	13 - 14
IV.	Zusammenfassung.	"	15

gez. G. Wiebel

00001962

I. Übersicht.

Wie bekannt, ergeben die verschiedenen üblichen Brom- und Jodzahlbestimmungsmethoden Werte, die je nach der Art der untersuchten Kohlenwasserstoffe mehr oder minder von einander abweichen. Die Unsicherheit, welche der Methoden und ob überhaupt eine derselben in allen Fällen zuverlässig ist, rührt daher, daß systematische Untersuchungen anhand von definierten Olefinen verschiedenartiger Konstitution bisher fehlen.[1)]

Im Rahmen von Treibstoffentwicklungsarbeiten stellten wir präparativ eine größere Anzahl von Paraffinkohlenwasserstoffen auf dem Weg Alkohol ⟶ Olefin ⟶ Paraffin dar und hatten daher eine Reihe verschieden konstituierter reiner Olefine zur Verfügung. Wir benützten die Gelegenheit, anhand derselben eine Prüfung der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung der Olefine vorzunehmen. Die Analysen wurden z.T. vom Analytischen Labor.Op., zum Teil von uns ausgeführt. Ferner prüfte anhand unserer Substanzen Herr Dr. Klein, Op., eine von ihm selbst ausgearbeitete[2)] Bromzahlbestimmungsmethode.

Es ergab sich bei den mit 10 verschiedenen Olefinen ausgeführten Versuchen, daß keine der geprüften üblichen Methoden bei allen Olefintypen richtige Resultate liefert. Im weiteren Verfolg der Arbeit fanden wir dann in der Hydrierung mittels Platin aus Platinoxyd einen Weg zur quantitativen Bestimmung von Doppelbindungen, der in keinem der untersuchten Fälle versagt hat. Aromaten werden von Platin aus Platinoxyd ebenso glatt und vollständig hydriert wie Olefine. Liegen also Gemische von Kohlenwasserstoffen, die sowohl Olefine als auch Aromaten enthalten, vor, so liefert die ermittelte Hydrierzahl ein

---

1) Kürzlich wurde von H. Koch und F. Hilberath (Brennst.Chem.21, 165 (1940) bei drei der üblichen Jodzahlbestimmungsmethoden Abhängigkeit der Substitutionsneigung von der Struktur der Olefine festgestellt und eine Abgrenzung der Brauchbarkeit dieser Methoden vorgenommen.

2) Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen.

00001983

Maß für die Summe der aliphatischen und aromatischen Doppelbindungen. Wir fanden, daß in diesem Fall durch Kombination der Hydrierzahl mit dem Wert der spezifischen Dispersion des Gemisches der Gehalt an Aromaten in Gewichtsprozent ermittelt werden kann. Durch Berücksichtigung dieses Wertes läßt sich dann der auf die Olefine entfallende Anteil der Hydrierzahl des Gemisches errechnen.

Die Bestimmung von Olefinen in Kohlenwasserstoffgemischen.

1.) Tabelle der Jodzahlen von 10 Olefinen nach 9 Methoden.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die für 10 verschiedene Olefine nach insgesamt 9 Methoden erhaltenen Jodzahlwerte. In der ersten senkrechten Spalte sind die theoretischen Werte angeführt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die richtigen Resultate mit Sternchen, die zu hohen Werte mit '+', die zu niedrigen mit '-' versehen.[1]

Tabelle 1

Jodzahlen, nach verschiedenen Verfahren ermittelt.

	1 Theor. Jodzahl	2 (Cl-J) Wijs	3 (Br_2-J) Haus	4 (Br) D.A.B.6	5 (Br_2) Rosenmund	6 (Br_2) Kaufmann	7 (Br) Dr.Klein Op.	8 (H) Platin-Kieselgel-Nr.7 kont.	9 (H) Nr.17	10 (H) Pt aus PtO_2
n-Hexen	382	309 x	299 x	+ 329				- 274	- 288	296 x
n-Okten	226	220 x	224 x	+ 238	224 x	219 x	+ 262	230 x	231 x	228 x
n-Coten	113	108 x	- 103	119 x	110 x	114 x	120 x	- 92	113 x	119 x
n-Oktadecylen	100	101 x	101 x	105 x	99 x	100 x	110 x		94 x	103 x
2-Methylbuten -2	382	356 x	354 x	360 x	+ 408	+ 420	356 x	- 274	- 288	357 x
2-Methylhexen-1	259	+ 315	+ 290	+ 343	+ 349	- 230	+ 300	261 x	256 x	260 x
2,2,3-Trimethyl-buten-3	259	+ 273	+ 285	+ 294	+ 326		+ 285	257 x	- 244	252 x
2-Äthylhexen-1	226	+ 292	+ 259	+ 251	+ 280	- 197	+ 258	233 x	232 x	232 x
Diisobutylen	226	+ 258	+ 238	+ 283	+ 298		229 x	- 217	221 x	228 x
Triisobutylen	151	+ 173	+ 168	+ 243	+ 265	+ 196	- 139	- 98	- 91	154 x

2.) Der Platinkontakt aus Platinoxyd und seine Wirkungsweise.

Wie man sieht, werden bei den geradkettigen Olefinen nach den meisten Methoden einigermaßen richtige Werte erhalten, bei den verzweigten dagegen nur ausnahmsweise. Das einzige Verfahren, das in allen Fällen zum richtigen Resultat führt, ist die Hydrierung mittels Platin aus Platinoxyd (Spalte 10). Wir sind zur Anwendung dieses in der präpara-

---

1) Die Versuche der Spalten 2,3,4,8,9 wurden vom Analyt.Lab. Op., die der Spalte 5,6,10 von uns, die der Spalte 7 von Herrn Dr. Klein, Op., ausgeführt. Die Bestimmungen von Herrn Dr. Klein wurden als Schnellmethode mit roher Einwaage durchgeführt. Das Analyt.Labor fand nach dieser Methode in der Mehrzahl der Fälle genauere Werte. Bei Di- und Triisobutylen muß man mit Fehlern bis zu etwa 8% rechnen.

tiven Chemie wohlbekannten[1], aber für analytische Zwecke überraschenderweise bisher nicht eingeführten Kontaktes gekommen, als wir die Unzulänglichkeit der Brom- und Jodadditionsmethoden erkannt und durch die Ergebnisse der Hydrierung mit den Platin-Kieselgel-Kontakten der Membranfiltergesellschaft Göttingen (Spalte 8 und 9) den Hinweis erhalten hatten, daß zur verläßlichen Hydrierung aller Olefine ein besonders wirksamer Katalysator erforderlich ist. Aromaten werden, wie wir anhand von Benzol, Toluol, o- und m-Xylol feststellten, mittels Platin aus Platinoxyd ebenso rasch und vollständig hydriert wie Olefine. Liegen also Kohlenwasserstoffgemische vor, die gleichzeitig Aromaten und Olefine enthalten, so ergibt die mittels des genannten Kontaktes ermittelte Hydrierzahl ein Maß für die Summe der ungesättigten Komponenten. Zur Ermittlung der auf die Aliphaten bezüglichen Hydrierzahl muß in diesem Fall der Aromatengehalt gesondert ermittelt und in Abrechnung gebracht werden (s.S. 9).

Als Lösungsmittel für die Hydrierung mittels des Platinkontaktes erwies sich Eisessig als geeignet; in Methanol und Äthanol verläuft die Wasserstoffaufnahme sehr viel langsamer.

3.) Bestimmung von Olefinen in Gegenwart von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen.

Ob die Hydriermethode für den besonderen Fall der Gegenwart von Aldehyden und Ketonen analytisch brauchbar ist, müßte im Bedarfsfall näher untersucht werden. Wir haben lediglich einen Versuch mit Aceton ausgeführt und dabei festgestellt, daß ziemlich genau 1½ Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Aceton verschwinden, also mehr, als der bloßen Reduktion zu Isopropylalkohol entspricht. Isopropylalkohol selbst, wie auch Methanol und Äthanol, verhält sich gegen Pt-H_2 inert.

---

1) R.Adams, Am.Soc. 44, 1397 (1922); 45, 2171 (1923).

4.) Versuch zur colorimetrischen Bestimmung der Olefine mittels Tetranitromethan (Dr.Fischer).

Es sei noch erwähnt, daß Herr Dr. Fischer, Op., anhand der obengenannten Olefine untersucht hat, ob sich die bekannte Farbreaktion mit Tetranitromethan colorimetrisch auswerten läßt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Intensität der auftretenden Gelbfärbung kein allgemein brauchbares Maß für die Konzentration von Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffgemischen ist.

Da die Ergebnisse der üblichen Brom- und Jodadditionsmethoden, wie oben gezeigt, unzulänglich, diese Methoden hinsichtlich ihrer Ausführung im übrigen aber auch hinlänglich bekannt sind, wird auf sie hier nicht näher eingegangen. Im folgenden soll nur die Ausführung der Hydrierung mit Platin aus Platinoxyd sc, wie wir sie für unsere Versuche zweckmäßig fanden, näher beschrieben werden.

5.) Beschreibung der Hydrierapparatur.

Als Apparatur diente die in Anlehnung an Kaufmann und Baltes[1] von Dr. Wurzschmitt, Lu, entwickelte und im Anal.Lab. Op. eingeführte Hydriervorrichtung. Eine Schüttelente gebräuchlicher Form von etwa 100 ccm Inhalt (Länge ~11 cm, Durchmesser ~4 cm) ist auf der Oberseite am einen Ende mit einem kugelförmigen Einfülltrichter von etwa 40 ccm Inhalt, der gegen die Ente durch gut sitzenden Hahn mit Schrägbohrung[2] abschließbar ist, versehen, trägt am anderen Ende einen kurzen, durch Normalschliffstopfen (11/10) verschließbaren Stutzen zum Einfüllen des Platinoxydes, und ist durch ein oben in der Mitte angesetztes,kurzes, zweimal rechtwinklig abgebogenes Rohr (Durchmesser ~10 mm), das in einem bei aufrechter Stellung des Schüttelgefäßes nach unten gerichteten Mantelschliff (9/10) endet, mit einer graduierten Bürette gebräuchlicher Art von etwa 100 ccm

---

1) B. 69, 2679, (1936) und B. 70, 2537 (1937).

2) Als besonders dicht sind hier, wie überhaupt vielerorts, die sog. "Saughähne" (Heinz, Stützerbach) zu empfehlen. Sie gleichen äußerlich gewöhnlichen Hähnen mit Schrägbohrung, deren Hülse unten geschlossen ist. Außer der Schrägbohrung trägt das Küken noch eine zweite Bohrung, die zu dem unterhalb des Kükens befindlichen Hohlraum der Hülse führt. Vor Gebrauch der Ente zur Hydrierung wird bei geeigneter Hahnstellung der kleine Hohlraum evakuiert und dann durch Drehung des Hahnes abgeschlossen. Durch den Unterdruck wird nun das Küken dauernd fest in seinen Sitz gepreßt.

KODAK SAFETY

Inhalt verbunden. Die Bürette ist am oberen Ende mit einem Schliffkegel (9/10), auf den die Ente aufgesetzt wird, am unteren mit einem 120°-Dreiweghahn versehen. Der eine Schenkel des Dreiweghahnes ist durch Gummischlauch mit einem Quecksilber-Niveaurohr, der andere über Gummischlauch und T-Stück einerseits mit einer Wasserstoffdruckflasche, andererseits mit einer Stickstoffdruckflasche verbunden, wobei zwischen dem T-Stück und den beiden Druckflaschen je eine mit Quecksilber gefüllte Sicherheitsflasche und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche liegt.

6. Ausführung der Hydrierzahlbestimmung.

Die Ausführung einer Hydrierzahlbestimmung wird zweckmäßig folgendermaßen vorgenommen: Zunächst werden durch den Stutzen etwa 0,1 bis 0,2 g Platinoxyd nach R. Adams[1] und 10 ccm Eisessig pro anal. in die Ente eingebracht. Der Stutzen wird verschlossen, der Hahn zum Einfülltrichter geöffnet und durch die Bürette Stickstoff zur Verdrängung der Luft durchgeleitet, nachdem man das Quecksilber durch Senken des Niveaugefäßes genau bis zum 120°-Dreiweghahn aus der Bürette zurückgenommen hat. Nach Verdrängung der Luft wird Wasserstoff durch Bürette und Ente geleitet, wobei man zweckmäßig durch entsprechende Hahnstellung am Einfülltrichter der Ente die Apparatur unter schwachen Überdruck setzt (Sicherheitsflasche!), sodaß Eindiffundieren von Luft ausgeschlossen ist. Nach Verdrängung des Stickstoffs durch Wasserstoff wird der 120°-Dreiweghahn so gedreht, daß Bürette und Niveaurohr kommunizieren und Quecksilber in die Bürette einströmt. Durch den halbgeöffneten Hahn des Einfülltrichters läßt man nun noch so viel Wasserstoff entweichen (stets unter Überdruck!), daß nach Schließen des Hahnes der Quecksilberspiegel bei Niveaugleichheit im unteren Teil der Bürette liegt. Nun wird mittels irgend einer geeigneten Schüttelverrichtung die Bürette mitsamt der Ente mäßig hin und her bewegt. Für befestigten Bürette und

---

1) Am.Soc. 44, 1397 (1922); 45, 2171 (1923). Ausführliche Beschreibung der Darstellung des Kontaktes ferner z.B. in Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst, Lpzg. 1938, S. 152; Gattermann-Wieland, Die Praxis des organ. Chemikers, Bln/Lpzg. 1937, S. 375.

Ente mit Muffe und Klammer an einer kleinen, waagrecht hin und her schwingenden Schüttelmaschine. Innerhalb kurzer Zeit, längstens nach 10 bis 20 Minuten, ist das Platinoxyd restlos zu Platin reduziert, was man am Stillstand der Wasserstoffaufnahme feststellt. Nur wird der Stand des Quecksilbers bei Niveaugleichheit notiert, durch Senken des Niveaugefäßes Unterdruck in der Ente erzeugt und durch den Einfülltrichter eine geeignete Menge der zu untersuchenden Substanz, gelöst in Eisessig, (z.B. 10 ccm) vorsichtig eingesaugt. Man hat hierbei natürlich darauf zu achten, daß einerseits am Schluß nicht Luft mit eingesaugt wird und andererseits die zu untersuchende Lösung doch vollständig in die Ente gelangt. Eventuell kann man mit 2 ccm Eisessig nachspülen. Stellt man nun wieder auf Niveaugleichheit des Quecksilbers in der Bürette ein, so entspricht bei sorgfältiger Einfüllung die abzulesende Volumzunahme natürlich genau der Menge der eingefüllten Flüssigkeit. Nun wird durch Heben des Niveaugefäßes etwas Überdruck in der Ente erzeugt und so lange geschüttelt, bis das Wasserstoffvolumen nicht weiter abnimmt. Dies war in allen von uns untersuchten Fällen nach längstens einer halben Stunde erreicht. Zweckmäßig richtet man die Einwage der Substanzprobe so ein, daß bei der Hydrierung etwa 10 bis 30 ccm Wasserstoff verbraucht werden. Das ist z.B. für Oktylen der Fall, wenn 0,5 g des Olefins und Eisessig im Meßkölbchen ad 50 ccm aufgefüllt werden und von dieser Mischung 10 ccm zur Anwendung kommen. Eine Abnahme der Aktivität des Kontaktes nach Ausführung einer Hydrierung haben wir bei unseren Versuchen nie festgestellt. Wir konnten also nach Beendigung der Wasserstoffabsorption erneut eine Substanzprobe (gleicher oder anderer Art) zu dem alten Gemisch in die Ente einbringen, wiederum hydrieren und dieses Verfahren mehrmals wiederholen. Auf diese Weise läßt sich natürlich bei Reihenuntersuchungen eine erhebliche Zeitersparnis erzielen. Vor Entleerung der Ente muß der Wasserstoff durch N_2 verdrängt werden, um der Möglichkeit von Knallgasexplosionen vorzubeugen. Den Kontakt sammelten wir durch Filtrieren des Gemisches auf einer Fritte G 4. Über Regenerierung des Kontaktes siehe Weygand l.c.

U.E. ließe sich die Genauigkeit der Bestimmung gewünschtenfalls zweifellos noch über die aus der Tabelle 1 zu entnehmenden Fehlergrenzen steigern, wenn Ente und Bürette zur Konstanthaltung der Temperatur mit einem von temperierter Flüssigkeit durchströmten Mantel umgeben würden.

7.) Berechnung der Brom- und Jodzahl.

Nach Reduktion der verbrauchten Wasserstoffmenge auf Normalbedingungen gemäß der Formel $V_{0°,\ 760\ mm} = \frac{V_t \cdot p_t \cdot 273}{760 \cdot (273+t)}$ rechnet man den Betrag auf 1 g Untersuchungssubstanz um und kann aus diesem Wert gewünschtenfalls durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{160}{22414}$ bezw. $\frac{254}{22414}$ die Brom- bezw. Jodzahl errechnen.

Sind Aromaten in dem Gemisch enthalten (z.B. a % Benzol; Bestimmung s.S. 10 ff.), so hat man, um den auf die Olefine entfallenden Anteil des Wasserstoffverbrauchs zu erhalten, von der auf 1 g Substanz bezogenen Gesamtmenge verbrauchten Wasserstoffs (z.B. A ccm) den auf die Aromaten entfallenden Anteil $\left(\frac{a \cdot 3 \cdot 22414}{100}\right)$ abzuziehen. Die hierbei sich ergebende Menge verbrauchten Wasserstoffs bezieht sich auf 1 g Gesamtgemisch (Aromaten + Olefin + Paraffin). Will man sie auf den aromatenfreien Anteil des Gemisches umrechnen, so hat man den erhaltenen Wert mit dem Faktor $\frac{100}{100-a}$ zu multiplizieren.

III. Die Bestimmung von Aromaten neben Olefinen.

1.) Versuch zur Trennung durch Olefinabsorption mittels Schwefelsäure.

Da bei Gemischen, die Olefine und Aromaten enthalten, durch die Hydrierung mittels Platin aus Platinoxyd die Summe der Doppelbindungen dieser beiden Stoffgruppen bestimmt wird, ist zur Ermittlung der Einzelanteile der beiden Verbindungsklassen noch die gesonderte Bestimmung oder Abtrennung einer derselben erforderlich. Mit einer systematischen Prüfung der hier in Betracht kommenden Verfahren[1] haben wir uns nicht befaßt. Nur nebenbei sei bemerkt, daß eine der in der Literatur vorgeschlagenen Methoden zur Abtrennung von Olefinen aus aromatenhaltigen Kohlenwasserstoffen, nämlich die von Egloff und Morrell[2] vorgeschlagene und von Berl und Lind[3] empfohlene Behandlung der Gemische mit 80%iger Schwefelsäure, nach unserer Erfahrung bestimmt nicht zum Ziele führt. Anhand von Testgemischen, die n-Oktylen, Triisobutylen und Ceten enthielten, stellten wir fest, daß nicht nur innerhalb der vorgeschriebenen 15 Minuten, sondern auch bei vielstündigem Schütteln von der Schwefelsäure praktisch überhaupt kein Olefin absorbiert wird.

2.) Physikalische Methode, Kombination von spezifischer Dispersion und Hydrierzahl.

Um zum Ziel zu kommen, haben wir zur Bestimmung der Aromaten unter Vermeidung eines Trennverfahrens eine physikalische Methode herangezogen.

Wie bekannt, zeigen alle gesättigten Kohlenwasserstoffe die gleiche spezifische Dispersion $\left(d = \frac{\text{Dispersion}}{\text{Dichte}}\right)$, und zwar beträgt der Wert für die rote und blaue Linie des Wasserstoffs H_α (6563 Å) und H_β (4864 Å) 99 $\cdot 10^{-4}$.[4]). Die Dispersion von Aromaten ist erheblich größer; sie beträgt für die gleichen Linien bei Benzol 190 $\cdot 10^{-4}$, Toluol 185 $\cdot 10^{-4}$ u.s.f. Für Olefine sowie darüber hinaus in gleicher Weise auch für Olefin/Paraffingemische[6] haben Grosse und Wackher[5] gezeigt, daß der Mehrbetrag der spezifischen Dispersion über den der Paraffine hinaus proportional zur

---

1) vgl. z.B. Engler-Höfler, Das Erdöl, 2.Aufl. 1930, Bd. IV, S. 170 ff.

2) Egloff u. Morrell, Ind.Engn.Chem. 18, 354 (1926).

3) Berl u. Lind, Petrol. 26, 1057 (1930).

4) Zur Vereinfachung wird bei den folgenden Rechnungen der Faktor 10^{-4}, der in das Resultat nicht eingeht, weggelassen.

5) Grosse und Wackher, Ind.Engn.Chem.Anal.Ed. 11 616 (1939).

6) Im folgenden sind in dem Ausdruck "Paraffin" stets auch Cycloparaffine inbegriffen.

00001971

Konzentration der Doppelbindungen in dem Gemisch, also proportional z.B. zur Bromzahl, ist: $\delta_{Olef} - \delta_{Paraff} = K \cdot$ Bromzahl. Für K wurde von Grosse aus Versuchen mit 2-Äthylhexen-1 der Wert 0,16 errechnet. Da sich die spezifische Dispersion eines Kohlenwasserstoffgemisches additiv aus den Beträgen der spezifischen Dispersion der Einzelbestandteile zusammensetzt, gilt, wie Grosse und Wackher gezeigt haben, die Beziehung

$$\delta_{Gem.} = \delta_{Paraff.} + \left(\delta_{Arom} - \delta_{Paraff.}\right)\frac{\text{Gew.\% d.Aromaten}}{100} + \left(\delta_{Olef} - \delta_{Paraff.}\right)\frac{\text{Gew.\% d.Olefine}}{100} .$$

Mit Hilfe dieser Formel errechneten die genannten Autoren aus der experimentell ermittelten spezifischen Dispersion von Gemischen deren Aromatengehalt, wobei als Betrag der Dispersion des Olefinanteiles der aus der Bromzahl des jeweiligen Gemisches errechnete Wert,

$\Delta\delta_{Olef} = 0{,}16 \cdot$ Bromzahl eingesetzt wurde.

Da die Bestimmung der Bromzahl, wie gezeigt, sehr unzuverlässig ist, halten wir das Verfahren von Grosse und Wackher nicht für empfehlenswert, denn Abweichungen der Bromzahl vom wahren Wert machen sich, wie die Autoren auch selbst hervorheben, im Endergebnis stark bemerkbar.

So würden z.B. unter Umständen bei aromatenhaltigen Gemischen, welche als Olefinkomponenten 2-Methylhexen, 2,2,3-Trimethylbuten oder Diisobutylen enthalten, bei Einsetzung der Zahlen aus den untersuchten Bromadditionsmethoden Werte von ganz falscher Größenordnung für den Aromatengehalt resultieren.

Der nach unserer Methode ermittelte Wert der Hydrierzahl ist für die oben wiedergegebene Formel nicht brauchbar, weil die bei der Hydrierung mittels Platin erhaltene Maßzahl nicht den Anteil der Olefine, sondern die Summe der Doppelbindungen von Olefinen und Aromaten wiedergibt. Für Dispersion und Hydrierzahl läßt sich jedoch die folgende Beziehung ableiten.

$$\Delta\delta_{Arom.} \cdot x = \Delta\delta_{Gemisch} - k\left(Hy_{Gem.} - x \cdot Hy_{Arom.}\right)$$

Hierin ist $\Delta\delta$ jeweils das Inkrement der spez. Dispersion, d.h. der Betrag, um den der betreffende Dispersionwert die Dispersion von Paraffin (99) übertrifft. x ist der Bruchteil an Aromaten im Gemisch. Der Klammerausdruck auf der rechten Seite der Gleichung ist die auf den Olefinanteil entfallende Hydrierzahl, nämlich die Dif-

ferenz zwischen der Gesamthydrierzahl des Gemisches und dem auf die Aromaten entfallenden Anteil derselben. Der Ausdruck $k(Hy_{Gem.} - x.Hy_{Arom.})$ stellt das Inkrement der Dispersion des Olefinanteils im Gemisch dar. Für die Größe k, den Propertionalitätsfaktor der Gleichung $\Delta\delta_{Olef.} = k.Hy_{Olef.}$, ermittelten wir anhand von 2,2,3-Trimethylbuten-3; 2-Äthylhexen-1; n-Oktylen; Diisobutylen; n-Decylen den Wert 0,0787.

Für den Aromatengehalt x eines Gemisches in Gew.% ergibt sich aus der obenstehenden Gleichung

$$x = \frac{\Delta\delta_{Gem.} - k.Hy_{Gem.}}{\Delta\delta_{Arom} - k.Hy_{Arom.}} \cdot 100 .$$

Zur Ausrechnung ist erforderlich, daß man weiß, welche Art Aromaten (Benzol, Toluol oder Xylol) vorliegt. Aufschluß hierüber liefert gegebenenfalls fraktionierte Destillation einer Probe des Gemisches und Ermittlung der Brechungsexponenten der in der Gegend der betreffenden Siedepunkte (80°; 111°; 136 - 141°) übergehenden Anteile. Die Brechungsexponenten der Aromaten liegen so viel höher als die der Aliphaten, daß sich Vorhandensein der ersteren bei dieser qualitativen Probe sofort verrät.

Die in die Gleichung einzusetzenden Werte für das Inkrement der spezifischen Dispersion δ und die Hydrierjodzahl sind für die einzelnen Aromaten die folgenden:

	$\Delta\delta_{Arom}$	Hy_{Arom}
Benzol	90	976
Toluol	85	928
Xylol	79	718

Liegen gleichzeitig mehrere verschiedene Aromaten, z.B. Benzol und Toluol, im Gemisch vor, so hat man für $\Delta\delta$ und Hy_{Arom} Mittelwerte einzusetzen.

Es sei beispielsweise für ein benzolhaltiges Gemisch experimentell die spezifische Dispersion 137,4, d.h. das Dispersionsinkrement $\Delta\delta = 38,4$, und die Hydrierjodzahl 435 gefunden. Dann ist der Benzolgehalt des Gemisches in Gewichtsprozent

$$x = \frac{38,4 - 0,0787 \cdot 435}{90 - 0,0787 \cdot 976} \cdot 100 = 32 .$$

KODAK SAFETY FILM

Zieht man von der Gesamthydrierjodzahl des Gemisches (435) den auf die 32% Benzol entfallenden Anteil (0,32 • 976) ab, 435 - 312 = 123, so verbleibt der auf 1,00 - 0,32 = 0,68 g Substanz entfallende aliphatische Teilbetrag der Jodzahl (123); das heißt, der olefinisch-paraffinische Teil des Kohlenwasserstoffgemisches besitzt die Jodzahl 181.

3.) Bestimmung der spezifischen Dispersion.

Die experimentelle Bestimmung der spezifischen Dispersion $\left(\delta = \frac{\text{Dispersion}}{\text{Dichte}} \right)$ ist einfach und wenig zeitraubend. Die Dispersion ermittelten wir mittels eines Zeiß'schen Pulfrich-Refraktometers; als Lichtquelle diente ein mit Wasserstoff gefülltes Geißlerrohr, das durch einen kleinen Funkeninduktor betrieben wurde. Die Bestimmung der Dichte nahmen wir mit einem einfachen, mit Strichmarke versehenen Pyknometer von 10 ccm Inhalt vor. Das Pyknometer wurde etwas über die Strichmarke hinaus mit dem betreffenden Kohlenwasserstoffgemisch gefüllt und in einen auf 20° gehaltenen Wasserthermostaten eingehängt. Nach vollzogenem Temperaturausgleich wurde die über der Strichmarke befindliche Flüssigkeit mit einem Streifen Filtrierpapiers abgesaugt. Das genaue Volumen des Pyknometers war durch Eichung mit Wasser bekannt.

4.) Beispielmäßige Überprüfung der physikalischen Methode.

Wir prüften die Brauchbarkeit der Methode an einer Anzahl künstlich hergestellter Lösungen. Theoretische und gefundene Werte für Aromatengehalt und Hydrierjodzahl des aliphatischen Anteils sind in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt:

	Berechnet	Gefunden
Oktan	39,6%	
Benzol	40,5%	38%
n-Oktylen	19,9%	
Hydrierjodz. aliph.	75,5	85
Oktan	49,4%	
Benzol	10,6%	8%
n-Oktylen	40,0%	
Hydrierjodz. aliph.	101,0%	114

Man sieht, daß die Übereinstimmung der Werte befriedigend, wenn auch nicht absolut genau ist. Eine gewisse Fehlerbreite muß in Kauf genommen werden, weil das Ergebnis der Aromatenbestimmung formelmäßig durch eine verhältnismäßig kleine Differenz zwischen zwei relativ großen, von experimentellen Fehlern naturgemäß nicht absolut freien Werten dargestellt wird und weil weiterhin jede Abweichung des gefundenen Benzolwertes von dem wahren sich bei der Berechnung des aliphatischen Anteils der Hydrierjodzahl stark auswirkt. Jedoch glauben wir, daß die vorgeschlagene Methode vor den auf chemischer Trennung von Olefinen und Aromaten beruhenden Bestimmungsverfahren den Vorzug verdient, solange nicht für letztere die Zuverlässigkeit durch Versuche mit genau bekannten, verschiedenartige Olefine enthaltenden Gemischen einwandfrei bewiesen ist.

IV. Zusammenfassung!

Anhand von 10 verschiedenen geradkettigen und verschiedenartig verzweigten reinen Olefinen wurde eine Prüfung der gebräuchlichsten Brom- und Jodzahlbestimmungsmethoden vorgenommen. Keines der Verfahren lieferte bei allen Olefintypen richtige Werte.

Ein Weg zur analytischen Bestimmung von Doppelbindungen, der in keinem der untersuchten Fälle versagt hat, wurde in der Hydrierung mittels Platin aus Platinoxyd gefunden.

Aromaten werden von Platin aus Platinoxyd ebenso glatt und vollständig hydriert wie Olefine.

Liegen Gemische von Olefinen und Aromaten vor, so kann mit Hilfe einer hierfür abgeleiteten, auf Kombination der Werte von Hydrierzahl und spezifischer Dispersion beruhenden Formel der Aromatengehalt gesondert errechnet und hiernach auch die Hydrierjodzahl des olefinischen Gemischanteils rechnerisch ermittelt werden. Testversuche erwiesen die Brauchbarkeit dieses Verfahrens.

gez. Schlenk

gez. Jannek.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1940 bis Februar 1941 in der Gruppe Dr. Jannek ausgeführt.

00001976

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Vertraulich!

ANAL. MISTR
30/4.02

Bericht Nr.: 752 / II

Datum: 10.4.1941

Betrieb: Analytisches Labor Me 24a

Überschrift: Titrimetrische Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Schwefel in Benzinen, Phenolen und Blattsubstanzen.

Verfasser: Dr. Ohle

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 – 500 – 369 DinA4

Analytisches Laboratorium
Me 24a

Leuna, am 10. April 1941

Titrimetrische Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Schwefel in Benzinen, Phenolen und Blattsubstanzen.

Zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Schwefel in Blättern, Benzinen und Phenolen wurde in allen Fällen nach vollständiger Oxydation des Schwefels zu Sulfat dieses als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt. Außer der langen Zeitdauer der Bariumsulfatbestimmung gehen auch alle Ungenauigkeiten einer gravimetrischen Bestimmung so kleiner Mengen Sulfat mit ein, denn z.B. die Benzine enthalten nur etwa 0.01 % Schwefel.

Angeregt durch den Bericht aus Leverkusen „Die maßanalytische Sulfatbestimmung mit Natriumrhodizonat als Indikator" wurden die zahlreichen in der Literatur angegebenen Arbeiten zur titrimetrischen Bestimmung des Sulfates mit Rhodizonat bezw. Tetrahydroxychinon als Indikator nachgeprüft.+)

Die Arbeiten beschreiben z.T. die Verwendung von Rhodizonat bezw. Tetrahydroxychinon als Tüpfelindikator, z.T. als Innenindikator.

Die Versuche und Testtitrationen bekannter Lösungen ergeben dass beide Methoden dieselben befriedigenden Werte liefern, wenn auch Tüpfeltitrationen bei unbekannten Lösungen immer große Nachteile haben; man muss zur exakten Analyse die Bestimmung mehrmals ausführen können.

Zur Titration ist eine neutrale, vor allem aber auch karbonatfreie Sulfatlösung Bedingung. Um den Karbonatfehler auszuschalten -das scheint vor allem für die oxydierten organischen Substanzen wichtig zu sein- ist es notwendig, jede Lösung vor der Sulfatbestimmung kräftig mit Salzsäure auszukochen. Die so erhaltenen Lösungen werden dann mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert.

+) Mutschni u. Pollak, Z.anal.Ch. 106(1935) S.384
" " " 108(1937) S.8 u. 309.
Peabody u. Fischer, Ind.Eng.Chem. (Anal.Ed.) 10 (1938) S.651
Hiltner, I.G.-Bericht Lev., Me-Nr. 219 v.30.11.40.

X Um eine vollständige und schnelle Fällung des Bariumsulfats zu erreichen, werden die Bestimmungen bei etwa 60° ausgeführt und bei dem günstigsten Volumen von etwa 15 - 30 ccm mit etwa 1 g Ammonchlorid und 3-5 ccm Aceton versetzt.

Tüpfeltitration:

Als Reagenspapier benutzt man am besten ein mit gesättigter wässriger Indikatorlösung getränktes und halbgetrocknetes, gehärtetes Filter.

Die neutrale, 60° warme, mit Ammonchlorid und Aceton versetzte Lösung wird nun tropfenweise unter kräftigem Umschwenken mit 0.1 n-$BaCl_2$ titriert. In der Nähe des zu erwartenden Äquivalentpunktes wird nach jedem Tropfen geprüft, ob sich das gelbe Indikatorpapier rosa färbt. 1 ccm 0.1 n-$BaCl_2$ = 1.603 mg Schwefel.

Tabelle I.

H_2SO_4 ccm		n/10-$BaCl_2$ ccm	Fehler n/10-$BaCl_2$ ccm
1	n/10	1.02	+ 0.02
1	"	1.02	+ 0.02
2	"	2.03	+ 0.03
2	"	1.98	- 0.02
10	"	10.08	+ 0.08
10	"	10.05	+ 0.05
5	"	5.00	± 0.00
5	"	5.03	+ 0.03
25	n/100	2.49	- 0.01
25	"	2.52	+ 0.02
10	"	1.04	+ 0.04
10	"	1.03	+ 0.03
5	"	0.48	- 0.02
5	"	0.55	+ 0.05

00001979

Tabelle II.

n/100-Na_2SO_4 ccm	n/10-$BaCl_2$ ccm	Fehler n/10-$BaCl_2$ ccm
50	5.05	+ 0.05
50	5.08	+ 0.08
25	2.51	+ 0.01
25	2.54	+ 0.04
20	2.02	+ 0.02
20	2.03	+ 0.03
10	1.03	+ 0.03
10	1.06	+ 0.06
5	0.50	± 0.00
5	0.51	+ 0.01

Die Fehler liegen alle innerhalb der Titrationsgenauigkeit.

Titration mit Innenindikator.

Die Titration beruht darauf, die Sulfatlösung mit 0.2 n - bezw. 0.1 n- $BaCl_2$ im Überschuss zu versetzen und den Überschuss des Bariums mit Ammonsulfat zurückzutitrieren. Der hierbei auftretende Umschlag von rosa auf gelb ist sehr scharf. Es muß langsam unter kräftigem Umschütteln titriert werden, da die Umsetzung des Bariumrhodizonats mit Ammonsulfat eine gewisse Zeit gebraucht.

Da eine wässrige Rhodizonatlösung nur etwa 3-4 Stunden beständig ist, wurde nicht nach Mutschni und Pollak mit Lösung gearbeitet, sondern der Indikator in fester Form zugegeben. (Bruegesche Mischung : 0.1 g Rhodizonat und 40 g Ammonchlorid gut verrieben. Von dieser Mischung gibt man eine gute Spatelspitze zu. Etwa 0.2 g.)

Die Belegganalysen zeigen, dass sowohl mit 0.2 n- sowie 0.1 n-Lösungen gute Werte erhalten werden; es zeigte sich keine Abhängigkeit des Ammonsulfattiters vom Überschuß des $BaCl_2$. Titriert wurde mit Halbmikro- bezw. Mikrobüretten.

-4-

Vorgelegt 0.2 n-$(NH_4)_2SO_4$	0.2 n-$BaCl_2$	Zurücktitriert 0.2 n-$(NH_4)_2SO_4$
ccm	ccm	ccm
1.0	5.00	4.03
2.0	5.00	2.98
2.5	5.00	2.48
3.5	5.00	1.50
4.0	5.00	1.00
0.01 n-H_2SO_4		
25.0	10.0	8.73
25.0	5.0	3.74
25.0	3.0	1.73
0.02 n-Na_2SO_4		
50.0	7.5	2.48
20.0	5.0	3.03
10.0	5.0	4.00
5.0	5.0	4.46
20.0	4.0	2.02
10.0	4.0	3.04
5.0	4.0	3.53
20.0	10.0	8.06
20.0	8.0	6.00
20.0	7.0	5.02
20.0	6.0	4.02
20.0	5.0	3.01
20.0	3.0	0.98
20.0	2.5	0.50

0.02 n-Na_2SO_4	0.2 n-$BaCl_2$	zurücktitriert 0.2 n-$(NH_4)_2SO_4$
ccm	ccm	ccm
5	2.2	1.70
5	1.8	1.30
5	1.7	1.21
5	1.5	1.02
5	1.0	0.54

0.1 n-$(NH_4)_2SO_4$	n/10 - $BaCl_2$	zurücktitriert 0.1 n-$(NH_4)_2SO_4$
ccm	ccm	ccm
1.0	2.0	1.00
0.7	2.0	1.28
0.5	2.0	1.50
0.5	2.0	1.50
0.5	2.0	1.49
0.4	2.0	1.60
0.02 n-Na_2SO_4		
5	2.0	1.02
5	1.8	0.78
5	1.3	0.28
5	1.2	0.20

Bestimmung des Schwefels in Blättern.

Zur Bestimmung des Schwefels in Blättern wurde die vorschriftsmässig getrocknete Blattsubstanz im Sauerstoffstrom mittels elektrischer Zündung nach Zepf verbrannt und die Verbrennungsgase von H_2O_2 aufgenommen. Die so erhaltenen Sulfatlösungen wurden auf ein Volumen von 20 - 30 ccm eingeengt, mit HCl aufgekocht und mit NaOH neutralisiert.

Dann wird die auf 60° erwärmte, aceton- und ammonchlorürhaltige Lösung mit $BaCl_2$ im Überschuß versetzt. Eine Spatelspitze Indikatorgemisch zeigt durch die Rosafärbung den Überschuss des $BaCl_2$ an, der nun unter kräftigem Schütteln mit Ammonsulfat bis zum Umschlag auf Gelb zurücktitriert wird. Nachdem auf diese Weise der $BaCl_2$-Verbrauch bekannt war, wurden durch Tüpfeln gegen Rhodizonatpapier die Werte nochmals kontrolliert.

Die Tabelle zeigt die gravimetrisch, titrimetrisch und getüpfelt gefundenen Werte.

Die oxydierte Blattsubstanz war in allen Fällen 0.2 g.

00001982

Blattprobe	S gravimetrisch	Innenindikator 0.2 n-$BaCl_2$, 0.2-n $(NH_4)_2SO_4$		S	Getüpfelt n-10 $BaCl_2$	S
Nr.	%	ccm		%	ccm	%
Esche 64	0.64	2.00	1.58	0.67	0.79	0.63
Zuckerrübe 97	0.98	3.00	2.31	1.10	1.26	1.01
Kastanie 98	0.56	3.00	2.60	0.64	0.64	0.51
Huflattig 81	4.39	5.00	2.24	4.41	5.51	4.40
Pappel 135	1.37	3.00	2.16	1.34	1.74	1.39
Pappel 86	1.00	2.00	1.32	1.08	1.19	0.95
Eiche 79	0.82	2.00	1.48	0.83	1.00	0.80
Hollunder 108	1.59	2.00	1.00	1.60	1.94	1.55
Apfel 104	0.54	3.00	2.64	0.57	0.69	0.55

Schwefelbestimmung in Phenolen und Benzinen.

Zur Schwefelbestimmung in Phenolen und Benzinen wird die nach der Vorschrift von Berns, Labor.-Bericht Me 121/592 im Sauerstoffstrom oxydierte Substanz ganz analog der Lösung der oxydierten Blattsubstanz behandelt und das Sulfat mit Rhodizonat als Innenindikator titriert.

Da die Schwefelgehalte hier nun sehr gering sind, wird mit 0.1 n-Lösungen in Mikrobüretten mit 2 ccm Gesamtvolumen gearbeitet.

Die Tabellen zeigen die Werte an Testsubstanzen und unbekannten Phenolen und Benzinen im Vergleich mit den gravimetrischen Werten.

Sulfatbestimmung im Leitungs- und Kesselspeisewasser.

Zur Bestimmung des Sulfates im Wasser wird das mit Salzsäure ausgekochte Wasser mit einem geringen Überschuß an $BaCl_2$ versetzt und dieses mit Ammonsulfat in der üblichen Weise zurücktitriert.

00C01984

Schwefelbestimmung in Testsubstanzen.

Probe Nr.		Einwaage g	$BaCl_2$ ccm	$(NH_4)_2SO_4$ ccm	S %	S gravimetrisch %	S theoretisch %
1)	a	0.955	10.00 n-20	2.86	2.39	2.41	2.41
	b	0.894	10.00	4.48	1.98	2.04	2.41
	c	0.959	10.00	2.74	2.42	2.42	2.41
	d	0.915	10.00	2.90	2.47	2.44	2.41
2)	a	1.735	9.00 n-20	2.70	1.14	1.14	1.15
	b	1.753	9.00	2.86	1.12	1.14	1.15
3)	a	4.335	4.00 n-10	2.65	0.05	0.06	0.04
	b	4.413	2.00 "	0.90	0.04	0.06	0.04
4)	a	2.622	3.00 n-20	1.00	0.25	0.21	0.25
	b	2.350	3.00	1.24	0.24	0.24	0.25
	c	2.616	4.00	1.69	0.25	0.24	0.25
	d	2.527	4.00	1.62	0.31	0.26	0.25

00001985

Schwefelbestimmung in unbekannten Phenolen und Benzinen.

Probe Nr.		Einwaage g	n-10 $BaCl_2$ ccm	$(NH_4)_2SO_4$ ccm	S %	S gravimetrisch %
Phenol	4354 a	3.1581	4.00	1.55	0.12	0.069
	b	3.1716	4.00	2.15	0.10	0.110
"	4355 a	3.1776	4.00	2.82	0.06	0.118
	b	3.1704	4.00	2.89	0.06	0.102
"	4559 a	3.1588	6.00	4.57	0.07	0.064
	b	2.8518	8.00	6.69	0.07	0.072
Benzin	3958 a	3.7236	2.00	1.65	0.01	
	b	3.7482	2.00	1.67	0.01	
	3959 a	3.7481	2.00	1.63	0.02	Spuren
	b	3.7406	2.00	1.60	0.02	
	3960 a	3.7385	2.00	1.67	0.01	
	b	3.7371	2.00	1.66	0.01	

0CC01986

Sulfatbestimmungen im Wasser.

Wasser	Menge ccm	getüpfelt mg	titriert mit Innenindikator mg	gravimetr. Wert ccm = mg
Leitungswasser I	10	4.50		50 = 22.6
	20	8.97		
	50	22.70	23.0	
Leitungswasser II	20		9.98	50 = 24.8
	20		9.95	
Kesselzusatzwasser	20	5.30	5.32	50 = 13.30
	20	5.27	5.28	
Entkieseltes Wasser	20	6.43	6.24	50 = 16.4
2 mal enthärtet	20	6.40	6.14	

KODAK SAFETY

Zusammenfassung:

Die titrimetrische Bestimmung des Sulfates mit Rhodizonat eignet sich zur Bestimmung kleiner und kleinster Mengen Schwefels in Blattsubstanzen, Benzinen und Phenolen; ebenso lässt sich auf diese Weise eine schnelle Bestimmung des Sulfates im Leitungs- und Kesselspeisewasser ausführen.

Da es sich immer um die Bestimmung kleinster Mengen aus ganz salzarmen Lösungen handelte, erübrigte sich eine Titerkorrektur der Bariumchlorid- und Ammonsulfatlösung.

Verteiler:

1 Direktion/Dr.Herold
2-4 H.B.S.
5 Verfasser
6-8 Reserve.

00001938

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Vertraulich!

L. Anal. Methods
30/4.02

Bericht Nr.: 753 / II

Datum: 8.5.1941

Betrieb: Analytisches Labor Me 24a

Überschrift: Fluor- und Kieselsäurebestimmung in Kryolith.

Verfasser: Dr.Ohle

Bag Target
3043 - O/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 – 500 – 369 DinA4

NAC 11

00001989

Analytisches Laboratorium
Me 24a

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. 753 / I

Leuna, am 8. Mai 1941

Fluor- und Kieselsäurebestimmung im Kryolith.

Im Rahmen der Neubearbeitung der I.G.-Kryolith-Analyse wurde die Fluor- und Kieselsäurebestimmung durchgearbeitet.

Fluorbestimmung.

Nach der I.G.-Kryolith-Analyse wird das Fluor nach Starck-Hawley bestimmt.

Der Aufschluß geschieht durch Schmelzen mit Alkalikarbonat bei Gegenwart von Kieselsäure. Das Filtrat dieser Schmelze wird genau neutralisiert und aus dieser neutralen Lösung alles Fluor mit Bleiacetat als PbClF abgeschieden. Der mit gesättigter PbClF-Lösung gewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und aus dem titrimetrisch nach Volhard bestimmten Chlor der Fluorgehalt berechnet.

Die nach dieser Methode erhaltenen Fluorwerte waren gut reproduzierbar. Besonders schön kristallin und gut filtrierbar fiel das PbClF aus, wenn in etwas grösserer Verdünnung gearbeitet wurde, (~ 500 ccm Flüssigkeit) und das Bleiacetat unter Umrühren mit einem Glasstab aus einer Tropfbürette zur 60-65° warmen Lösung zugegeben wurde. Auch wurde das PbClF nicht durch einen Goochtiegel, sondern in allen Fällen durch ein Weißbandfilter filtriert. Nach dem Auswaschen mit gesättigter PbClF-Lösung wurde nach gutem Abtropfen der Niederschlag mit warmer Salpetersäure (60 ccm HNO_3 1:3) direkt vom Filter gelöst und im Filtrat die Chlorbestimmung nach Volhard angeschlossen.

Dieselben Fluorwerte ergab die klassische gravimetrische Bestimmung des Fluors als CaF_2; auch die Titration des überschüssigen Calciums lieferte dieselben Werte. Diese Bestimmungen sind jedoch zeitraubender.

Tabelle:

Fluorgehalt des untersuchten Kryoliths:

	Fluor %
als	
PbClF	46.5 46.2 46.0 46.2
CaF_2 gravimetrisch	46.3 46.6
CaF_2 titrimetrisch	46.6 46.7

Die Bestimmung des freien NaF im Kryolith nach dem Vorschlag von Oppau vom 26.11.40 zeigt, dass die untersuchte Kryolithprobe kein freies NaF enthält.

Die Methode beruht darauf, aus dem Kryolith durch Wasser NaF herauszulösen, die stark ammonrhodanidhaltige Lösung mit NaCl zu sättigen und nach Zugabe von Alkohol-Äther das Fluor titrimetrisch mit neutraler Ferrisulfatlösung zu bestimmen. Fluor fällt in neutraler Lösung als FeF_3 aus; der erste Tropfen überschüssiger Eisenlösung zeigt sich am Umschlag auf braunrot.

An reiner NaF-Lösung zeigte sich jedoch, dass diese Methode nicht ganz genau ist.

Eisenfluorid ist in saurer Lösung sehr stark löslich; um die Schwierigkeit einer neutralen, durch Einwaage eingestellten Eisenlösung zu umgehen, sollte mit einer empirisch auf NaF eingestellten Eisenlösung titriert werden. Hierbei zeigte sich eine starke Konzentrationsabhängigkeit des Titers, die wohl auf einer starken Löslichkeit des Niederschlags in neutraler Lösung beruht.

Zur Titration wurden 19.136 g Eisenalaun eingewogen und bis zur beginnenden Trübung mit Natronlauge versetzt.

-3-

Titrationswerte: NaF mg	Eisenalaun ccm	1 ccm Eisenalaun würde entsprechen: NaF mg
50	4.3 4.2	11.9
100	9.8 9.9	10.2
200	20.6 21.0	9.6
300	31.2 31.5	9.3
500	57.2 58.0	8.6

Die Tabelle zeigt also deutlich die Konzentrationsabhängigkeit des Titers.

Kieselsäurebestimmung.

Nach der I.G.-Kryolith-Analyse wird die Kieselsäure durch Borsäureaufschluß bestimmt. Hierbei wird das gesamte Fluor als Borfluorid entfernt, die überschüssige Borsäure als Borsäuremethylester verflüchtigt. Im Rückstand wird sie auf übliche Weise durch wiederholtes Abrauchem mit Salzsäure unlöslich gemacht und gravimetrisch bestimmt. In dieser von Jannasch und Specht verbesserten Methode zeigt sich vor allem die Schwierigkeit der Kieselsäure-Borsäuretrennung. Um ein quantitatives Zerkleinern der glasartigen, sehr harten Schmelze ohne Verlust durch Verspritzen zu ermöglichen, wurde die Schmelze in einem Nickeltiegel mit einem Achatpistill mit etwa demselben Durchmesser zerstossen. Um die überschüssige Borsäure quantitativ zu entfernen, musste 4-5mal mit 50 ccm Methanol-Salzsäure abgeraucht werden. Durch das sich dann noch anschließende Unlöslichmachen der Kieselsäure wird die Bestimmung sehr zeitraubend.

Die von Spielhaczek (Z.analyt.Chem. 119. 1940. S.4) angegebene Methode zur Bestimmung von Kieselsäure in fluorhaltigen Produktem umgeht die Schwierigkeit der Borsäure-Kieselsäuretrennung. Nach Spielhaczek wird durch eine Borax-Bisulfat-Schmelze Fluor als Borfluorid entfernt und gleichzeitig infolge des stark

KODAK SAFETY FILM

sauren Mediums der Borax-Überschuß verflüchtigt.

Durch die sich erst während der Reaktion aus dem Borax bildende Borsäure wird in jedem Falle eine quantitative Entfernung des Fluors ermöglicht, ohne dass eine durch die Flüchtigkeit der Borsäure im sauren Medium bedingte frühzeitige Verarmung der Schmelze an Bor eintritt, wie es bei einer direkten Borsäure-Bisulfat-Schmelze vorkommen kann.

Der im verdünnten HCl gelöste Schmelzrückstand wird nach dem Eindampfen im Trockenschrank bei 105-110° getrocknet, zerkleinert und nochmals bis zum Verschwinden des HCl-Geruchs getrocknet. Die auf diese Weise unlöslich gemachte Kieselsäure wird dann aus der salzsauren Lösung des Rückstandes abfiltriert und gravimetrisch bestimmt. Hierbei muss man vor allen Dingen auf die Temperatur des Trockenschrankes achten und sie nicht zu hoch steigen lassen. Beim niedrigen Schmelzpunkt der Schmelze erhält man sonst eine klebrige Masse, die sich nur schwierig weiterverarbeiten lässt.

Die nach beiden Methoden gefundenen Kieselsäurewerte der untersuchten Kryolithprobe lagen zwischen 0.65 und 0.80 % SiO_2.

Zusammenfassung:

Die Fluorbestimmung nach Starck-Hawley liefert in kürzester Zeit dieselben Fluorwerte, wie sie, allerdings zeitraubender, auch von der klassischen Methode gravimetrisch und titrimetrisch als CaF_2 erhalten werden.

Die vorgeschlagene titrimetrische Bestimmung des freien NaF mit neutraler Ferrisulfatlösung zeigt eine starke Abhängigkeit des Faktors von der Fluoridkonzentration. Die zuerst auftretenden Schwierigkeiten einer neutralen, klaren Eisenlösung konnten durch die Verwendung einer trüben, empirisch geeichten Lösung umgangen werden.

Die von Spielhaczek (s.oben) angegebene Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Substanzen durch Borax-Bisulfatschmelze umgeht die Schwierigkeit der Borsäure-Kieselsäuretrennung des Borsäureaufschlusses nach Jannasch und Specht und liefert reproduzierbare Werte.

Jentzsch Gz.

4 Direktion
4 NBS
ABS
Verfasser
9 Reserve

0CCC1933

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Vertraulich!

ANAL METH
30/4.02

Bericht Nr.: 784 / II

Datum: 4.12.1941

Betrieb: Analyt.Labor Me 24a

Überschrift: Über die Bestimmung von Sulfat in sulfonathaltigen Wasch- und Netzmitteln.

Verfasser: Eckhardt

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 - 500 - 369 DinA4

Ammoniakwerk Merseburg
Analyt. Laboratorium
Me 24a

Leuna, den 4. Dezember 1941

Über die Bestimmung von Sulfat in sulfonathaltigen Wasch- und Netzmitteln.

Zusammenfassung.

Es wird ein Überblick gegeben über die bisher bekannten Methoden zur Sulfatbestimmung in sulfonathaltigen Wasch- und Netzmitteln.- Die für Mesapon früher ausgearbeiteten Methoden werden auf ihre Verwendbarkeit für die Sulfatbestimmung in anderen Sulfonaten geprüft.- Die Schnellmethode zur Sulfatbestimmung durch direkte Titration mit Bariumchlorid nach Hiltner ist brauchbar für Mersolate mit hohem und niedrigem Sulfatgehalt, kieselsäurearme, mersolathaltige Waschpulver, Octadecylensulfonat (Amphoseife), Arylsulfonate (Nekal) und Fettalkoholsulfate. Bei Igepon wurden keine guten Werte erzielt.- Karbonat, Sulfit und Silikat stören. Erstere werden vor der Titration durch Kochen mit HCl entfernt, während sich SiO_2 auf einfache Weise nicht abtrennen läßt. Die Analyse kann in 30 Minuten ausgeführt werden.

Beim Verwenden der Amylalkoholmethode (Ausschütteln der Sulfosäure mit Amylalkohol und Fällen des Sulfats im Sauerwasser) ist auf richtige Bemessung der Einwaage Obacht zu geben. Die Methode ist auch für Arylsulfonate (Nekal) und evtl. Igepon brauchbar.

Verteilung:

1	Dir./Dr. Herold
2-4	H.B.S.
5	A.B.S.
6	Verfasser
7	Dr. Asinger
8	Dr. Spohn
9	I.G. Lu
10	I.G. Wo
11-12	Reserve

Über die Bestimmung von Sulfat in sulfonathaltigen Wasch- und Netzmitteln.

Die meisten unserer heute gebräuchlichen synthetischen Wasch- und Netzmittel sind chemisch durch den Besitz einer Sulfonsäuregruppe gekennzeichnet; sie können dabei sowohl als echte Sulfonate aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffe vorliegen (Mersolate, Nekale), als auch als Schwefelsäureester von Fettalkoholen oder Oxy-Fettsäuren (Türkischrotöle). Auch die Fettsäureester von Isaethionsäure und Taurinen (Igepone A u.T) sind hierzu zu zählen.

Alle diese Sulfonate teilen mit der Schwefelsäure die Eigenschaft, schwerlösliche Bariumsalze zu bilden und machen so eine normale Sulfatbestimmung mit Bariumchlorid durch ihre Gegenwart unmöglich. Andererseits enthalten viele Sulfonsäurederivate infolge ihrer Herstellungsart mehr oder weniger Sulfat als Verunreinigung, sofern es ihnen nicht noch nachträglich als Füllmittel zugesetzt wird. Seine Bestimmung ist analytisch in den meisten Fällen von Interesse. Bisher waren für die Sulfatbestimmung in Sulfonaten folgende Methoden bekannt:

a) Bestimmung des Gesamt-Schwefels und des Schwefelgehalts des alkohollöslichen Teils der Substanz. Die Differenz entspricht dem Sulfatschwefel[1] (Nekal, Leonil).
b) Das Sulfonat wird durch Zugabe von viel Natriumchlorid ausgesalzen[2] (Türkischrotöle) evtl. unter Zuhilfenahme von Zuckerkohle[3] (Nekal, Igepon, Fettalkoholsulfate). Die Bestimmung des Sulfats erfolgt dann in der Restlösung in üblicher Weise.
c) Es werden die Benzidinsalze der Sulfate und Sulfonate ausgefällt und letztere vermöge ihrer Löslichkeit in Alkohol abgetrennt[4] (Fettalkoholsulfate, Igepone).

Von besonderem Interesse ist für die Arbeiten unseres Werkes die Analyse der Mersolate und mersolathaltigen Waschmittel. Wir haben schon in einem früheren Bericht[5] über die Bestimmung von Natriumsulfat und -sulfit in Mesapon ausgeführt, daß keine der oben angeführten Methoden bei Mersolaten richtige Sulfatwerte ergibt.

Dagegen wurden von uns in diesem Bericht zwei andere Methoden zur Diskussion gestellt, die inzwischen durch die Anako für die I.G.-Analyse Mesapon als brauchbar befunden wurden.

a) Die Sulfosäure wird in salzsaurer Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt und das Sulfat in üblicher Weise im Sauerwasser bestimmt.
b) Die Probe wird in 70-80%igem Aceton oder Alkohol gelöst, mit einem Überschuß an Bariumchlorid versetzt und dieser mit Ammonsulfat gegen Rhodizonat als Indicator zurücktitriert. Da

---

1) Lunge-Berl, 8.Aufl., B.III, S.625.
2) Fahrion: Seifenfabr.35, 416-1915.
3) I.G.-Analyse 20/17 Vorschlag Lu.
4) Kling u.Püschel: Melliands Textilbericht 15,21;1934.
5) Eckhardt, Markus u.Ohle, Labor-Bericht Me Nr.712/177.

zusammen mit dem Bariumsulfat aber meist etwas Bariumsulfonat ausflockt und so einen zu hohen Ba-Verbrauch ergibt, wird nach der Vorschrift von Hiltner[6] noch eine bekannte Menge Sulfat nachträglich zugesetzt und auch hierfür der Bariumverbrauch ermittelt. Der auf die Gegenwart von Sulfonat zurückzuführende Mehrverbrauch an Ba^{++} wird für die 1. Titration in Rechnung gestellt.- Diese einfache Schnellmethode war für uns zunächst nur für Mesapone mit normalem Sulfatgehalt ausprobiert worden und es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, nachzuprüfen, ob diese Vorschrift auch für mersolathaltige Waschpulver mit hohen Sulfatgehalten, sowie für andere Sulfonate, wie Amphoseife, Nekal, Igepon oder Fettalkoholsulfate brauchbar ist.- Weiter soll auch die Amylalkoholmethode für diese Stoffe eingesetzt werden, um evtl. mit beiden Methoden eine wertvolle Ergänzung zu den bisher bekannten älteren Arbeitsweisen geben zu können.

A) Mesapon (Mersolat)

In unserem ersten Bericht[5] hatten wir angegeben, daß die Titration nur bei kleinen Sulfatgehalten zum Ziel führt. Wie wir bei Untersuchung von Rückständen mit hohem Sulfatgehalt aber feststellen konnten, ist sie für derartige Proben noch besser brauchbar. Karbonat und viel Sulfit stören und können durch kurzes Kochen mit HCl vorher ausgetrieben werden. Vor der Titration wird dann wieder mit Ammoniak neutralisiert. Auch der Zusatz von SiO_2 stört.

Es wurde versucht, die Kieselsäure durch Abdampfen mit Flußsäure zu entfernen, doch störten dann Reste der Flußsäure, die beim vorsichtigen Abdampfen zurückblieben. Bei Anwesenheit von SiO_2 ist also die Amylalkoholmethode vorzuziehen.

Die früher angegebene Einwaage von 5 g für die Titration erscheint in manchen Fällen zu hoch und bedingt stärkere Sulfonatausflockung. Sie ist zweckmäßig auf 1 g für normale Mesaponproben bezw. auf 0.2 g - 0.5 g für sulfatreiche Proben zu beschränken.

Auch die Amylalkoholmethode versagt bei hohem Sulfatgehalt bei Beibehaltung einer Einwaage von 5 g, wie sie für Mesapon vorgeschrieben ist. Sie gibt bei Anwendung kleinerer Einwaagen von 0,2g-0.5g aber auch für hohe Sulfatgehalte brauchbare Werte. Da n-Amylalkohol z.Zt. schwer erhältlich ist, verwenden wir an seiner Stelle jetzt Iso-amylalkohol.

Ergebnisse:

a) Titration mit Rhodizonat.

0.2 g Subst.(sulfatreich) werden in 25 ccm H_2O gelöst, mit 25 ccm Alkohol oder Aceton versetzt und dann noch soviel organisches Lösungsmittel zugesetzt, bis sich durch Abscheiden von anorganischem Salz eine Trübung bemerkbar macht. Die Titration erfolgt dann in üblicher Weise. (Genaue Vorschrift siehe am Schluß des Berichts).

---

6) Laborbericht Hiltner-Lev.41/1940.

00001997

	Einwaage	Verbrauchtes n/10 $BaCl_2$ ccm	K_2SO_4 gef. %	K_2SO_4 ber. %	Bemerkungen
1)	180 mg K_2SO_4 + 20 " Mesapon (salzarm)	20.5 20.8	89.2 90.5	90	Eine 2. Titration nach Hiltner war nicht notwendig.
2)	160 mg K_2SO_4 + 20 " Mesapon	18.5 18.8	80.5 82.0	80	
3)	100 mg K_2SO_4 +100 " Mesapon	11.4 11.3	49.6 49.2	50	

b) Amylalkoholmethode gravimetrisch

	Einwaage	Auswaage $BaSO_4$ g	K_2SO_4 gef. %	K_2SO_4 ber. %	
Große Einwaage	2 g K_2SO_4	1.8400	68.0	100	
		2.5216	94.0		
		2.2333	83.0		
	1.8 g K_2SO_4 + 0.2 g Mesapon (salzarm)	2.2305	83.2	90	
		2.1390	79.8		
	1.8 g Na_2SO_4 + 0.2 g Mesapon	2.7645	84.2 +)	90	+) Na_2SO_4
		1.9960	60.6		
Kleine Einwaage	180 mg K_2SO_4 + 20 " Mesapon	0.2380	88.6	90	
		0.2367	88.1		
	100 mg K_2SO_4 + 100 mg Mesapon	0.1340	50.0	50	
		0.1450	52.3		

c) Einfluß von Silikat auf die Titration.

		Gefunden: % Na_2SO_4
1 g Mesapon 20 (Me 247):	Gravimetrisch bestimmt	2,60
1 g " 20 (Me 247):	Titriert	2,42
1 g " 20 (Me 247): + 0.2 g Na_2SiO_3	"	3,75
1 g Austauschmesapon v. 25.10.	Gravimetrisch Titriert	3,71 3,94
1 g Austauschmesapon + 0.2 g Na_2SiO_3	Titriert	8,43; 6.94

00001998

B) Mersolathaltige Waschmittel.

Es wurden einige Einheitswaschpulver der Sunlicht-A.G. und anderer Firmen untersucht, von denen das eine nur Mersolat, die anderen aber außerdem Fettsäure enthielten. 0.5 - 1.0 g Substanz wurden in 20 ccm $^{n}/_{1}$ HCl gelöst, nach Auskochen des CO_2 mit $^{n}/_{1}$ NaOH neutralisiert und mit etwa 50-60 ccm Aceton (bis zum Ausfallen anorganischer Salze) versetzt. Die Titration erfolgte wie üblich.- Eine zweite Titration nach Hiltner war meist nicht nötig. Wie die gravimetrische Kontrolle zeigt, liegen die Werte etwas zu hoch, doch erscheint die Genauigkeit für eine Schnellmethode genügend, wenn kein oder nur wenig SiO_2 zugegen ist. Bei merklichem SiO_2-Gehalt ist die Amylalkoholmethode vorzuziehen (Beispiel 3 u.4).

Ergebnisse:

Probe	Einwaage g	Na_2SO_4 Grav. %	Na_2SO_4 Titrimetr. %	Na_2SO_4 Ber. %	SiO_2 %
1) Waschpulver v.1.7. d.Sunlicht-AG.	1.0	0.010 0.013	0.71	-	0.5
	0.450 Sbst. +0.050 Na_2SO_4	-	10.8 10.2	10.01	
	0.400 Sbst. +0.100 Na_2SO_4	-	19.4 20.6	20.01	
2) Waschpulver v.25.6. d.Sunlicht-AG.	0.5	24.4 24.4	25.4 25.8	-	
3) Waschpulver-probe 2748	0.5	28.9	32.5	-	2.1
4) Waschpulver-probe 2749	2.0	0.7	3.9 2.3	-	1.8

C) Amphoseife 18.

Amphoseife 18 entsteht bei der Einwirkung von Acetyl-Schwefelsäure auf Octadecylen und nachheriger Neutralisation der entstehenden Sulfosäure.

Es wurde eine 10%ige Amphoseifenlösung in 50%igem Aceton hergestellt und dieser wechselnde Mengen 1-bezw. 10%ige Na_2SO_4-Lösung zugesetzt. Die Titration erfolgt nach Verdünnen mit Aceton-Wasser in üblicher Weise. Für 25 ccm Amphoseife (=2,5 g Sbst.) wurden zum Verdünnen 50 ccm H_2O und 80 - 100 ccm Aceton benötigt.

Wie die folgend angeführte Tabelle zeigt, liefert die Titrationsmethode bei Amphoseife gute Resultate. Eine zweite Titration nach Hiltner ist unbedingt erforderlich. Dagegen wurden mit der Amylalkohol-Methode gravimetrisch etwas zu hohe Werte erhalten. Es ist möglich, daß die Substanz Fettalkoholsulfat enthält, das beim Ansäuern mit HCl Esterschwefelsäure abspaltet.

00001999

Ergebnis:

Angew. Menge Amphoseife (Lösung) ccm = g	Zugesetzte 1%ige Na_2SO_4-Lösung ccm = g	Verbrauch an $BaCl_2$ ccm n/10-Lösg. 1. Titration c	2. Titration e	korr. $\frac{c^2}{e}$	Na_2SO_4 gef. mg	gef. %	ber. mg	ber. %	gef.n. Amalk.-M %
a) 25=2,5	-	1,6	1,95	1,31	9.3	0.37	-	-	0.78
		2,0	3,0	1.14	8.1	0.32	-	-	1.15
b) 25=2,5	2,5=0,025	5,85	7,65	4,55	32,3	1,28	25+9	1.35	-
		5,70	7,60	4,28	30,4	1,20			
c) 25=2,5	5,0=0,50	9,4	10,3	8,20	58,2	2,28	50+9	2,32	2,68
		10,0	10,9	9,15	65,0	2,55			2,92
d) 25=2,5	10 = 0,1	17,0	18,9	15,3	108	4,17	100+9	4,19	-
		15,8	16,1	15,5	110	4,23			
5=0,5	10 = 0,1	15,2	16,1	14,2	102	17,0	100+2	17,0	-
		15,25	15,6	14,9	105,5	17,6			
f) 1=0,1	1 = 0,01	1,7	1,8	1,6	11,1	10,1	10+0,4	9,45	-
g) 1=0,1	1ccm 10%ig. Lsg.=0,1g	14,6	14,8	14,4	102	51,0	100+0,4	50,2	47,9
		14,3	14,3	14,3	101,5	50,6			48,9

E) Fettalkoholsulfate.

Aus einem mit Hilfe der Oxoreaktion erhaltenen Pentadecanol wurde mit Chlorsulfonsäure das Fettalkoholsulfat dargestellt (Na-Salz) und dieses durch Extraktion mit trockenem Iso-propyl-alkohol praktisch frei von anorganischen Salzen erhalten. 1 g Subst. wurde in 100-200 ccm 70-80%igem Alkohol oder Aceton gelöst und wie üblich titriert. Bei Vermeidung zu konzentrierter Lösungen wurden gute Werte erhalten. Die Amylalkoholmethode läßt sich für Fettalkohol-sulfate nicht anwenden, da diese beim Aufkochen mit HCl Esterschwefelsäure abspalten.

Ergebnis:

Fettalkoholsulfat g	Zuges. Sulfat mg	Verbrauch an $BaCl_2$ ccm n/10 Lsg. 1 Titr.=c	2 Titr.=e	$\frac{c^2}{e}$	Na_2SO_4 gef. (K_2SO_4) mg	gef. %	ber. mg	ber. %	
a) 1		0,6	-	0,60	4,2	0,42	-	-	
		0,65	-	0,65	4,7	0,47			
b) 1	30 Na_2SO_4 · 10 H_2O	3,2	4,5	2,26	16,0	1,55	13,2 +4,5	1,72	+) 0,6 ccm n/1 $BaCl_2$ werden abgezo entspr. d. in d Sbst. gef. Na_2SO_4
c) 1	100 Na_2SO_4	15,3	15,9	14,7	104,5	9,5	100+	9,5	
		15,4	16,1	14,7	104,5	9,5	4,5		
		13,9	14,0	13,8	98,0	8,9			
d) 1	30 K_2SO_4	4,8	5,55	4,18 −0,6+) 3,58	31,1	3,02	30,0	2,91	
e) 1	100 K_2SO_4	14,1	15,2	13,0 −0,6+) 12,4	108,0	9,8	100,0	9,1	

00002000

F) Aromatische Sulfonate (Nekal).

Durch Extraktion von käuflichem Nekal Bx mit wasserfreiem Isopropylalkohol wurde ein salzfreies Präparat hergestellt, von dem 10 g in 250 ccm 50%igem Aceton gelöst wurden. Zu aliquoten Teilen der Lösung wurden bekannte Mengen Sulfat gegeben und nach Verdünnen mit H_2O und Aceton wie üblich titriert. Die Übereinstimmung der Werte mit der Theorie und dem gravimetrischen Befund ist befriedigend.- Weiter wurden das ursprüngliche Nekal und einige Arylsulfonate aus dem Versuchslabor.Me 219 geprüft und ebenfalls eine ausreichende Übereinstimmung der Werte beobachtet. Der Befund von Höchst (2.Quartalsbericht 1941), wonach die Titration von Textilhilfsmitteln nach Hiltner wegen Störung des Farbumschlags nicht ausführbar sei, konnte für die bisher untersuchten Produkte jedenfalls widerlegt werden.

Ergebnis:

Angew. Menge Nekal ccm=g	Zugesetzte Na_2SO_4-Lösung ccm=g	Verbrauch an $BaCl_2$ ccm $^n/_{10}$-Lösg. 1. Titration c	2. Titration s	korr. $\frac{c^2}{s}$	Na_2SO_4 gef. mg	gef. %	ber. mg	ber. %	gef. nach d. Amylalkohol-Methode %
a)25=1,0	-	0,3	-	0,3	2,1	0,21	-	-	0,31
		0,5	0,5	0,5	3,5	0,35			
b)25=1,0	1,0=0,010	2,0	-	2,0	14,2	1,40	10+2,8	1,27	-
c)25=1,0	2,5=0,025	4,1	-	4,1	29,0	2,83	25+2,8	2,73	2,64
		4,2	4,2	4,2	29,8	2,91			
d)25=1,0	25=0,250	35,9	-	35,9	258,0	20,4	250+3	20,15	-
5=0,2	5=0,05	7,45	7,1	6,9	49,0	20,2	50+3	21,2	-
-	-	7,0	-	7,15	53,0	19,6	-	-	
e)2=0,08	8=0,08	11,45	11,7	10,6	79,2	49,6	80,0	50,0	-

	Na_2SO_4 gef. gravimetr. %	titriert %
Nekal Bx :	33,7	34,6
	33,0	35,4
Arylsulfonate aus Me 219:	%	%
J.Na. 24	13,1	12,5
25	17,5	17,4
27	7,7	7,4

G) Igepon.

Es wurde aus Igepon T (hochkonz.) die salzfreie Substanz hergestellt und deren Lösung nach Zusatz bekannter Mengen Sulfat titriert. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Sulfonaten war bei Anwesenheit von Igepon der Farbumschlag des Rhodizonatindicators gestört und insbesondere bei der zweiten Titration schlecht zu erkennen.- Die Werte waren entsprechend streuend und häufig zu hoch.- Bei der Analyse der handelsüblichen Igepone T (hochkonz.) und A wurde durch Titratio

00002001

erheblich mehr Sulfat gefunden als gravimetrisch.- Ein Vergleich mit anderen Methoden (Benzidin, Zuckerkohle) war aus Zeitmangel nicht mehr möglich und es ist auch nicht erwiesen, ob die gravimetrisch erhaltenen Werte zuverlässig sind, da die Kontrollbestimmungen für die Igepon-Sulfat-Lösungen nach Ausschütteln mit Amylalkohol zu niedrig ausfielen.

Ergebnis:

Angew. Menge Igepon ccm = g	Zugesetzte Sulfat-Lösung ccm = g	Verbrauch an $BaCl_2$ ccm $^n/_{10}$-Lösg. 1. Titration c	2. Titration e	korr. $\frac{c^2}{e}$	Na_2SO_4 gef. mg	gef. %	ber. mg	grav. gef. %	grav. gef. %
a) 25=1,0	-	0,1	-	-	0,7	0,07	-	-	-
		0,85	1,2	0,6	4,25	0,42			
b) 25=1,0	1=0,010	3,5	5,0	2,45	17,2	1,70	10+2,5	1,24	2,15
		2,5	3,8	1,65	11,6	1,16			
c) 25=1,0	2,5=0,025	6,4	-+)	6,4	45,5	4,34	25+2,5	2,68	
		4,55	4,5	4,22	30,0	2,92			
d) 25=1,0	25=0,250	37,7	-	37,7	268,0	21,4	250+2,5	20,1	
e) 2=0,08	8=0,08	11,15	11,10	11,20	79,5	49,7	80+2,5	50,2	45,9

+) Umschlag schlecht erkennbar.

	Na_2SO_4 gef. Titriert %	Gravimetrisch %
Igepon T hochkonz.:	3,25	Spuren
	2,18	-
	2,35	-
Igepon A	37,1	31,8
	37,9	31,7

00002002

H) Schlußbemerkung.

Durch das vorliegende Versuchsmaterial konnte gezeigt werden, daß die für das Mesapon ausgearbeitete einfache Schnellmethode zur Sulfatbestimmung durch direkte Titration mit Bariumchlorid nach Hiltner unter Verwendung von Rhodizonat als Indicator vielseitig anwendbar ist. Die Versuche ergaben befriedigende Ergebnisse für sulfatreiche Mersolatproben und kieselsäurefreie mersolathaltige Waschpulver; Sulfonate vom Typ der Amphoseife (Octadecylensulfonat), aromatische Sulfonate (Nekal) und Fettalkoholsulfate. Ein Versagen wurde lediglich bei Igeponen beobachtet. Da in neutraler Lösung gearbeitet wird, stören Karbonat, viel Sulfit, Silikat und Fettsäure. Erstere können durch vorheriges Auskochen mit Säure vertrieben werden, fettsaure Bariumsalze werden durch das organische Lösungsmittel nicht ausgefällt, und nur Kieselsäure ist auf einfache Weise nicht abtrennbar.

Die Analyse kann in 30 Minuten ausgeführt werden, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber allen übrigen Methoden bedeutet.- Die Genauigkeit wurde ursprünglich nicht sehr hoch veranschlagt, doch zeigt die Erfahrung, daß sie der gravimetrischen Amylalkoholmethode nicht viel nachsteht. Wenn wenig Sulfat vorhanden ist, werden die Werte leicht etwas zu hoch gefunden.

Die Amylalkoholmethode, nach der die Sulfosäure in salzsaurer Lösung mit Amylalkohol ausgeschüttelt wird und das Sulfat dann im Sauerwasser gefällt wird, war im Prinzip schon von der Sunlicht-AG. für Waschpulver brauchbar befunden, doch ist auf die Bemessung der Einwaage zu achten, sie kann außerdem auch bei Arylsulfonaten (Z.B. Nekal) angewandt werden. Bei Amphoseife wurden etwas zu hohe Werte gefunden, bei Igepon ist ihre Anwendbarkeit nicht ganz sicher, während sich bei Fettalkoholsulfaten ihre Anwendung von selbst verbietet.

Im ganzen gesehen stellen jedenfalls beide Methoden eine wertvolle und einfache Ergänzung zu den bisher bekannten älteren Methoden dar. Abschließend geben wir noch einmal den Wortlaut der Vorschriften nach dem jetzigen Stand der Erfahrung.

a) Schnellmethode für Bestimmung von Sulfat in Mersolaten, Fettalkoholsulfaten, Arylsulfonaten und Sulfonaten vom Typ der Amphoseife.

0.2 g - 1 g der Probe (= g) werden in 100 ccm 50 %igem Äthyl- oder Isopropylalkohol oder Aceton gelöst; es werden dann noch bis zu 100-120 ccm des betr. Alkohols oder Acetons zugegeben (s.u.), kurz erwärmt und in der Hitze mit 10-25 ccm 0.1 n-$BaCl_2$-Lösung (= a ccm) tropfenweise versetzt.- Nach 2 Minuten Stehen werden etwa 0.5 g Rhodizonatmischung+) zugegeben und die rote Lösung mit 0.1 n-$(NH_4)_2SO_4$ zurücktitriert, bis die Lösung beginnt, sich nach Orange zu verfärben. Nach kurzem Stehen, währenddessen sich der Farbton weiter nach Orangegelb verschiebt, werden vorsichtig noch einige Tropfen zugegeben, bis die Lösung kanariengelb gefärbt ist. Wurden b ccm $(NH_4)_2SO_4$ zurücktitriert, so wurden a - b = c ccm 0.1 n-$BaCl_2$ verbraucht und der Gehalt an Na_2SO_4 ist

$$\frac{c \cdot 0.71}{g} \ \%$$

+) Rhodizonatmischung = 40 g $(NH_4)Cl$ + 0,1 g Natriumrhodizonat, kräftig verrieben.

Will man noch den Einfluß von Fehlern durch mitgerissenes Ba-Sulfonat eliminieren, so gibt man noch einmal c ccm 0,1n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung zu, legt wieder a ccm $BaCl_2$-Lösung vor und titriert mit frischem Indikator den Überschuß an $BaCl_2$ zurück. - Werden dazu d ccm 0,1 n-$(NH_4)_2SO_4$ gebraucht, so beträgt der Verbrauch an $BaCl_2$ bei der 2. Titration a - d = e ccm. Der korrigierte Ba-Wert der 1. Titration ist dann

$$f = \frac{c^2}{e} \text{ ccm}$$

und der Gehalt an $$Na_2SO_4 = \frac{f \cdot 0{,}71}{g} \%$$

Bemessung der Einwaage

Erwarteter Sulfatgehalt:	Einwaage
0 - 10 %	1 g
10 - 25 %	0,5 g
25 -100 %	0,2 g

Bemessung des Lösungsmittels:

Bei sulfonatreichen Proben: 100 ccm 50%iger Alkohol oder 50%iges Aceton + 100-120 ccm Alkohol oder Aceton.

Bei sulfonatarmen Proben: 100-150 ccm 50%iger Alkohol oder 50%iges Aceton.

Vorbehandlung der Probe bei Anwesenheit von Karbonat und Sulfit:

Lösen der Probe in 20 ccm $^n/_1$ HCl, Aufkochen und Neutralisieren mit NH_3. Dann wird wie oben mit H_2O bezw. organischem Lösungsmittel verdünnt und titriert.

b) Amylalkoholmethode.

Vorschrift:

0,2 - 5 g Mesapon oder mersolathaltige Seife (= b) werden in einem Erlenmeyerkolben in einem Gemisch von 30 ccm Wasser u. 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und 1 Minute aufgekocht. (Bei seifen-, soda- und wasserglashaltigen Gemischen muß noch soviel Salzsäure mehr zugesetzt werden, als zur Neutralisation der Probe gegen Methylorange erforderlich ist).

Nach dem Erkalten wird in einen Scheidetrichter übergespült+), dreimal mit 25 ccm Amylalkohol oder Isoamylalkohol ausgeschüttelt und die vereinigten Amylalkoholanteile 2 mal mit 20 ccm Salzsäure (1 Teil konz. Salzsäure und 2 Teile Wasser) nachgewaschen. - Das ausgeschüttelte Sauerwasser wird zusammen mit den Säureauszügen durch ein Papierfilter filtriert, nach Verdünnen mit Wasser auf 300 ccm - 400 ccm mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert, mit 1 ccm konz. HCl angesäuert und tropfenweise mit einem Überschuß an 10%iger Bariumchlorid-Lösung (heiß) zur Fällung des Sulfats versetzt. Wurden a g $BaSO_4$ gefunden, so enthält die Probe

$$\frac{a \cdot 60{,}86}{b} \% \; Na_2SO_4.$$

Man kann auch anstelle der gravimetrischen Aufarbeitung die Rhodizonat-Titration anwenden.

Zur titrimetrischen Bestimmung werden die vereinigten Säureauszüge in einem 300 ccm-Erlenmeyerkolben mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neutralisiert, kurz erwärmt, mit 50 ccm Aceton, 3 g Ammonchlorid und 20 ccm 0,2 n-$BaCl_2$ versetzt. Auf Zusatz von 0,5 g

+) Zum Nachspülen wird dasselbe Lösungsmittel verwendet, mit dem ausgeschüttelt werden soll.

A F E T Y A F I L M

Rhodizonatmischung nach Brunjes und Manning[+]) zeigt sich der Bariumüberschuß durch die rote Färbung der Lösung an. Unter kräftigem Schwenken wird der Bariumüberschuß mit 0.2 n-$(NH_4)_2SO_4$ bis zum Umschlag nach orangegelb zurücktitriert. Sind a ccm 0.2 n-$BaCl_2$ zugegeben und b ccm $(NH_4)_2SO_4$ 0.2-n zurücktitriert, so ist der $BaCl_2$-Verbrauch a - b = c ccm; der Natriumsulfatgehalt errechnet sich dann zu

$$\frac{c \cdot 1,42}{5} \% Na_2SO_4$$

Bemessung der Einwaage:

Erwarteter Sulfatgehalt:	Einwaage:
0 - 10 %	5 g
10 - 20 %	2 g
20 - 40 %	1 g
40 - 70 %	0.5 g
70 -100 %	0.2 g

+) Ind. Eng. Chem., B. 12, (1940) S.718.

KODAK SAFE

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

00002005

Vertraulich!

ANAL MOTH
30/4.02

Bericht Nr.: 754 / II

Datum: 8.5.1941

Betrieb: Analytisches Labor Me 24a

Überschrift: Beitrag zur Phosphorsäurebestimmung in Kontakten.

Verfasser: Dr.Ohle

Bag Target
3043 - O/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3589 – 500 – 369 DinA4

Ammoniakwerk Merseburg
Hauptlaboratorium
Me 24a

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H. Leuna
Haupt-Berichte-Sammlung
Referat-Ebro
Me. Nr. 754 / II

Leuna, den 8. Mai 1941.
Dr. O/U.

Beitrag zur Phosphorsäurebestimmung in Kontakten.

In neuerer Zeit bewähren sich die Phosphorsäure-haltigen Kontakte und werden in steigendem Maße angewandt.

Die ungebrauchten, aus einer Mischung von H_3PO_4, SiO_2 und ZnO bestehenden Kontakte sollten theoretisch etwa 50 % P_2O_5 enthalten. Diese Werte wurden auch mit guter Reproduzierbarkeit auf die übliche Weise erhalten. (Auskochen des Kontaktes mit verd. HNO_3 und Fällung des P_2O_5 nach Lorenz mit Ammonmolybdat). Auffälligerweise wurden in gebrauchten Kontakten jedoch nur etwa 60 % des zu erwartenden P_2O_5-Gehaltes nach dieser Methode gefunden. Um eine Konzentrationsverschiebung und Anreicherung des P_2O_5 konnte es sich nicht handeln; Proben aus verschiedenen Zonen des Ofens ergaben übereinstimmende Werte.

Ebenso konnte kein Verdampfen des P_2O_5 in Frage kommen, denn vorgelegter Kalk zeigte nur einen geringen P_2O_5-Gehalt, der auf mechanische Beimengungen an der Grenzfläche zurückzuführen ist.

Die Phosphorsäure des ursprünglichen Kontaktes war also während des Gebrauches in eine in verd. Salpetersäure unlösliche Verbindung übergegangen.

Um allen vorhandenen Phosphor sicher zu erfassen, wurde ein Soda-Pottasche-Aufschluß gemacht.

0,5 g des gut gepulverten Kontaktes werden mit 8 g Soda-Pottasche gemischt und 1 Stunde im Schmelzfluß gehalten. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in verdünnter Salzsäure gelöst und zur Abscheidung der Kieselsäure mehrmals mit Salzsäure auf dem Wasserbad abgedampft. Der Abdampfrückstand wird mit Spezialsäure[+)] aufgenommen, von der Kieselsäure abfiltriert und auf 500 ccm aufgefüllt. Aus dieser Lösung wird in aliquoten Teilen nach etwa 20 Minuten Kochen die Phosphorsäure nach Lorenz bestimmt.

[+)] Spezialsäure: 1000 cm^3 HNO_3, sp. Gew. 1,20
30 cm^3 H_2SO_4, konz.

Die so erhaltenen Werte liefern den wahren P_2O_5-Gehalt des gebrauchten Kontaktes; daß die Werte etwas tiefer liegen als in dem ungebrauchten Material, liegt an der Quellung, teils durch Wasser, teils durch organische Absorbate.

Von Interesse war nun, festzustellen, wie der Phosphor in den gebrauchten Kontakten gebunden ist. Lediglich in einer schwer oxydierbaren Form liegt er nicht vor, denn zweimaliges Abdampfen mit absoluter HNO_3 lieferte keine von den auf übliche Weise erhaltenen Werten abweichenden Ergebnisse.

Die Behandlung mit Flußsäure zeigt, daß es sich um eine schwer angreifbare Silizium-Phosphorverbindung handeln muß.

Die ersten Versuche, den Kontakt mit Flußsäure-Schwefelsäure auf dem Sandbad zur Entfernung des Siliziums abzurauchen, ergaben durch die zu hohen Temperaturen einen erheblichen Phosphorverlust.

Einfaches Abdampfen mit Flußsäure auf dem Wasserbad lieferte jedoch reproduzierbare, mit den Ergebnissen der Soda-Pottasche-Schmelze übereinstimmende Werte.

Ausführung:

0,2 g des Kontaktes werden in einer Platinschale, mit Flußsäure gut überschichtet, auf dem Wasserbad langsam zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Spezialsäure aufgenommen und die Phosphorsäure nach Lorenz bestimmt.

Dem Zahlenverhältnis der vorhandenen SiO_2 und des in verdünnter Salpetersäure nicht erfaßbaren Phosphors entsprechend scheint die schwer angreifbare Verbindung

P : Si = 1 : 3

zu enthalten.

Zusammenfassung:

Die Schwierigkeit, daß in gebrauchten Kieselzinkphosphorsäure-Kontakten auf übliche Weise nur 60 % des vorhandenen Phosphors erfaßt werden, konnte durch Soda-Pottasche-Schmelze bezw. Abdampfen mit Flußsäure umgangen werden. In der sich bildenden, schwer angreifbaren Verbindung scheint es sich um eine Silizium-Phosphorverbindung zu handeln.

1 Direktion
2-4 HBS
5 ABS
6 Verfasser
7-9 Reserve

Tabelle.

00002008

Kontakt Nr.	Bemerkungen	P_2O_5-Gehalt auf übliche Weise %	P_2O_5-Gehalt aus Soda-Pottasche-Schmelze (Mittelwerte) %	P_2O_5-Gehalt nach Abdampfen mit $(HF)_2$ (Mittelwerte) %
5	ungebraucht	50,9 51,0	-	-
6	Nr.5 nach Gebrauch	27,7 27,5	37,8	37,6
7	ungebraucht	50,5 50,6	-	-
8	Nr.7 nach Gebrauch	27,2 27,2	46,0	45,4
9	ungebraucht	49,7 49,6	-	-
10	Nr.9 nach Gebrauch	28,3 27,9	41,2	41,0
11	vorgeschalteter Kalk	1,08	-	-
12	12, 13 und 14 sind Proben aus verschiedenen Zonen des Ofens	28,2	47,7	47,2
13		27,3	44,5	45,3
14		26,9	43,5	43,6
15	vorgeschalteter Kalk	5,24	-	-

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums
Bericht Nr. 293 00002999

Dr. Asinger

Über eine neue Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden

00002010

Versuchslaboratorium
B. 139 m

Leuna Werke, den 25.9.1941

Dr.Asinger

Über eine neue Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden

Bag Target
3043 - O/4.02

Wa.

KODAK SAFETY FILM

00002011

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Allgemeiner Teil	
Einleitung	2
Möglichkeiten der Gewinnung von Säuren aus Olefinen durch Oxydation	2
1.) Oxydation mit Permanganat in wäßrigem Medium	3
2.) Oxydation mit Permanganat im homogenen System (Acetonlösung)	3
3.) Spaltung der Glykole nach Criegee	4
4.) Methode von Prevost	4
5.) Die Beckmannsche Umlagerung	4
6.) Die Methode von Jegorow	5
Die Ozonisierung der Olefine	5
1.) Die Konstitution der Ozonide	5
2.) Die Möglichkeit der Umlagerung während der Ozonisierung	5
Die Aufspaltung der Ozonide	6
1.) Verkochung mit Wasser	6
2.) Die oxydative Aufspaltung	7 u. 8
3.) Die reduktive Aufspaltung	7
4.) Die Bestimmung des Formaldehydes bezw. der Ameisensäure	9
II. Versuchsteil	9
1.) Oxydation eines höhermolekularen Aldehydes zur Säure	9
2.) Spaltung eines Ozonides nach der gebräuchlichen Methode der Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd	10
3.) Oxydative Aufspaltung des gleichen Ozonids mit einer alkalischen Silberoxydsuspension	10
4.) Oxydative Aufspaltung des Ozonides eines eindeutigen Dodecylens △ 1	11
5.) Ozonisierung und oxydative Aufspaltung eines Krackolefines der Ruhrchemie	11
6.) Spaltung des Ölsäureozonides in Pelargonsäure und Azelainsäure	12
III. Zusammenfassung	12

I. Allgemeiner Teil

Einleitung

Im Verlauf der Konstitutionsaufklärung der Mepasinsulfochloride[1] standen wir vor der Notwendigkeit, ein Gemisch isomerer Olefine quantitativ in Carbonsäuren überzuführen. Beim Studium der Literatur ergab sich jedoch, daß keine der bisher gebräuchlichen Methoden (Permanganatoxydation, Ozonidspaltung u.s.f.) eindeutig oder quantitativ verläuft, wie dies für die Konstitutionsermittlung von Olefingemischen gefordert werden muß.

Da die Ozonisierung der Olefine unter gewissen Bedingungen quantitativ erfolgt, bis jetzt aber, trotz verschiedener Bemühungen, noch keine quantitativ verlaufende Methode zur oxydativen Aufspaltung der Ozonide vorlag, mußte eine solche als Voraussetzung für die obige Konstitutionsarbeit erst ausgearbeitet werden. Die vorliegende Abhandlung gibt eine kurze Literaturübersicht über die bisherigen Methoden zur oxydativen Aufspaltung von Olefinen zu Säuren und beschäftigt sich im einzelnen mit der Aufspaltung von Ozoniden zu Carbonsäuren.

Die nähere Beleuchtung <u>anderer Möglichkeiten zur Gewinnung von Säuren aus Olefinen,</u> z.B. durch die Permanganatoxydation, geschieht auch deshalb, weil in neuester Zeit Leithe und Eder[2] die Methode der Ozonisierung als umständlich und gefährlich und als eine viel Zeit und Übung erfordernde Maßnahme bezeichnet haben. Später wird jedoch gezeigt werden, daß die von Leithe und Eder durchgeführte Permanganatoxydation abgesehen davon, daß sie keineswegs quantitativ verlauft und daher für unsere Zwecke ausscheidet, etwa das Vierfache an Zeit erfordert.

Zur Festlegung des Ortes der Doppelbindung in einem einheitlichen Olefin z.B. einem Dodecylen Δ 4,5 genügt es, einen Teil desselben durch irgendeine Maßnahme zu zwei Säuren zu oxydieren und die beiden Säuren in ihrer Kettenlänge zu identifizieren.

Bei der Dechlorierung der z.B. durch Desulfierung aus den Dodekansulfochloriden erhältlichen Dodecylchloride[3], entsteht bei Anwesenheit von allen sechs Isomeren ein Gemisch aus sechs Olefinen. Um die Prozentsätze dieser Olefine genau feststellen zu können, müssen dieselben quantitativ in die Säuren übergeführt werden, was bisher nur mit der neuen Arbeitsweise möglich ist.

---

[1] Vergl. Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor., Sept. 1941, Dr.Asinger

[2] Laborbericht Nr. 1626 vom 22.10.1940, Ammoniaklabor.-Oppau

[3] Vergl.Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor. Sept. 1941

Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in aliphatischen Verbindungen, die eine Lückenbindung aufweisen, wurden bisher verschiedene Methoden entwickelt. Sie wurden meistens anfänglich zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der Ölsäure ausprobiert und später auch zur Konstitutionsaufklärung von Olefinen und Naturstoffen benützt.

Es handelt sich dabei fast ausschließlich um oxydative Vorgänge, die darauf beruhen, daß sich in dem Olefin durch Hinzufügen von Sauerstoff die Doppelbindung an der Äthylenlücke löst, wobei zwei Carbonsäuren entstehen, deren Kombination die Feststellung der ursprünglichen Lage der Doppelbindung gestattet.

Der Chemismus der oxydativen Sprengung einer olefinischen Doppelbindung ist wohl der, daß sich, wie Wagner[4] gezeigt hat, aus dem Olefin zuerst ein α,β-Glykol bildet, welches hernach einer weiteren Oxydation unter Lösung der C-C-Bindung unterliegt, wobei es zur Bildung von niedermolekularen Carbonsäuren kommt[5].

Die oxydative Aufspaltung von Olefinen wird gewöhnlich mit einer <u>wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat</u> (Bayersches Reagens) vorgenommen und geht im Gegensatz zu der von Varrentrap[6] zur Festlegung der Doppelbindung in der Ölsäure zuerst angewendeten Methode der Kalischmelze ohne Verschiebung der Doppelbindung vor sich.

Sie liefert jedoch die Säurebruchstücke nicht in quantitativer Ausbeute, und es treten dabei auch Produkte auf, die durch weitergehenden Angriff des Kaliumpermanganats entstanden sind[7].

Auf diese Weise konnte z.B. ein Hexen aus Mannit in Essigsäure und Buttersäure übergeführt und so als Hexen $\Delta 2,3$ festgelegt werden[8].

α-Heptylen liefert Capronsäure[9], β-Heptylen Valeriansäure[10].

In neuester Zeit wurde diese Oxydationsmethode wieder von Scharschmidt und Thiele zur Gewinnung von Fettsäuren aus höhermolekularen Olefinen angewendet[11].

Grün, Ulbrich und Kreil[12] führten die <u>Permanganatoxydation der Olefine im homogenen System, nämlich in Acetonlösung</u> durch. Diese Methode wurde wieder in allerletzter Zeit von Leithe u. Eder zur Bestimmung des Ortes der Doppelbindung im Krackolefin angewendet[2].

---

4) B.21, 1230, 3359 (1888); vergl. auch Edmed. Jour.chem.Soc.London 73, 627 (1898). Der Autor konnte Dioxystearinsäure bei der Oxydation von Ölsäure mit Kaliumpermanganat fassen.

5) Zeidler A 197, 243 (1878)

6) A. 35, 195 (1840) vergl. ferner Fittig B. 27, 2676

7) Przewalski J.pr.Chemie 88, 495 (1911) C 1911.II.1914 gibt an, daß beim Kochen von z.B. Önanthsäure mit 1%iger Permanganatlösung, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure entstehen.

8) Hecht, B.11, 1152 (1878)

9) C 1909. II. 794

10) Schorlemmer u. Thorpe, A.217, 151 (1882)

11) B.53, 2128 (1920)

12) Z.angew.Chem. 39, 421 (1926) siehe besonders Seite 425.

Leithe und Eder verfahren dabei folgendermaßen: 10 g Olefin werden in 500 ccm gereinigtem reinstem kaliumpermanganatbeständigem Azeton gelöst und in diese Lösung bei 20-30° unter Rühren 40 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen im Verlauf von 8 Stunden eingetragen. Das verdampfte Azeton wird von Zeit zu Zeit ergänzt. Wenn alles Permanganat eingetragen ist, wird noch weitere 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Hierauf wird die Hauptmenge des Azetons verdampft, der Rückstand mit wäßriger Bisulfitlösung und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält die Summe aus unverändertem Ausgangsmaterial und Säuren. Hierauf wird mit überschüssiger Kalilauge neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die Seifenlösung angesäuert und nochmals ausgeschüttelt. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren nicht quantitativ arbeitet, ist es durch Dauer und Manipulationen, sowie durch das Herstellen eines reinsten Azetons umständlich und erlaubt nur die Verarbeitung von verhältnismäßig kleinen Mengen Olefins. Die Anwendung desselben dürfte sich wohl nur dort empfehlen, wo kein Ozonisationsapparat vorhanden ist.

Auch von der Möglichkeit der Hydroxylierung von Olefinen durch Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und Aufspaltung des α,β-Glykols mit Bleitetracetat nach Criegee wurde Gebrauch gemacht[13].

In neuester Zeit gestattet die interessante Methode von Prevost[14] die Oxydation von Äthylenbindungen zu α,β-Glykolen, die in Form ihrer Benzoesäureester anfallen, eine weitere Bereicherung dieser Arbeitsrichtung. Sie besteht in der Behandlung des Olefins mit einem Jod-Silberbenzoatkomplex, während der sich ein eigenartiger Reaktionsvorgang vollzieht[15]. Nach der Verseifung des Dibenzoats können die α,β-Glykole einer Spaltung unterworfen werden.

Die Aufspaltung der α,β-Glykole nach Criegee kann nach neueren Arbeiten einfacher dadurch bewerkstelligt werden, daß man das dazu nötige Bleitetrazetat nicht für sich herstellt, sondern im Reaktionsgemisch durch Zufügen von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Mennige direkt herstellt[16].

Schließlich bleiben der Vollständigkeit halber noch zwei Methoden zu erwähnen, die auch zur Festlegung des Ortes der olefinischen Doppelbindung herangezogen wurden.

1.) Die Beckmannsche Umlagerung[17] verläuft nach folgendem Schema

$$R_1\,CH = CH\,R_2 + Br_2 \longrightarrow R_1\,CH\,Br - CH\,Br\,R_2 \xrightarrow[\text{Kalilauge}]{\text{Alkohol}} R_1\,C \equiv C\,R_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{96\,\%}$$

$$R_1\,CO - CH_2\,R_2 \xrightarrow{NH_2OH} R_1\,C(=N-OH) - CH_2\,R_2 \xrightarrow[\text{Umlagerung}]{\text{Beckmannsche}} \longrightarrow \text{Säuresmidderivat}$$

---

13) Scarlan u. Swern.Journ.Amer.chem.Soc.62,2305,2309 (1940) King spaltet m. Perjodsäure 9,10 Dioxystearinsäure fast quantitativ zu Nonylaldehyd u. Aldehydoctylsäure auf. J.Amer.chem.Soc.60,1826-28(1938), vergl.ferner J.Amer.chem.Soc.61,3589 (1939), J.Amer.chem.Soc.62, 450 (1940)

14) C.r.196, 1129-30 (1933) C_{1937} I. 568

15) Über d. Reaktionsmechanismus. Vergl. C 1940 II. 1412

16) Scarlan u. Swern. J.Amer.chem.Soc.62, 2305, 2309 (1940)

17) Beckmann B.22, 431. B.27, 300. Vergl. Hantsch u. Werner B.23, 11, ferner B.24, 4018; B.31, 1371; B 42, 782, 2014; B.44, 1201.

2.) Die Methode von Jegorow[18] besteht darin, daß man bei der Addition von Stickstofftetroxyd an die Äthylenlücke Nitrate von Nitrooxysäuren erhält, die beim Kochen mit conz. Salzsäure 2 Carbonsäuren ergeben.

Alle eben aufgeführten Methoden zur Festlegung des Ortes einer olefinischen Doppelbindung sind mehr oder weniger kompliziert, verlaufen keineswegs quantitativ und lassen sich mit Erfolg nur dort anwenden, wo keine Olefingemische vorliegen, es also auf die Ausbeute, mit der die beiden Säurebruchstücke entstehen, nicht ankommt.

Soll jedoch bei Vorliegen eines Olefingemisches, das durch Destillation nicht von einander getrennt werden kann, das Verhältnis, in dem die einzelnen Olefine zueinander stehen, einigermaßen exakt festgestellt werden, so ist es nötig, die Aufspaltung der Doppelbindungen zu Säuren quantitativ durchzuführen und die einzelnen Bruchstücke durch Destillationsanalyse zu bestimmen.

Dies läßt sich nach unseren Erfahrungen nur durch Ozonisation und oxydative Aufspaltung der Ozonide erreichen.

Die Einwirkung von Ozon auf Olefine führt nach den Vorstellungen Staudingers zur Bildung sogenannter Isoozonide[19]. Es findet dabei bereits Sprengung der C-C-Bindung nach folgendem Formelbild statt:

$$R_1\,CH = CH\,R_2 + O_3 \longrightarrow R_1 - \underset{\displaystyle O-O}{\overset{\displaystyle \diagup\!\diagdown}{CH - O - CH}} - R_2$$

Diese Formulierung wurde auch von Rieche aufgrund von Studien über die physikalischen Eigenschaften von Äthylen- und Butylenozoniden wahrscheinlich gemacht[20].

Durch Vergleich der Molekularrefraktion; des Parachors und der Ultraviolettabsorption von obigen Ozoniden mit denen des Monooxydimethylperoxydes, Dimethylperoxydes und Monooxymethyläthylperoxydes konnte gezeigt werden, daß in beiden Verbindungstypen eine gleich zu formulierende Gruppe vorhanden sein muß, nämlich die Peroxydkonfiguration -O-O-.

Da also zwei Sauerstoffstome in Peroxydbindung vorhanden sind, muß das dritte Sauerstoffatom eine Ätherbrücke bilden.

Die Addition des Ozons geht praktisch quantitativ vor sich.

Zur Beurteilung der Frage, ob bei der Ozonisierung eine Umlagerung der Doppelbindung eintreten kann, müßten am geeigneten Objekt noch sehr eingehende Untersuchungen angestellt werden.

Manche Forscher, wie Grignard[21], verneinen die Annahme einer Verschiebung. Manche geben, allerdings nur bei gewissen Konfigurationen, die Möglichkeit einer Verschiebung zu, lehnen diese aber sonst entschieden ab[22].

---

18) Journ.pr.Chemie 194, 521 (1912)

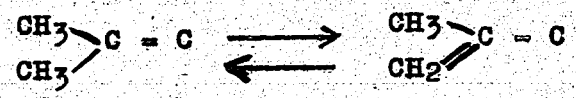
19) B.58, 1088 (1925) vergl.ferner: Fonrobert; Das Ozon.Stuttgart 1916. Die Chemie in Einzeldarstellungen.A 343, 288, 311, 354. A 374, 288, 356. A 390, 235. A 410, 1. B 42, 3305.

20) Alkyl-Peroxyde und Ozonide. T. Steinkopff Dresden-Leipzig 1931.

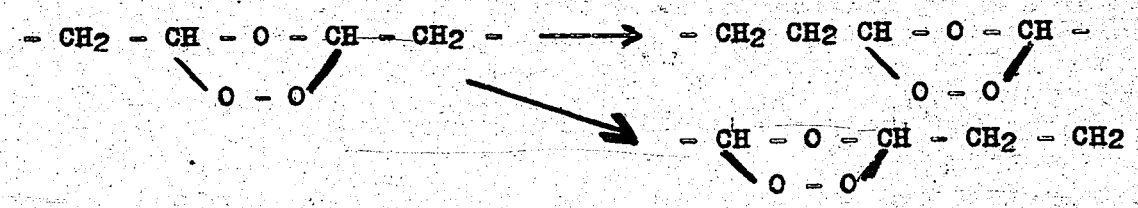
21) C.r.187, 270, 272, 330, (1928)

22) Harries A. 410, 8 (1915) R.Kühn B. 65. 1285 (1932)

Es handelt sich um die Konfiguration



Hingegen steht A. Verley auf dem Standpunkt, daß bei jeder Ozonisierung, allerdings in sehr geringem Maße, eine Verschiebung der Doppelbindung nach beiden Seiten in äquimolarem Verhältnis eintritt[23], was der Autor an Hand der Ölsäureozonisierung festgestellt haben will.



Die Aufspaltung der Ozonide kann auf drei verschiedene Arten durchgeführt werden.

1.) Die Verkochung mit Wasser geht so vor sich, daß sich 2 Mole Aldehyd und 1 Mol Wasserstoffsuperoxyd bilden.

Das Wasserstoffsuperoxyd wirkt nun auf die Aldehydbruchstücke teilweise oxydierend ein, so daß nach dem Verschwinden desselben ein Gemisch von Säuren und Aldehyden vorliegt[24].

Um die restlichen Mengen aldehydischer Bestandteile (theoretisch 50 % der Bruchstücke) ebenfalls in Säuren überzuführen, müssen Oxydationsmittel angewendet werden.

Sowohl die Zersetzung, als auch die Nachoxydation verlaufen oft unbefriedigend. So sind z.B. die Ozonide höherer Olefine verhältnismäßig stabil und verlangen zur Verkochung oft lange Zeit (Ausbleiben der Wasserstoffsuperoxydreaktion) andererseits verläuft die Nachoxydation der Aldehyde niemals quantitativ. Besonders die höheren Aldehyde der Fettreihe werden selbst von starken Oxydationsmitteln nur schwer oxydiert. Daneben scheint, besonders bei der häufig angewendeten Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd, ein weitergehender Abbau einzutreten. So werden bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf niedermolekulare Aldehyde z.B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd u.s.f. beachtliche Mengen Ameisensäure neben Kohlensäure und Oxalsäure gebildet[25], und finden sich dann im Verkochungswasser wieder. Da Ameisensäure aber nach der

---

[23] Verley, Bull.Soc.chem.France 43, 854-57, C. 1928.II. 2001

[24] Der Endpunkt der Ozonidzersetzung durch Kochen mit Wasser ist dann erreicht, wenn keine Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkekleister-Papier mehr eintritt.

[25] Vergl. Evans u. Adkins. J.Amer.chem.Soc.41, 1385 (1919); Bio-Zeitschr. 29, 55 (1910) Payne u. Lemon. J.Amer.chem.Soc. 1941, 226-28.

KODAK SAFETY FILM

Zersetzungsgleichung der Ozonide nur bei Olefinen Δ 1,2 auftreten kann, führt deren Bestimmung zu falschen Vorstellungen über das Vorhandensein von endständigen Olefinen. H.Scheller[26]) teilte z.B. in neuester Zeit mit, daß man durch Chlorierung von Triakontan $C_{30}H_{62}$ nach dem Abspalten von Chlor+) zu Olefinen gelangen kann, die nach der Ozonisation und Verkochung mit Wasserstoffsuperoxydlösung, bis die Wasserstoffsuperoxydreaktion bestehen bleibt, im Verkochungswasser 23 % Ameisensäure enthalten. Der Autor schließt daraus, daß also 23 % des vorhandenen Chlors endständig gewesen sein müßten und gibt außerdem an, daß Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure im Verkochungswasser nicht nachgewiesen werden konnten. Da einerseits nicht anzunehmen ist, daß das Chlor bei Anwesenheit von 28 Methylengruppen zu 23 % in die beiden Methylgruppen eintritt[27]), andererseits die Kohlenstoffatome 2,3,4 und 5 überhaupt nicht substituiert werden, darf man wohl annehmen, daß der entstandene Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd zum Teil in Ameisensäure übergeführt worden sind und so zu einer Täuschung Anlaß gegeben haben.

H.D.Dakin[28]) hat ferner gezeigt, daß auch Fettsäuren durch 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd angegriffen werden und zwar wird durch ihn, wie im Organismus, stets die ß-Stellung angegriffen, wobei es zur Bildung von ß oxy- und später zur Bildung von ß Ketosäuren kommt, die die Destillationsanalyse empfindlich stören-können.

2.) <u>Die oxydative Aufspaltung der Ozonide</u> führt zu Säuren und beruht darauf, daß man das Ozonid bei Gegenwart überschüssigen Oxydationsmittels verkocht, oder daß man, im speziellen Falle, das Olefin gleich bei Gegenwart eines Oxydationsmittels ozonisiert. Beide Fälle wurden bereits von Harries beschrieben[29]).

Sie ist in neuester Zeit von H. Düll unter Zuhilfenahme der verschiedenartigsten Oxydationsmittel nochmals eingehend studiert worden[30]).

Angewandt wurden Chromsäure, Permanganat in saurer und alkalischer Lösung, rote rauchende, konzentrierte und verdünnte Salpetersäure, Carosche Säure, Jod in alkalischer Lösung und Wasserstoffsuperoxyd. Auch die katalytische Oxydation mit Hilfe von Manganohydroxyd, Manganiacetat u.s.f. nach DRP 369 636 oder Palladium auf Bariumsulfat wurde untersucht. Unter allen Methoden waren die Spaltung mit alkalischer Permanganat- oder Hydroperoxydlösung die besten. Beide lieferten jedoch nur etwa 70-80 % der theoretischen Säuremengen.

3.) <u>Die Reduktion der Ozonide</u>, bei der das auftretende Wasserstoffsuperoxyd sozusagen in statu nascendi unschädlich gemacht wird und bei der sich nur Aldehyde bilden sollen, verläuft ebenfalls sehr unbefriedigend. Sie eignet sich mehr zur präparativen Herstellung sonst schwierig zugänglicher

---

[26]) B. 72, 1917 (1939)

+) Diese Abspaltung erfolgte durch Erhitzen auf 300°.

[27]) Dabei ist die Tatsache, daß das sekundäre Wasserstoffatom 3,25 mal rascher substituiert wird, als das primäre gar nicht berücksichtigt.

[28]) J.Amer.chem.Soc.44, 46 (C 1908 I. 1160, 1259)

[29]) Vergl. D.R.P. 332 594 (1921)

[30]) H.Düll. Dissertation Freiburg Breisgau 1933.

Aldehyde z.B. Adipinaldehyd aus Cyclohexenozonid, ist aber für die Zwecke der Konstitutionsermittlung wenig geeignet[31].

Es blieb also für die Aufspaltung der Ozonide nur Methode 1 oder 2 übrig. Für beide Arbeitsweisen mußte ein Oxydationsmittel gefunden werden, welches es gestattet, die Aldehyde quantitativ in Säuren überzuführen, ohne daß dabei die vorhin genannten Nebenraktionen auftreten können. Ein solches milde wirkendes, nur die Formylgruppe oxydierendes Oxydationsmittel wurde für den speziellen Zweck im Silberoxyd gefunden. Silberoxyd ist sowohl im Stande, die nach Methode 1 durch Verkochung der Ozonide mit Wasser entstandenen höhermolekularen Aldehyde quantitativ zu Säuren zu oxydieren, als auch das Ozonid oxydativ aufzuspalten. Bei dieser Versuchsdurchführung zeigte es sich, daß das Silberoxyd anscheinend einen katalytischen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozonides ausübt.

Silberoxyd wurde bereits 1931 von Ponndorf für die argentometrische Bestimmung der Aldehyde, insbesondere von Formaldehyd herangezogen[32] und wurde auch von anderen Forschern für verschiedene milde Oxydationen verwendet.

In vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich auch höhermolekulare aliphatische Aldehyde, die nicht wasserlöslich sind, glatt und quantitativ mit Silberoxyd in alkalischem Medium oxydieren lassen. So konnten Undecylaldehyd und Tetradecylaldehyd in quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Säuren übergeführt werden. Es konnte aber auch weiter gezeigt werden, daß ein oxydativer Angriff auf die gebildeten Säuren durch das Silberoxyd in alkalischem Medium, selbst bei stundenlangem Kochen, nicht erfolgt. Undecylsäure bezw. Stearinsäure wurden nach 12 stündigem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd unter Rühren in alkalischer Lösung nicht verändert. Ebenso wurden Natriumformiat, Azetat, Propionat und Butyrat nicht angegriffen[33].

Die oxydative Aufspaltung des Ozonides gestaltet sich dann so, daß man dieses bei etwa 90° in eine alkalische Suspension von Silberoxyd unter Rühren eintropfen läßt und hernach nach 2-3 Stunden bei der gleichen Temperatur rührt. Hierauf wird die Seifenlösung mit Salpetersäure angesäuert, wobei das Silber bezw. das noch vorhandene Silberoxyd in Lösung geht. Man erhält auf diese Weise eine klare wäßrige, schwach salpetersaure Silbernitratlösung und darüber eine schwach gelb gefärbte Schicht von wasserunlöslichen Fettsäuren.

Eine Ameisensäurebestimmung im Sauerwasser ist dann nicht mehr möglich, da das Nitration stört.

---

31) Dies auch aus dem Grunde, weil die Aldehyde einerseits sehr sauerstoffempfindlich sind und andererseits nach der Destillationsanalyse jede einzelne Fraktion für sich durch Derivate identifiziert werden muß, was bei den Säurebruchstücken, die durch oxydative Aufspaltung der Ozonide erhalten werden, leicht durch die Bestimmung der Säurezahl durchgeführt werden kann.

32) B 64, 1913 (1931)

33) Vergl. auch Tollens u. Weber B. 15, 1637 (1882), Behrend u. Dreyer A 416, 215 (1917)

Die wäßrige Silbernitratlösung kann mit Lauge sogleich wieder in Silberoxyd übergeführt werden, welches dann für einen neuen Versuch bereitsteht.

Zweckmäßig wendet man sowohl einen Überschuß an Silberoxyd, als auch an Lauge an. Die auftretenden Silberverluste sind gering.

Auf diese Weise wurden z.B. Dodecylen Δ 1,2 quantitativ in Undecylsäure, Ölsäure quantitativ in Pelargonsäure und Azelainsäure (Heptamethylendikarbonsäure) und noch eine Reihe von Olefinen und Olefingemischen quantitativ in Säuren gespalten. Selbst Cyclohexenozonid, welches bekanntlich ein Gemisch aus Ozonid und Moloxyd (peroxyd) darstellt, konnte mit etwa 70 %iger Ausbeute in Adipinsäure übergeführt werden.

<u>Zur Bestimmung des Formaldehydes bezw. der Ameisensäure</u> geht man folgendermaßen vor.

Eine kleine Substanzmenge, deren Einwaage man nach der zu erwartenden Menge Ameisensäure bemißt[34]), wird in der 10 fachen Menge Pentan (mit conz. Schwefelsäure gereinigt) gelöst und bei etwa -20° mit Ozon behandelt, bis das austretende Gas aus einer essigsauren Kaliumjodidlösung Jod freimacht. (Dauer bei einer einigermaßen gut wirkenden Ozonisierungsapparatur 10 Minuten) Nach beendeter Reaktion wird die Pentanlösung unter Rühren bei 40-50° in eine Aufschlämmung von Silberoxyd in 5 %iger Natronlauge so zugetropft, daß das Pentan langsam über einen Luftkühler in einem nach abwärts gerichteten Liebigkühler verdampft, wo es kondensiert wird. Wenn alles Pentan verdampft ist, wird auf den Kolben ein Rückflußkühler aufgesetzt und der Kolben auf 80-90° erhitzt. Nach 2-3 Stunden wird der Kolbeninhalt in einen Meßkolben umgefüllt und nach dem Absitzen ein aliquoter Teil herauspipettiert. Diesen säuert man mit verdünnter Salzsäure an, filtriert von etwa ausgeschiedenem Chlorsilber ab, neutralisiert wieder und bestimmt die Ameisensäure wie üblich.

II. <u>Versuchsteil</u>

1.) <u>Oxydation eines höhermolekularen Aldehydes zur Säure</u>

17 g ($\frac{1}{10}$ Mol) eines, uns von der Riechstoffabteilung Wo zur Verfügung gestellten, Undecylaldehydes wurden in eine Suspension von 30 g (1,3 Mole) Silberoxyd in 100 ccm 10 %iger Natronlauge langsam unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur war vom Beginn bis Ende des Versuches 90-95°. Dauer 3 Stunden. Hierauf wurden tropfenweise 50 g Salpetersäure konz. (d_{20} = 1,530) zugefügt. Das Silber und das Silberoxyd gehen in Lösung, und es scheidet sich eine schwach gelb gefärbte, ölige Schicht ab, die nach dem Erkalten in Pentan aufgenommen wird. Die salpetersaure Lösung wird noch 3 mal mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösungen werden vereinigt und 2 mal mit wenig destilliertem Wasser geschüttelt und getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Pentans hinterbleiben 18 g schwach gelb gefärbte Undecylsäure, die fest sind und ohne Kristallisation bei 26° schmelzen (Literaturschmelzpunkt 28°).

---

34) Zur Bestimmung der Ameisensäure nach Franzen u. Egger (J. prakt. Chemie 83, 323 (1911)) benötigt man für 2 Parallelbestimmungen etwa insgesamt 1 g Ameisensäure.

Ausbeute 97 % d. Theorie, also quantitativ. Säurezahl 297 gefunden; berechnet für Undecylsäure 300. Ein in gleicher Weise durchgeführter Versuch mit Dodecylaldehyd derselben Herkunft hatte dasselbe Ergebnis.

2.) Spaltung eines Olefingemisches durch Ozonisation und Aufarbeitung nach der gebräuchlichen Methode durch Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd

100 g Dodecylen Kp 15 mm 96-98°; d_{20} = 0,762; Jodzahl 150, werden in 600 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 7,5 g Ozon/Stunde behandelt. Dauer 3 Stunden 30 Minuten; berechnet 3 Stunden 50 Minuten.

Nach dem Abgasen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum bei Zimmertemperatur, bis der sich mit Eis beschlagende Glaskolben wieder normale Temperatur angenommen hat, erhält man 128 g Ozonid. Berechnet 129 g.

Dieses Ozonid wird nun langsam in 1000 ccm heißes Wasser unter Rühren eintropfen gelassen. Nach dem alles eingetragen ist, läßt man 60 ccm Perhydrol einfließen und rührt zur Nachoxydation noch 15 Stunden bei 90-95°. Die Wasserstoffsuperoxydreaktion ist dann noch deutlich nachweisbar. Nach dem erkalten wird das Öl in Pentan aufgenommen; die sauren Anteile werden mit alkoholischer Natronlauge ausgezogen und der Pentanrückstand gewogen. Im Pentan befinden sich 35,8 g nicht saure Bestandteile die der Carbonylzahl und der Dichte nach Aldehyde sind.

Durch abermalige Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd können diese aber nur zu einem geringen Teil wieder in Säuren übergeführt werden.

Die alkoholische Lauge die die Fettsäuren enthält, wird durch Verdampfen des Alkohols von diesem befreit, angesäuert (H_2SO_4 1 : 1) und nach dem Erkalten mit Pentan ausgeschüttelt.

Nach dem Vertreiben des Pentans hinterbleiben 40,5 g Fettsäuren von der Säurezahl 383, berechnet für C_8 389.

3.) Oxydative Spaltung desselben Ozonides mit einer alkalischen Silberoxydsuspension

Ein zweiter Ozonisierungsversuch mit dem gleichen Dodecylengemisch unter den gleichen Bedingungen lieferte wieder 127 g Ozonid.

Dieses Ozonid wurde nun innerhalb von einer Stunde in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge bei 90-95° unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur muß bereits zu Beginn der oxydativen Aufspaltung 90° betragen, da erst bei dieser Temperatur eine rasche Zersetzung des Ozonides eintritt, während sonst eine Anreicherung desselben stattfindet, wodurch es bei Erreichung von 80-90° zu einer plötzlichen Reaktion kommt, die zwar nicht explosionsartig, aber zum Überschäumen der bereits gebildeten Seifenlösung Anlaß gibt. Der Ablauf der Reaktion wurde zeitlich durch Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumjodidstärkepapier bezw. auf freie Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure verfolgt.

Bereits 5 Minuten nach beendetem Eintragen des Ozonides war keine Wasserstoffsuperoxydreaktion mehr wahrzunehmen. Dies deutet darauf hin, daß das Ozonid bereits zersetzt war. Wasserstoffsuperoxyd würde ja laufend bei der Ozonidspaltung durch das Wasser entstehen.

Die Aldehydreaktion hingegen war erst 2 Stunden nach dem Eintragen des Ozonids negativ. Dies kommt davon, daß die höhermolekularen Aldehyde im inhomogenen System vom Silberoxyd nicht so rasch oxydiert werden, als wasserlösliche Aldehyde, wie Formaldehyd oder Acetaldehyd, die in 5 Minuten in Säuren übergehen. Hierauf setzt man 400 ccm Salpetersäure langsam unter Rühren

zu, wobei sich das Silberoxyd und das Silber auflösen. Es entsteht eine klare wäßrige salpetersaure Silbernitratlösung auf der oben eine hellgelbe Fettsäureschicht schwimmt. Am Boden des Kolbens befindet sich eine kleine Menge Chlorsilbers, die dadurch gebildet wurde, daß Spuren von Tetrachlorkohlenstoff noch im Ozonid vorhanden waren. Chlorsilber etwa 0,5-1 g. Nach dem Ausschütteln mit Pentan und Ausziehen der Fettsäuren mit alkoholischer Lauge erhält man nach Aufarbeitung der Lauge (Seifenlösung) durch Ansäuern, Ausschütteln mit Pentan und Abdestillieren des Pentans 88,9 g Fettsäuren von der Säurezahl 368 = C8-C9. Der Rückstand von der Destillation, der mit alkoholischer Lauge ausgezogenen Pentanlösung, wog 3,5 g, hatte eine Jodzahl von 0,5 und eine Dichte von 0,820/20° d.s. 3,5 % des Ausgangsdodecylengemisches, welches durch Überleiten von Chlordodekan (1) über Aluminiumoxyd bei 250° erhalten wurde. Da dabei, wie später in einem eigenen Bericht gezeigt werden wird, ein etwa äquimolares Gemisch aller 6 möglichen Dodecylene entsteht, läßt sich leicht errechnen, wieviel wasserunlösliche Säuren (von C6, also Capronsäure an, gerechnet) entstehen werden, und welche mittlere Säurezahl diese aufweisen müssen. Eine äquimolare Mischung der 6 möglichen Dodecylene, die man sich so hergestellt denkt, daß je 1 Mol (168 g) Dodecylen Δ 1,2, Δ 2,3, Δ 3,4 u.s.f. zusammengegossen werden, wiegt 6 x 168 g = 1008 g. Aus dem Dodecylen Δ 1,2 wird 1 Mol Undekansäure (186 g) gebildet. Die Ameisensäure wird als wasserlösliche Säure nicht erfaßt. Aus dem Dodecylen Δ 2,3 entsteht Dekansäure (Caprinsäure = 172 g) und Essigsäure, die aber wasserlöslich ist u.s.f. Es werden also aus 1008 g Dodecylengemisch 906 g wasserunlösliche Säuren gebildet. Dabei ist die Valeriansäure als wasserlösliche Säure betrachtet worden, da diese erfahrungsgemäß, wie die Destillation des Säuregemisches erkennen läßt, nur in sehr geringem Prozentsatz bei den wasserunlöslichen Fettsäuren sich vorfindet und hauptsächlich im Sauerwasser bei der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure gefunden wird.

Aus 100 g Dodecylengemisch sollten dann etwa 90 g wasserunlösliche Fettsäuren erhalten werden. Tatsächlich wurden 88,9 g gefunden. Der Wert ist, wenn man die 3,5 g Neutralöl (nicht olefinische Bestandteile) des Ausgangsolefingemisches in Rechnung zieht, dadurch etwas zu hoch, daß geringe Mengen Valeriansäure doch mitbestimmt werden. Aus den obigen Überlegungen errechnet sich die Säurezahl des Fettsäuregemisches zu 364, während 368 gefunden wurde.

4.) <u>Oxydative Aufspaltung eines Ozonides eines eindeutigen Dodecylens Δ 1,2</u>

64 g Dodecylen Δ 1,2 wurden in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert. Ausbeute 81 g Ozonid; berechnet 82 g, d.s. 99 % der Theorie.

Das Ozonid wurde bei 90-95° in eine Aufschlämmung von 190 g Silberoxyd in 400 ccm 10 %iger Natronlauge eintropfen gelassen. Nach 3 stündigem Nachrühren wurde mit 320 ccm konz. Salpetersäure versetzt und nach Stehen über Nacht von der fest gewordenen Undekansäure (Fp 24°; Lit 28°) abgetrennt. Nach der Aufarbeitung, wie üblich, wurde ein Petroläther rückstand von 68 g statt 71 g erhalten, d.s. 96 % d. Theorie. Säurezahl 304 statt 301 für Undecylsäure.

5.) <u>Ozonisierung und oxydative Spaltung eines Krackolefins der Ruhrchemie</u>

200 g eines Krackolefins der Ruhrchemie, Fraktion 260-280°, $d_{20°}$ = 0,779. Molgewicht 212, C Zahl C_{14}-C_{15}, 50 % Olefingehalt, wurde mit 200 ccm Tetra verdünnt und bei 0° ozonisiert.

Das Ozonid 223 g wurde allmählich in 280 g Silberoxyd und 600 ccm 10 %ige Natronlauge gegeben. Temperatur 90° Rühren. Nach der üblichen Aufarbeitung (Aufnehmen des gesamten Öles, nach dem Ansäuern mit 350 g konz. Salpetersäure, in Pentan, Ausziehen der sauren Anteile mit alkoholischer Natronlauge u.s.f.) wurden erhalten:

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

6.) Spaltung des Ölsäureozonides in Pelargonsäure und Azelainsäure

141 g Ölsäure ($\frac{1}{2}$ Mol) wurden in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert.

Da das Ölsäureozonid ein dunkles, sehr viskoses Öl ist, läßt es sich nicht gänzlich vom Tetra befreien. Ausbeute daher 195 g statt 165 g.

Das Ozonid wird in eine Suspension von 460 g Silberoxyd in 1000 ccm 10 %iger Natronlauge innerhalb von 2 Stunden eingetropft und hernach noch weitere 4 Stunden bei 95° gerührt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird dabei durch Verwendung eines ansteigenden Kühlers zu Beginn des Versuches rasch abdestilliert. In die 90° heiße Lösung der Fettsäuren werden innerhalb einer Stunde 400 ccm konz. Salpetersäure eintropfen gelassen. Nach dem Erkalten wird mit Äther (nicht Petroläther, da die Azelainsäure darin unlöslich ist) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 169 g Gemisch aus Azelainsäure (Heptamethylendicarbonsäure) und Pelargonsäure (Nonansäure) statt 173 g, d.s. 97 % der Theorie. Säurezahl 470 statt 480. Durch Destillation bei 2 mm erhält man 75 g Pelargonsäure, d.s. 95 % der Theorie. Der Rückstand besteht aus Azelainsäure; Ausbeute 91 g, d.s. 97 % der Theorie.

Vorversuche haben ergeben, daß es unter Umständen möglich ist, die beiden Säuren ohne Vakuumdestillation durch selektive Lösungsmittel, z.B. Pentan bei tieferen Temperaturen, zu trennen.

Die Brauchbarkeit der "Silberoxydmethode" wurde bei der praktischen Anwendung an Beispielen der verschiedensten Olefine und Olefingemische immer wieder unter Beweis gestellt. Die Überführung eines Olefins (etwa 100 g) auf dem beschriebenen Weg in Säuren kann in insgesamt 8 Stunden durchgeführt werden, wenn die Ozonisierungsapparatur 6-7 g Ozon/h liefert.

III. Zusammenfassung

Die bisher gebräuchlichen und in der Literatur beschriebenen Methoden zur Überführung von Olefinen in Carbonsäuren durch oxydative Aufspaltung der Ozonide, verlaufen keineswegs quantitativ und sind zur Bestimmung des Ortes der einzelnen Doppelbindungen in Olefingemischen nicht brauchbar.

Es konnte gezeigt werden, daß eine quantitative oxydative Aufspaltung von Ozoniden ohne Verlauf von Nebenreaktionen möglich ist, wenn man das Ozonid mit einer alkalischen Suspension von Silberoxyd behandelt.

Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. (O.Z.-Nr. 12 980, I.-Nr. 70 434)

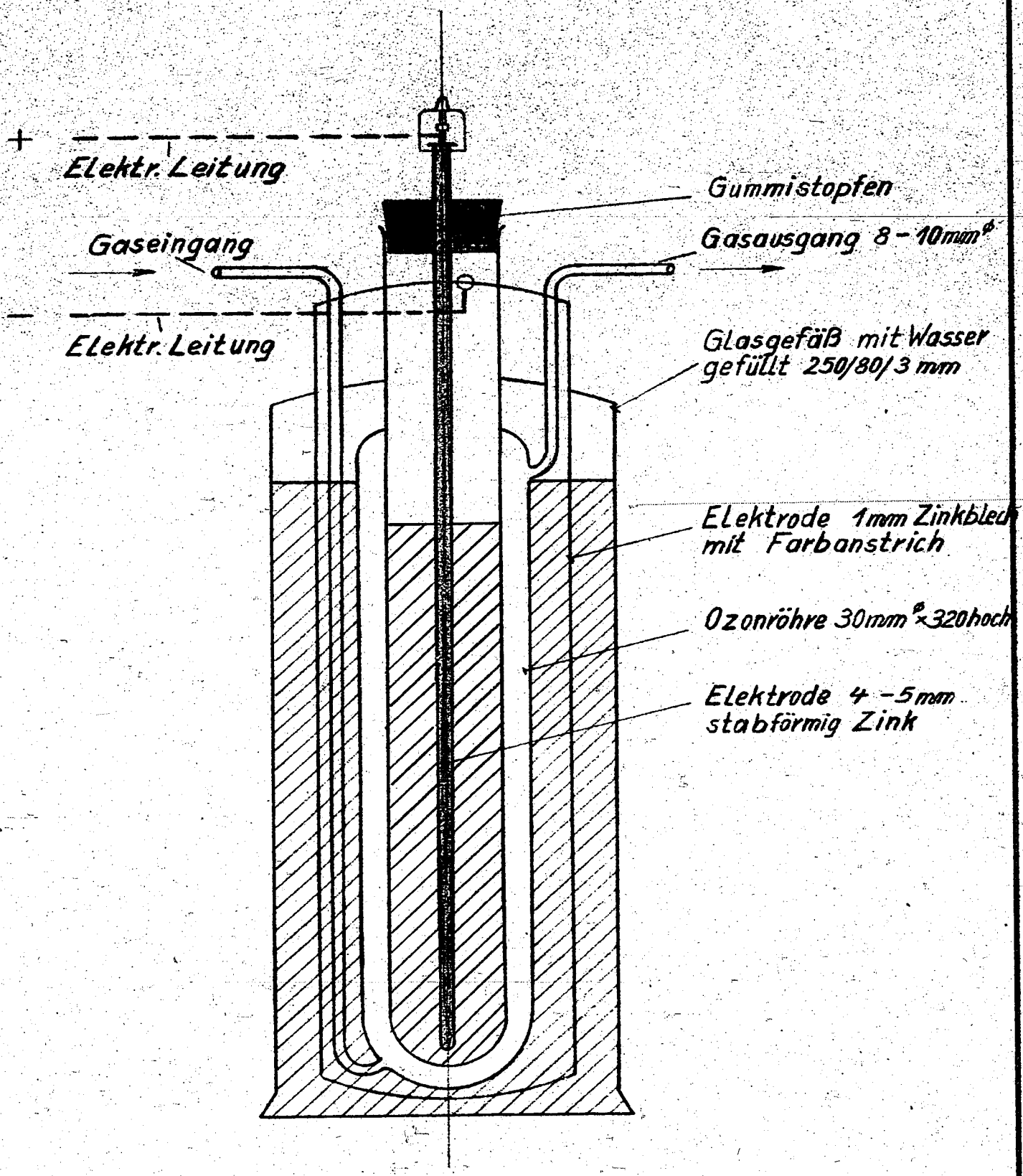
Ø Herrn Dir.Dr.v.Staden
Organ.Abt.
AWP
H.B.S.
Versuchslabor.

Dr. Müller

Lm.

S A F E T Y F I L M

00002023

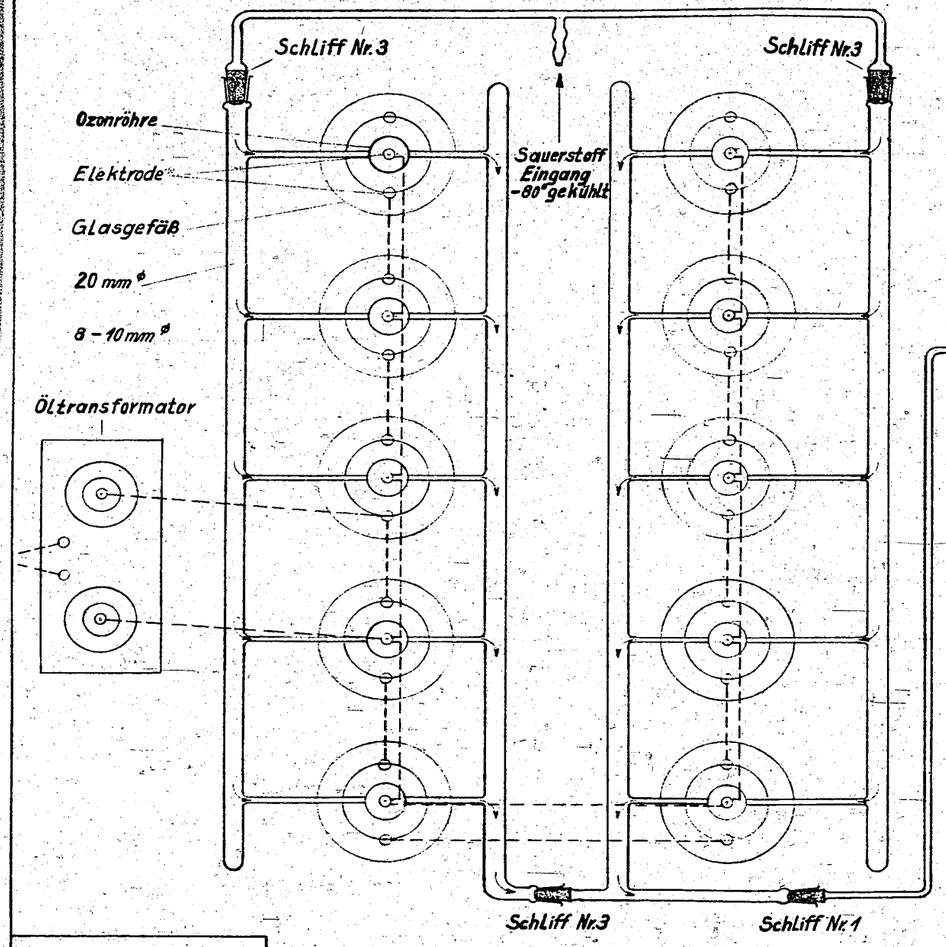


Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.	Ozonröhre im Schnitt.	O / 1100 / 2

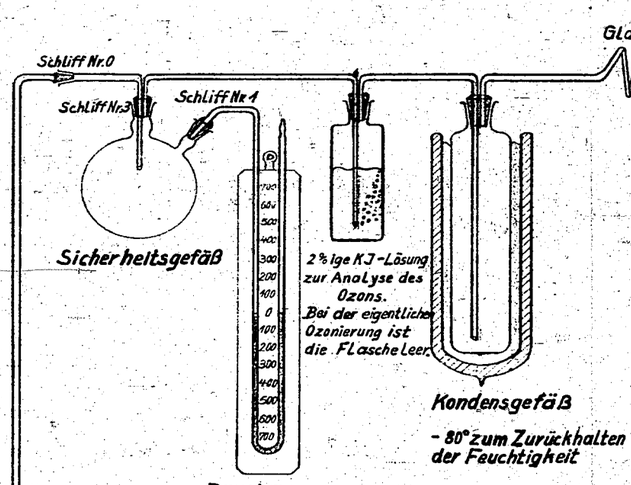
DIN-Format A 4

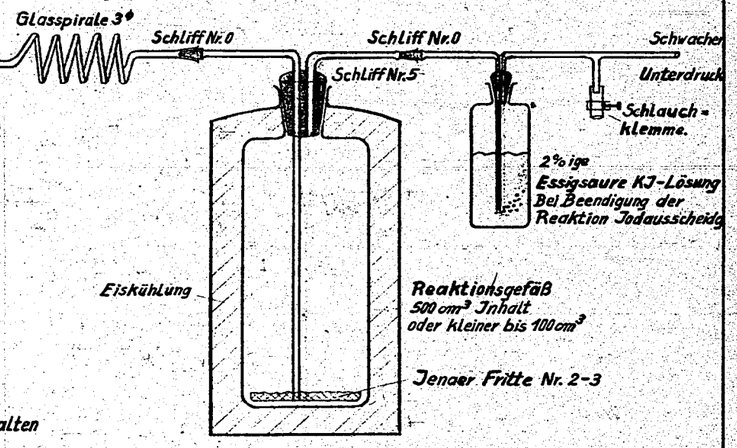
11 F 44

00002024



Ozonapparatur von oben gesehen





Beschickung der 10 Ozonröhren

60 l/h Sauerstoff, je Röhre ca. 6 l/h
Netzanschluß 220 Volt über Transformator
auf 10000 Volt 12 m.A. Ozonanfall – 3,5 – 4 g/h
Mit vorgelegter Hochfrequenzkolonne auf 16000 Volt
Ozonanfall – 7,5 – 8 g/h

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.

11.6.41

O / 1102/1

00002325

ANAL MEM
30/4.02

Vertraulich

479

E y b e r.

Potentiometrische Molybdän-Titration.

Bag Target
3043 - 0/4.02

Zurück an Referate-Büro

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Bericht Nr. 479

~~**Labor-Mitteilg. Nr.**~~

von: Dr Eyber

Gruppe II a **vom** 30. Juni 36

Entfällt

SAFETY FILM

30. Juni 1936

00002026

Potentiometrische Molybdäntitration.

In einer umfassenden Arbeit zeigten Klinger und Mitarbeiter 1), daß sich die Ermittlung des Molybdän- und Titangehaltes im Stahl ohne Trennung vom Eisen auf potentiometrischem Wege einfach und sehr schnell bewerkstelligen läßt.

Da vom Standpunkt der Materialprüfung eine schnelle Molybdänermittlung auch hier sehr erwünscht wäre, wurden die im folgenden beschriebene Nachprüfung der angeführten Methode unternommen.

Die von Klinger und Mitarbeiter gegebene Analysenvorschrift lautet dahin, daß 1 g des Stahles in HCl (1:1)aufgelöst mit H_2O_2- Lösung oxydiert und dann mit Zink reduziert wird. Bei diesem Prozeß soll das im Stahl befindliche Molybdän zum größten Teil in den dreiwertigen Zustand überführt werden. Der nicht reduzierte Anteil desselben wird dann potentiometrisch mit einer nach genauer Vorschrift hergestellten Chromchlorürlösung vollständig zum dreiwertigen Molybdän reduziert. Diese dreiwertiges Molybdän, Ferrosalz und überschüssiges Chromchlorür enthaltende Lösung wird nun gleichfalls potentiometrisch mit Kaliumchromat oxydiert. Die Potentialkurve während dieser Titration zeichnet sich an dem Punkt, an dem durch Chromat das überschüssige Chromchlorür verbraucht ist, sowie an dem Punkt, an dem sämtliches Molybdän in den fünfwertigen Zustand übergeführt ist, durch Sprünge aus. Die Chromat-Differenz zwischen

1) Archiv f. Eisenhüttenwesen 8 (1934/35) Heft 10, S. 433.

KODAK

den Sprüngen ist dem Molybdängehalt äquivalent entsprechend der Gleichung: $3\ MoCl_3 + 2\ K_2CrO_4 + 16\ HCl = 3\ MoCl_5 + 2\ HCl + 8\ H_2O$. Die Oxydation sowie die Reduktionstitration hat in der Hitze unter Luftabschluß zu erfolgen.[1]

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde das Triodometer nach Ehrhardt [2] mit Akkumulatorenbatterie verwendet.

Die Chromchlorürlösung wurde nach Klinger folgendermaßen hergestellt: 7 g Elektrolytchrom (I.G.Bitterfeld) wurde in 70 ccm heißer HCl (1:1) gelöst und gleichzeitig mit Petroleum überschichtet. Diese Lösung wurde unter Petroleum abpipettiert und in die Vorratsflasche einer automatischen Bürette nach Dickens[3] überführt, in der sich 1 Liter sauerstoffreies Wasser unter Stickstoffatmosphäre befand. Über die Lösung wurde gleichfalls Petroleum geschichtet. Bei Benutzung der Bürette wurde mit Chromchlorür gereinigtem Stickstoff gespült. Diese Lösung hatte trotz angewandter Sorgfalt nach der Herstellung einen großen Anteil an dreiwertigem Chrom, der indessen die Titration in keiner Weise zu behindern scheint.

Die Chromatlösung (ca 1,4 g/l) wurde mit luftgesättigtem Wasser hergestellt und gegen eine Molybdänlösung, die durch Auflösung von Reinmolybdän in HCl(1:1) erhalten war, potentiometrisch eingestellt. Bei dieser Titerstellung zeigte es sich, daß der Titer in einer reinen Molybdänlösung niedriger als in einer eisenhaltigen ermittelt wurde. Z.B.entsprechen einem Kubikzentimeter der verwendeten Kaliumchromat-Lösung gegenüber einer reinen Molybdän - Lösung 1,0670 mg Molybdän .

---

1) Bei Anwesenheit von Titan ergibt die Titration die Summe von Mo und Titan. (Die Faktoren von Ti und Mo sind gleich!). Titan muß deshalb gesondert bestimmt werden.

2) I.G. Bericht Nr. 7 .

3) Chem.Fabrik 4 (1931), S.185.

00002028

während bei Anwesenheit von ca 1 g Eisen 1,1176 mg Molybdän gefunden wurde. Aus diesem Grunde wurde der Faktor der Chromatlösung immer in einer Lösung von ca 1 g reinem Eisen (Merck) in HCl ermittelt.

Von den übrigen Reagenzien sei noch das verwendete Zink erwähnt, das sich am brauchbarsten in der Form von linsen - großen Zink - Granalien bewiesen hat.

Die eigentliche Titrations- Apparatur (s.Zeichnung) bestand aus einem gegen das Eindringen von Luftsauerstoff möglichst abgedichteten Gefäß. Der untere Teil desselben wurde aus einem 600 Becherglas mit umgelegtem geschliffenem Flansch hergestellt, der obere Teil des Gefäßes hatte gleichfalls einen Flansch und ferner vier kleine und einen großen Tubus, durch welche jeweils ein Rührer mit Quecksilberverschluß, ein Thermometer, die Chromchlorürbürette, die Kaliumchromatbürette und der Stromschlüssel der Kalomelelektrode, alle durch Gummistopfen abgedichtet, führten. Um eine Erwärmung der Kalomelelektrode durch den Mikrobrenner zu vermeiden, war der Stromschlüssel 10 cm breit, so daß die Elektrode aus dem Bereich der heißen Flammengase kam. Während der Titration perlte ein lebhafter mit Chromchlorür gewaschener Stickstoffstrom durch das in dem Stromschlüssel befindliche Einleitungsrohr durch die Titrationsflüssigkeit. Als Indikatorelektrode dient nach Klinger eine aufgebogene Pt. - Netzelektrode, wie sie bei der elektrolytischen Metallbestimmung gebraucht wird.

Um den Potential - Verlauf näher zu studieren, wurden reine Molybdänlösungen, welche jeweils mit 5 g Zink reduziert waren, titriert. Nachdem durch Zugabe von Chromchlorür ein Potentialsprung erreicht worden war, wurden noch einige Tropfen Chromchlorür im Überschuß zugegeben und anschließend mit Kaliumchromat oxydiert.

Der Potentialverlauf bei der Oxydation erschien regelmäßig ähnlich der Kurve 1. Der Molybdän(3)-Sprung ist erheblich kleiner als der Molybdän(5)-Sprung. Um ihn nicht zu übersehen, war es nötig, nur in kleinen Portionen die Chromatlösung zuzusetzen und beim Herannahen des Sprunges, der sich durch Ausschlagen und Wiederzurückkehren (Pendeln) des Zeigers vorher bemerkbar macht, tropfenweise vorzugehen. Wie aus Kurve 1 ersichtlich ist, ist das Potential zwischen den Sprüngen nicht konstant, sondern wandert. Es war deshalb auch hier unbedingt notwendig, portionsweise vorzugehen, um ein Größerwerden der Ausschläge rechtzeitig zu merken. Eine genaue Protokollführung über die einzelnen Ausschläge erhöhte die Genauigkeit sehr.

Es wurden nun Versuche gemacht, eisenhaltige Molybdänlösungen zu titrieren. Zu diesem Zweck wurde [illegible] (Merck) [illegible] dem Eindampfen auf 20-30 ccm mit 5g Zink reduziert, danach wurde mit 80 ccm konz. HCl und 80 ccm H_2O verdünnt, und mit HCl(1:1) auf ca 250 ccm ausgewechen. Das Filtrat wurde bei 80° titriert.

Verschiedene Mißerfolge und die genaue Zerlegung des Potentialverlaufs während der Reduktion und Oxydation zeigten in allen Fällen, daß bei der Reduktion durch Chromchlorür immer zwei Potential-Sprünge nötig waren, um den Mo(3)-Zustand zu erreichen. Diese Tatsache konnte beim Reduzieren reiner Molybdänlösung nicht beobachtet werden. In Kurve 2 ist der Potentialverlauf der Reduktion (gestrichelt) sowie der der Oxydation (schwarze Kurve) wiedergegeben. Die Chromchlorür-Lösung war verhältnismäßig stark und konnte deshalb nur tropfenweise zugesetzt werden, um die Aufnahme der Kurve zu ermöglichen. Da bei der Reduktion wie bei der Oxydation mit der gleichen Gitterverspannung und Kompensation gearbeitet wurde, sind die aufgetragenen mA-Werte beider Kurven vergleichbar. Zwei Sprünge beider Kurven liegen immer in demselben mA-Intervall. Dies läßt mit einiger Sicherheit

annehmen, daß es sich bei dem ersten Reduktionssprung(1oo-16omA) in Kurve 2um den Mo (5)- Sprung, und bei dem zweiten Reduktionssprung(34o-4oo mA) um den Mo (3)- Sprung handelt. Es ist demnach anzunehmen, daß bei der Gegenwart von Eisen auch Molybdän mit Zink nicht ohne weiteres reduzieren läßt, bei Abwesenheit von Eisen dieses besser gelingt.

Bei den nun folgenden Untersuchungen von Stahlproben wechselnder Zusammensetzung wurden immer zwei Reduktionssprünge gefunden, sofern man die einzelnen Portionen der Chromo-Lösung klein genug wählte. Bei kleinerem Molybdängehalt liegen beide Reduktionssprünge innerhalb eines Kubikzentimeters beieinander (s. Kurve 3) so daß sie bei Anwendung einer stärkeren Chromochlorür- Lösung oder größeren Portionen als einziger Sprung erscheinen würden.

Anschließend seien einige Ergebnisse mitgeteilt, die mit gewöhnlichen Stahlproben erhalten wurden und die Brauchbarkeit der Methode erweisen.

Tabelle siehe Seite 6!

00002031

Tabelle

Stahl-einwaage	Verbrauch an Chromat ccm	Gew. % Mo titr.	Gew. % Mo kolorim.	Im Stahl enthaltene Beimengungen 1)
1) 1,1275	2,6	0,24	0,28	1,03% Cr, 0,45% V 0,38% Mn
1,1275	2,6	0,24	"	"
1,0966	2,7	0,28	"	"
2) 1,2108	4,4	0,38	0,48	5,74% Cr, 0,10 V
1,1850	4,4	0,39	"	0,25% Mn, 0,26% Si
3) 1,3159	5,2	0,44	0,45	5,48% Cr, 0,15% V
1,0750	4,0	0,41	"	0,36% Mn, 0,12% Si
4) 1,1440	4,9	0,48	0,50	2,68% Cr, 0,71% Ni
1,2124	5,2	0,47	"	0,10% V
1,0705	4,5	0,47	"	
5) 0,2925	5,5	2,10	2,0	0,3% Nb, 0,3% Ta, 8,8% Ni, 18,1% Cr
0,2341	4,6	2,24	"	
6) 1,0687	3,4	0,36	0,36	3,26% Cr, 0,71% Ni 0,10 % V
7) 1,2050	3,8	0,35	0,40	1,10% Cr, 0,48% Mn 0,24% V, 0,28% Si

1) Die Austauschanalysen zeigten, ließen sich auch stark wolframhaltige Stähle gut titrieren.

00002032

Die zum Vergleich herangezogenen kolorimetrischen Werte wurden nach einer hier im Laboratorium üblichen Methode erhalten. Bei dieser wird das aus dem Stahl abgetrennte Molybdän als Kaliummolybdat mit Zinnchlorür und Rhodankalium versetzt und die entstandene Rotfärbung unter Benutzung einer Standard - Molybdat - Lösung kolorimetriert.[1]

Abschließend sei noch eine Arbeitsvorschrift[2] gegeben, deren genaue Einhaltung nach den bisherigen Versuchen geboten ist:

Der Stahl, ca 1 g, wird in 100 ccm Salzsäure (1:1) gelöst. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wird die Lösung mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd (15 %) oxydiert.

Löst der Stahl sich nicht vollständig, so wird mit 10 ccm conc. HNO_3 eine Stunde bei 90° oxydiert, eingedampft und mit HCl (1:1) aufgenommen .

Ähnlich verfährt man, wenn sich Wolframsäure ausscheidet. Die Lösung wird wie oben mit HNO_3 oxydiert, mit H_2O auf 100 ccm aufgefüllt. 75 ccm werden darauf abfiltriert, eingedampft, mit HCl aufgenommen und wie unten angegeben weiter verarbeitet.

Die HNO_3 - freie Lösung wird auf 20 - 30 ccm eingeengt und mit ca 5 g Zinkgranalien nach dem Abkühlen reduziert . Nach der Reduktion wurden 80 ccm HCl (1.19) und ca 50 ccm H_2O zugegeben, filtriert und mit HCl (1:1) auf etwa 250 ccm nachgewaschen .

---

1) Die Methode verwendet als Standard - Lösung Molybdänsäure in Natronlauge gelöst. Wie wir bestätigten, besitzen die im Handel befindlichen Präparate häufig einen verwechselnden Molybdängehalt.

2) Teilweise unter Benutzung einer vom Analyt.Labor. Elektron-Süd, Bitterfeld mitgeteilten Analysenvorschrift.

KODAK SAFETY FILM

Bei 80°wird dann die Molybdäntitration in der oben erwähnten Weise durchgeführt.

Zusammenfassung:

Nach obigen Ausführungen konnten wir die von Klinger gemachten Angaben im allgemeinen voll bestätigen. Die Genauigkeit der Methode scheint sogar die der kolorimetrischen zu übertreffen. Bei genügender Einarbeitung ist es möglich bis zu 20 Bestimmungen an einem Arbeitstag durchzuführen, vorausgesetzt, daß man sich mit der Bestimmung der Summe von Molybdän und Titan zufrieden gibt. Unter diesen Umständen dürfte die Methode von Klinger in vielen Fällen eine Erleichterung in der Stahlanalyse darstellen

wenden!

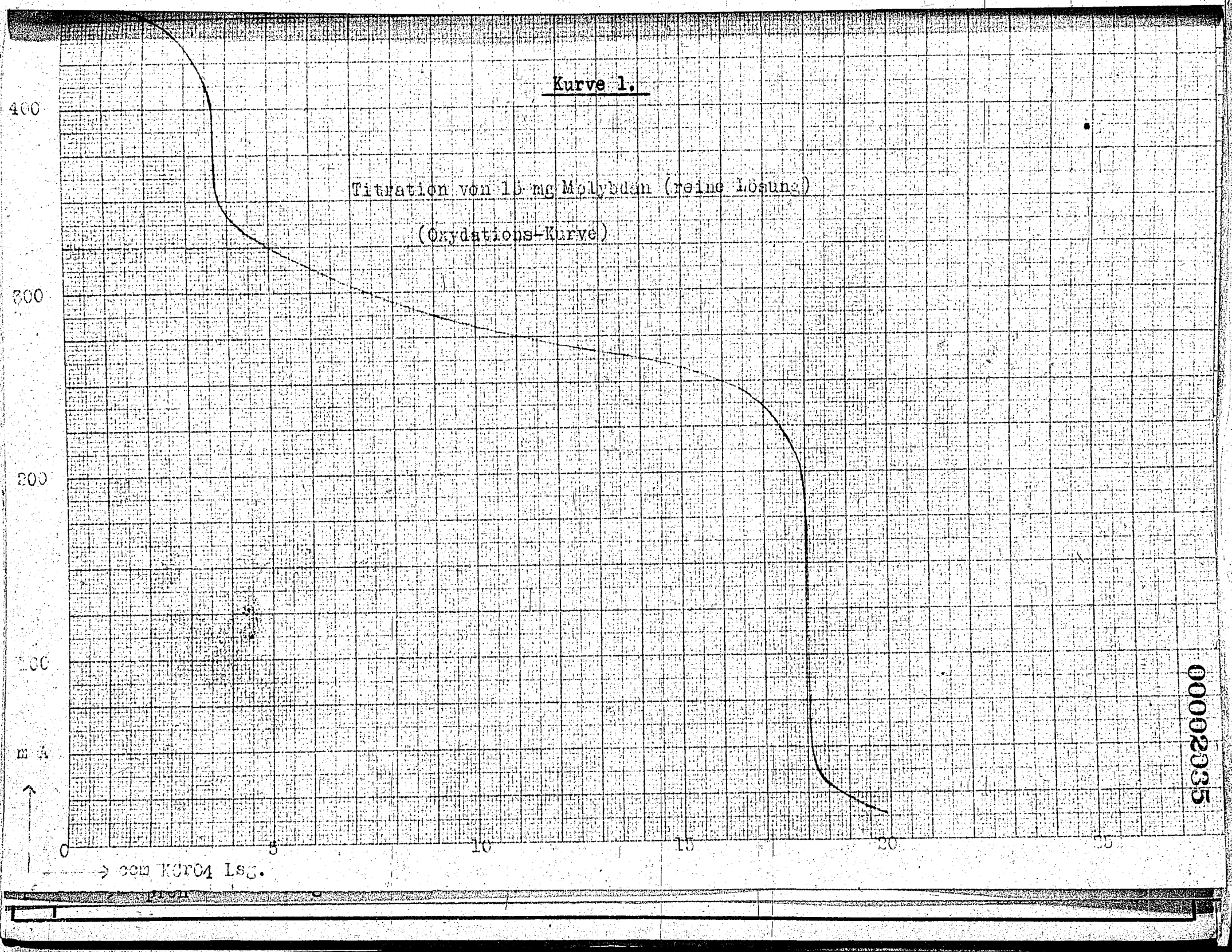
00002034

Ergebnis der Austauschanalysen.

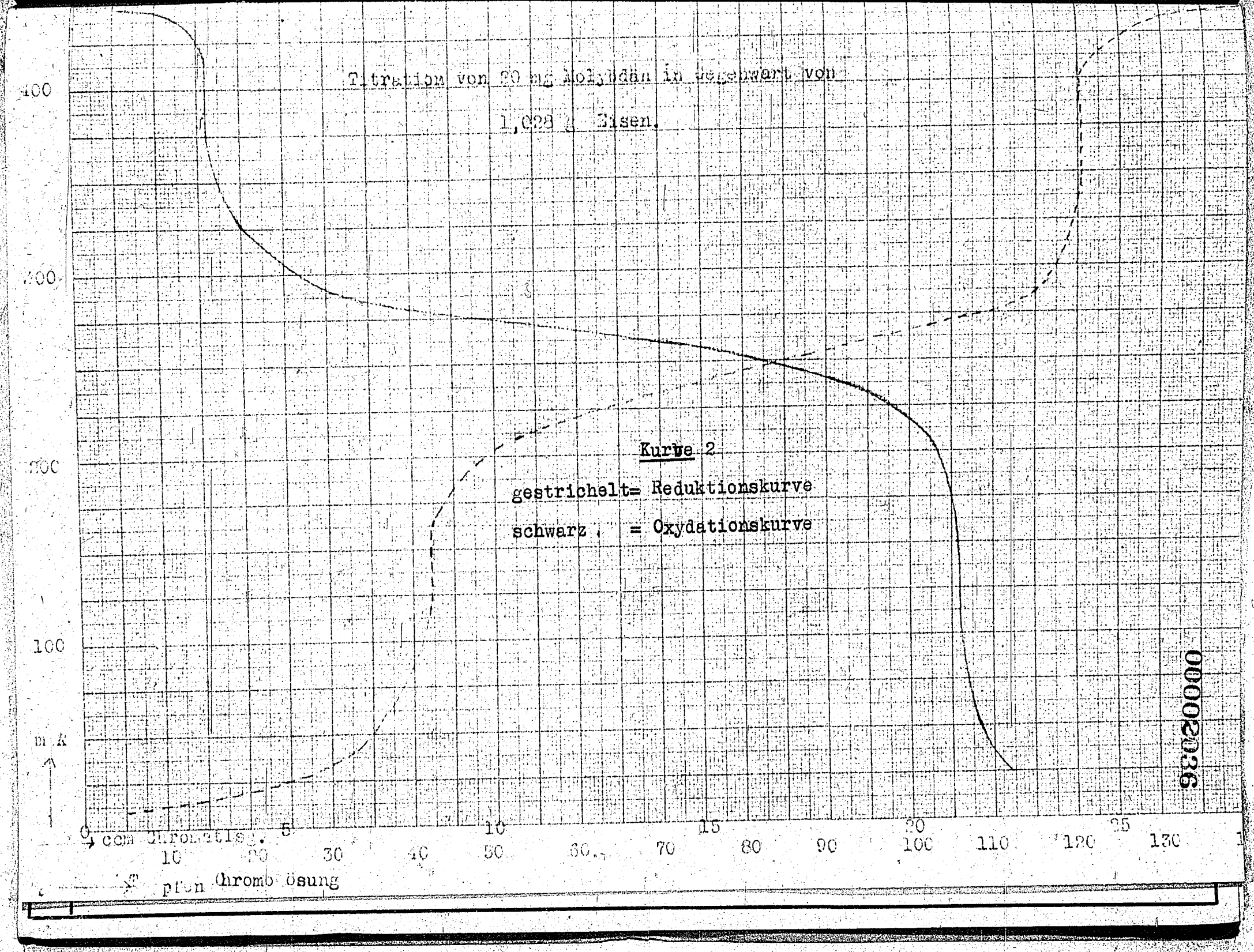
Analyse von Krupp

Nr.	Si	Mn	P	Cu	Ni	Cr	W	Va	Mo	Ti	Mo + Ti titr.
1	0,24	0,29	-	-	0,23	4,4	14,5	2,27	0,12	-	0,12
2	0,71	0,94	0,017	0,14	0,11	0,07	-	-	0,54	0,62	1,17
3	0,94	0,67	0,020	0,09	9,6	17,4	-	0,04	2,69	0,57	3,23
5	0,22	0,30	0,012	-	0,13	0,06	1,06	0,12	-	-	0,13 +)

+ unsere gravimetrische Analyse ergab Spuren von Mo und Ti


Kurve 1.
Titration von 15 mg Molybdän (reine Lösung)
(Oxydations-Kurve)
400
300
200
100
mA
0
5
10
15
20
25
→ ccm KBrO4 Lsg.

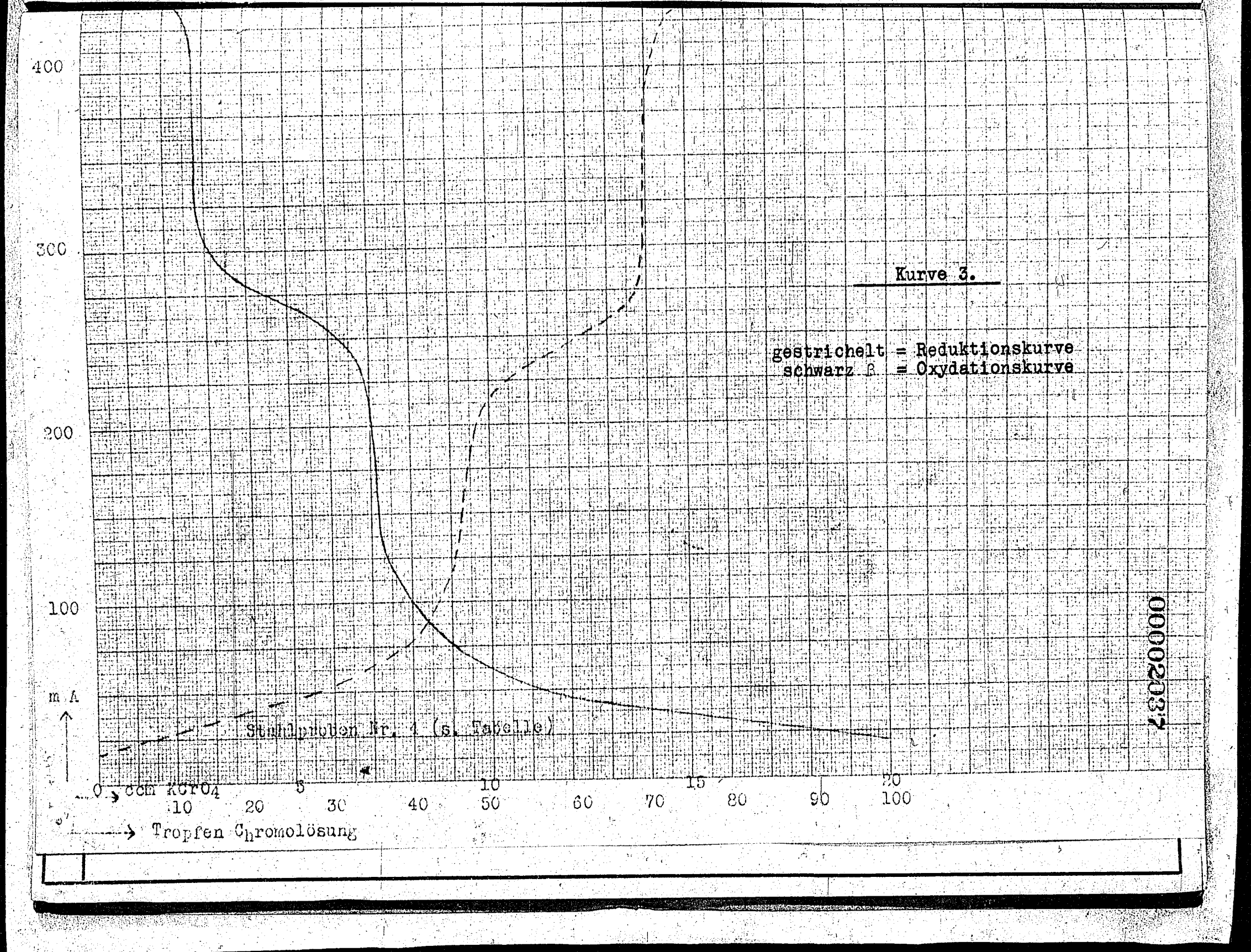
Titration von 20 mg Molybdän in Gegenwart von 1,028 g Eisen.



Kurve 2

gestrichelt= Reduktionskurve

schwarz = Oxydationskurve

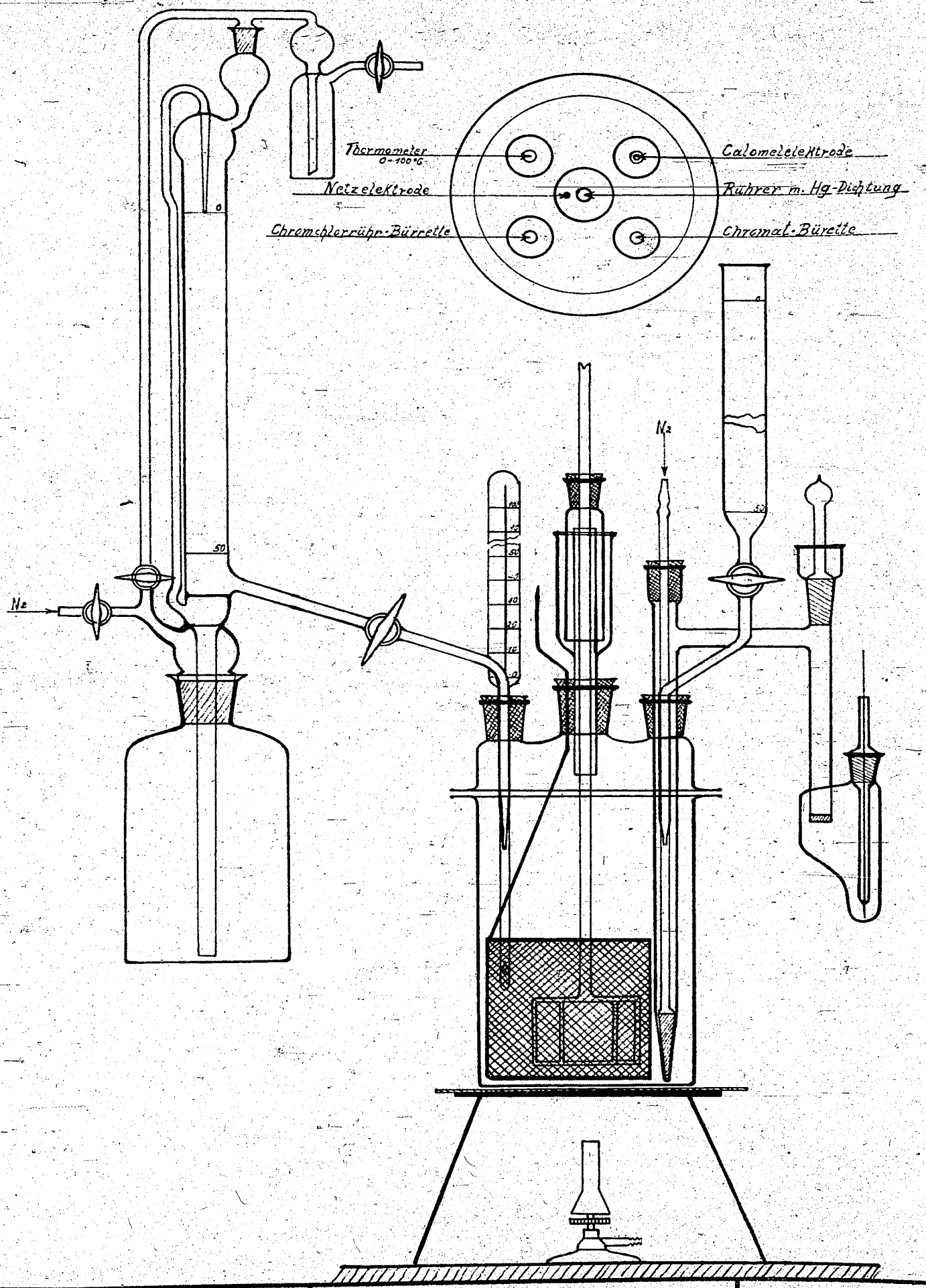


Kurve 3.

gestrichelt = Reduktionskurve
schwarz R. = Oxydationskurve

0000203?

00002038



Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

DIN-Format A 4

K S A F E T Y F I L

38

e

ichtung

e

The Next Few
documents Are Not
of BAG # 3043 OR
Target # 30/402.

They Are documents
That had to be Returned
At once, So had To be
Run in [redacted] on This Reel.

C.L. MURRAY

00000000

C.I.O.S. TARGET
30/4.14

BLECHHAMMER

Document received by Dr. Holroyd
from Dr. Walter Krönig.

00000001

Dr.Walter Krönig

Völrum/Peine, May, 29th, 1945
Gasthaus Deutsche Eiche
WK/Fl.

Colonel Dr. H o l r o y d

On the way you had shown to me I hand you the flow-sheet you had asked for. I feel I should lay stress upon the fact that I had no papers at all where I had been able to find figures wanted for the flow-sheet, i.e. I have been obliged to give all data by heart. Although thus I am not quite sure that all figures in the flow-sheet are absolutely correct, I believe that inaccuracies - if at all there are any ones - can be neglected.

It may be that our method of making up flow-sheets does not fully agree with your custom, but I hope you will - nevertheless - be able to find the way through the sheet. To make it easier I have introduced the flow-sheet by some prefatory remarks giving general explanations. The analyses of the products in the flow-sheet and special remarks on the various processes mentioned in the scheme, including translations of special newer technical terms, have been put down separately.

As I have no figures at all concerning the elementary analyses of the different products I have not been able to reckon hydrogen-consumption in the single stages separately; I hope the given figure over all will be sufficient for your preliminary purposes. The same is the case regarding the distribution of the gaseous hydrocarbons, as here too I have no data available about ratio of C_1 up to C_4 and about solubility of gases in oils. Yet I hope that these figures are not needed for your present work; I will now try to find out, whether one of my colleagues staying at Naumburg and Weissenfels has kept in mind more details than I myself; if their remembrance too will not be satisfying, I could only see the possibility of getting the wanted data at Ludwigshafen in the copies of my notes left there.

If you would like to have explanations or further details to the flow-sheet, please let me know by intervention of the competent

turn!

KODAK SAFETY FILM

English or American Commander. I hope I will get in the next few days the permit to travel to our offices at Naumburg and Weissenfels, to Coburg, where the president of board of control of our company lives, and finally to Neustadt to my family; my address would be there

Dr.Walter Krönig, bei Probst, Gartenstr.7,
Neustadt bei Coburg.

W. Krönig.

00000003

Vöhrum, 29. Mai 1945
WK/Fl.

Verarbeitung von Oberschlesischer Steinkohle auf Flugbenzin und Heizöl.

Fliess-Schema der Hydrierung Blechhammer

Vorbemerkungen

Das Fliess-Schema ist aufgemacht für die Verarbeitung von Kohle allein, d.h. die geringfügigen Mengen Teer aus der Kohleschwelung sind der Einfachheit halber weggelassen worden.

Alle Mengenangaben gelten pro Stunde für den erstellten Ausbau I des Hydrierwerkes Blechhammer. Das Jahr wird mit 8000 Stunden gerechnet.

Soweit nicht anders erwähnt, sind alle Produkte gas- und wasser-frei gerechnet.

Die Produkte, deren Analysen in der Anlage A aufgeführt sind, sind durch Zahlen-Indices bezeichnet: (12)

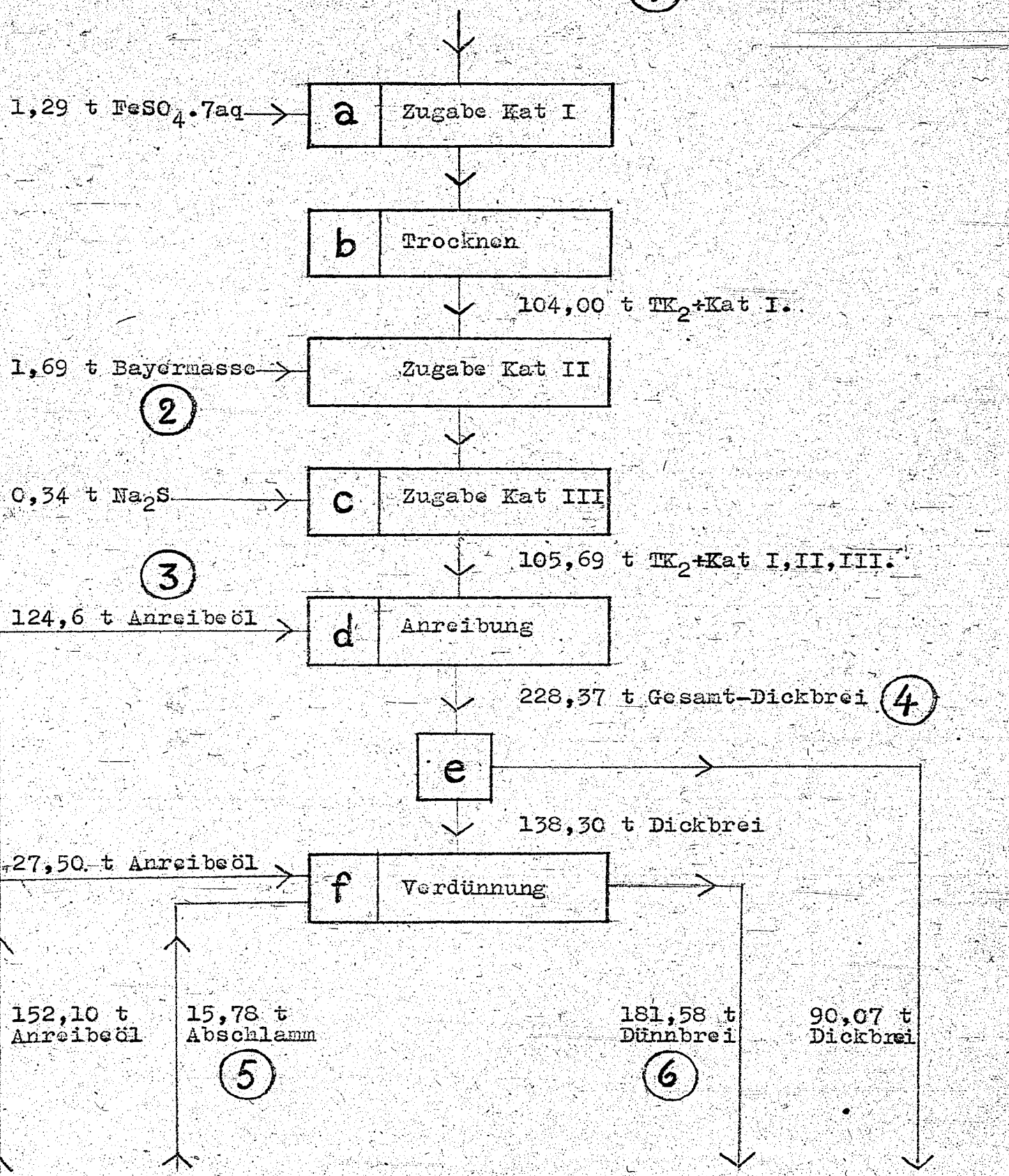
Die Stellen, zu denen in der Anlage B Erläuferungen gegeben worden sind, sind durch Buchstaben- Indices bezeichnet:

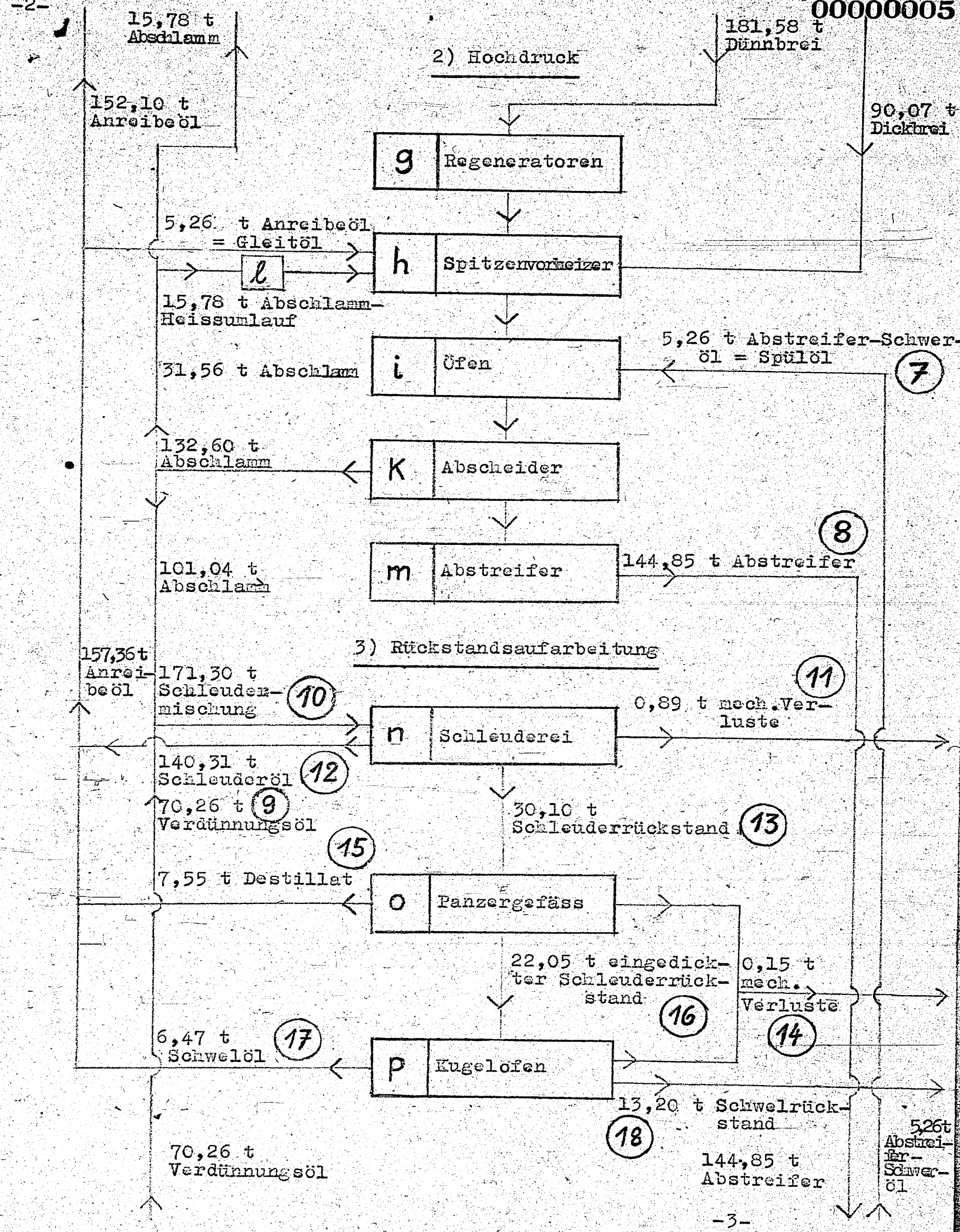
[f]

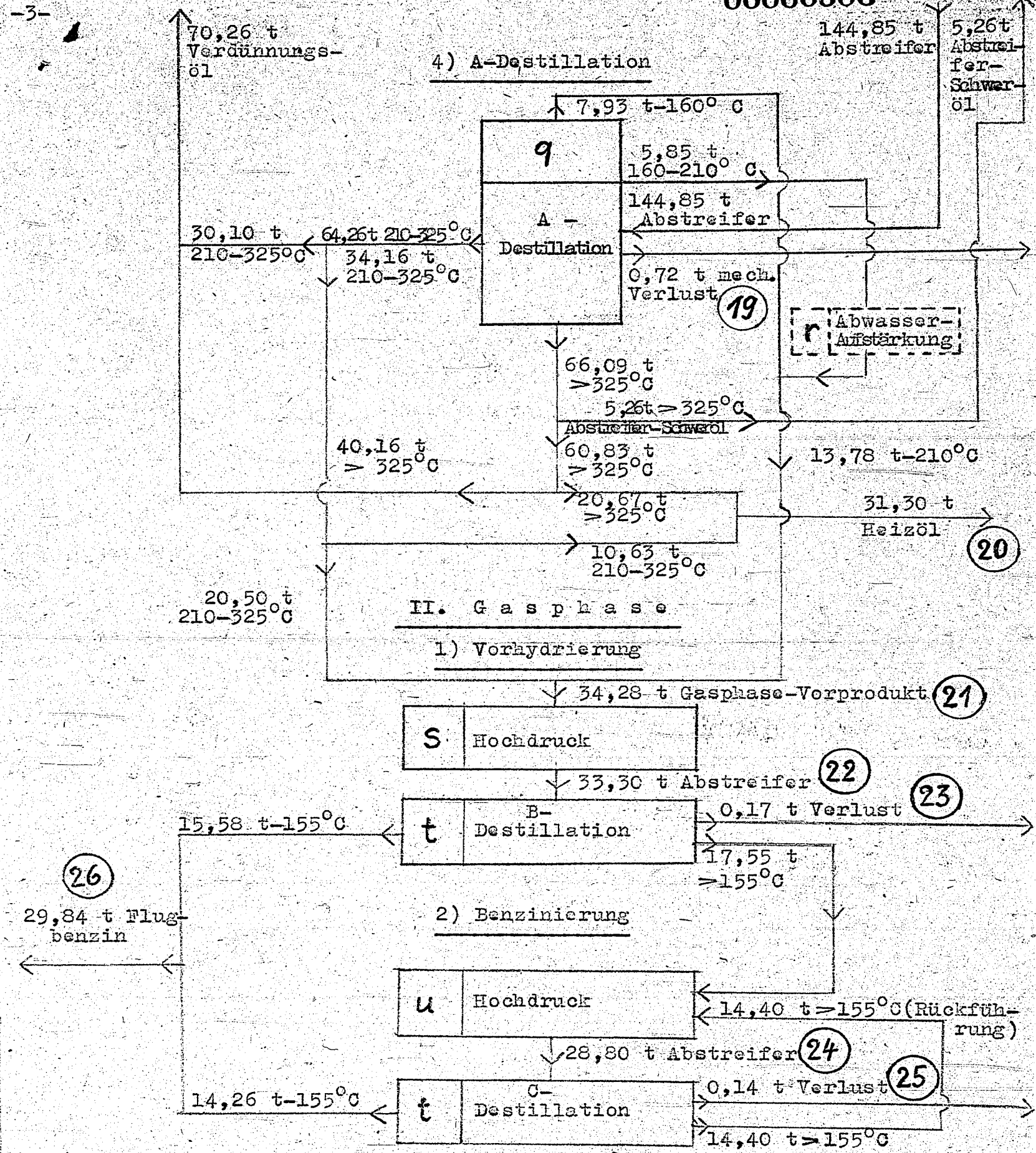
W. Krönig.

I. S u m p f p h a s e

1) Kohlevorbereitung




15,78 t Abschlamm
152,10 t Anreibeöl
2) Hochdruck
181,58 t Dünnbrei
90,07 t Dickbrei
g Regeneratoren
5,26 t Anreibeöl = Gleitöl
l
h Spitzenvorheizer
15,78 t Abschlamm-Heissumlauf
31,56 t Abschlamm
i Öfen
5,26 t Abstreifer-Schweröl = Spülöl
7
132,60 t Abschlamm
K Abscheider
8
101,04 t Abschlamm
m Abstreifer
144,85 t Abstreifer
3) Rückstandsaufarbeitung
157,36 t Anreibeöl
171,30 t Schleudermischung
10
11
n Schleuderei
0,89 t mech. Verluste
140,31 t Schleuderöl
12
70,26 t
9
Verdünnungsöl
30,10 t Schleuderrückstand
13
15
7,55 t Destillat
o Panzergefäss
22,05 t eingedickter Schleuderrückstand
16
0,15 t mech. Verluste
14
6,47 t Schwelöl
17
p Kugelofen
13,20 t Schwelrückstand
18
70,26 t Verdünnungsöl
144,85 t Abstreifer
5,26t Abstreifer-Schweröl



Gesamt-Wasserstoff-Verbrauch: 128.000 Nm^3 (97,0%ig)

Gesamtanfall an gasförmigen KW:

CH_4 = 5,50 t

C_2H_6 = 4,38 t

C_3H_8 = 6,50 t

C_4H_{10} = 6,75 t

DAK SAFETY FILM

Anlage A

Analysen der Produkte des Fliess-Schemas.

Ölfreie Stoffe der Sumpfphase. Des Stoffes No.	Art	% Wasser im Rohprodukt	% Asche in Trockensubstanz	% C in Reinsubstanz
1	Rohkohle	10	5	81,0
2	Bayermasse	15	–	–

Ölhaltige Stoffe der Sumpfphase. Des Stoffes No.	Art	% Festes	Siedeanalyse des festefreien Öles % –160° C	160–210°C	210–325°C	>325° C
3	Anreibeöl	10,0	0	0	40,7	59,3
4	Dickbrei	51,0	–	–	–	–
5	Abschlamm	27,0	0	0	33,0	67,0
6	Dünnbrei	43,0	–	–	–	–
7	Abstreifer-Schweröl	0	0	0	0	100
8	Abstreifer	0	5,50	4,06	44,75	45,69
9	Verdünnungsöl	0	0	0	42,8	57,2
10	Schleudermischung	16,0	0	0	37,8	62,2
11	Mech.Verluste der Schleuderei	"	"	"	"	"
12	Schleuderöl	11,2	"	"	"	"
13	Schleuderrückstand	38,0	"	"	"	"
14	Mech.Verluste beim Schwelen	"	"	"	"	"

Ölhaltige Stoffe der Sumpfphase. Des Stoffes No.	Art	% Festes	Siedeanalyse des festefreien Öles % -160° C	160-210°C	210-325°C	>325°C
15	Destillat aus Panzergefäss	0	0	0	84,9	15,1
16	Eingedickter Schleuderrückstand	53,0	0	0	5,0	95,0
17	Schwelöl	0	0	0	15,0	85,0
18	Schwelrückstand	96,0	0	0	10,0	90,0
19	Mech.Verlust aus A-Destillation	0	5,50	4,06	44,75	45,69
20	Heizöl z.Verkauf	0	0	0	34,05	65,95
21	Gasphase-Vorprodukt	0	23,1	17,1	59,8	0

Stoffe der Gasphase. Des Stoffes No.	Art	% siedend -100°	-155°	>155°C	Endpunkt °C	Dampfdruck	O.Z. ohne Pb	O.Z. mit 0,09 Pb
22	Abstreifer von Vorhydrierung	-	35,0	65,0	-	-	-	-
23	Verlust aus B-Destillation	-	"	"	-	-	-	-
24	Benzinierungs-abstreifer	-	49,6	50,4	-	-	-	-
25	Verlust aus C-Destillation	-	"	"	-	-	-	-
26	Flugbenzin	55	98,0	-	157	0,5	74	88

Anlage B

Erläuterungen

[a] = Das Salz wird in wässeriger Lösung (ca. 40°C Kristallisationstemperatur) auf die bewegte Kohle aufgesprüht.

[b] = Beim Trocknen (Erhitzen) findet teilweise Neutralisation der Kohlenalkalität durch das SO_4"-Jon des Katalysators (catalyst) I statt.

[c] = Wegen der Empfindlichkeit des Salzes erfolgt die Zugabe unmittelbar vor dem Eintrag der Kohle in das Öl.

[d] = Die gesamte Kohle wird zunächst zum sogenannten "Dickbrei" (thick-paste) angerieben; hierbei verdampft das restliche Wasser. Der Dickbrei enthält 103,77 t TK_o (moisture-free-coal) + Katalysatoren I,II,III. (0% W) (moisture-free).

[e] = Die Aufteilung des Dickbreis geschieht derart, dass ein möglichst hoher Anteil (hier 66,9%) des Gesamtbreis (271,65t) über die Regeneration (heat exchanger) geht.

[f] = Die Verdünnung des Dickbreis geschieht, um ihn regenerativ (by means of heat-exchangers) aufheizen zu können; die obere Grenze hierfür ist ein Feststoffgehalt von 43,0%. Die Verwendung von Abschlamm (heavy-oil-let-down) als Verdünnungsmittel erfolgt ausserdem zu dem Zweck, durch Hinzufügen asphaltreicher Öle die Tragfähigkeit des an sich nicht sehr viskosen Anreiböles für die Kohle zu verbessern.

[g] = Für die Sumpfphase-Hydrierung sind 4 Kammern vorgesehen, die gleich ausgerüstet sind. Die Reaktionsbedingungen sind:

700 atü Gesamtdruck,
585 atü H_2-Partialdruck Eingang Kammer,
3,5 Nm^3 Gesamtgas / kg Kohle.

Die Ergebnisse sind:

96 % des C in Kohle abgebaut,
21 % des abgebauten C vergast.

Gerechnet wurde mit 86,0% C im neugebildeten Öl.

An Regeneratoren (heat exchangers) befinden sich in jeder Kammer 3 Stück; Temperatur Ausgang Regeneratoren 310°C.

[h] = Je Kammer 1 Spitzenvorheizer mit ca. 30 Haarnadeln und $12 \cdot 10^6$ WE Leistung; Temperatur Ausgang: 415°C, max.425°C.

[i] = Je Kammer 4 Öfen; Temperatur gleichbleibend 485°C. Alle 4 Kammern zusammen 148,0 m^3 Reaktionsvolumen.

k = Je Kammer 1 Abscheider.

l = Da es genügt, wenn die Hälfte des Rückführabschlamms (recycle-heavy-oil-let-down) ab Ausgang (exit) Regeneratoren, d.h. bei den höheren Temperaturen, zugegen ist, wird im Interesse der Energieersparnis die eine Hälfte des Rückführabschlamms heiss umgepumpt (hot recycling).

m = Je Kammer 1 Abstreifer (cold catchpot).

n = Kontinuierliche de Laval-Zentrifugen (separators).

o = Um zu verhindern, dass der Schleuderrückstand (residue of separators) infolge seines hohen Mittelölgehaltes beim Aufheizen austrocknet, geschieht die Aufheizung auf etwa 450° - zunächst in Regeneratoren, dann im Spitzenvorheizer - unter 50 atü Druck, wobei zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit gegebenenfalls geringe Mengen (max. 0,1 Nm^3/kg Schleuderrückstand) nach Verdichtung (compression) umgepumptes Schwelgas zugegeben werden können. Hinter dem Spitzenvorheizer wird in einem Panzergefäss (flash chamber) auf Atm.-Druck (ordinary pressure) entspannt, wobei ein wesentlicher Teil des Öles verdampft und über Kopf abgezogen wird.

p = Der eingedickte Schleuderrückstand fliesst aus dem Panzergefäss mit eigenem Gefälle dem Kugelofen zu, der ohne Besonderheiten ist. Der ausgetragene Schwelrückstand geht zur Halde.

q = Gasbeheizte Destillation bei gewöhnlichem Druck; Zerlegung in folgende Fraktionen:

- 160° C
160-210° C
210-325° C
> 325°C

r = Die Fraktion 160-210°C kann gegebenenfalls über die Abwasseraufstärkung (liquor-enrichment) der Phenosolvan-Anlage gefahren werden, um das dort zu verarbeitende Wasser (liquor) (8-10g Phenole/l) bzw. das bereits entphenolte Wasser (0,2g/l) auf etwa 18g/l anzureichern und zugleich einen Austausch der wertvollen Phenole gegen weniger wertvolle vorzunehmen. Die dabei eintretende mengenmässige Verschiebung ist hier nicht berücksichtigt.

s = Zwei Kammern mit je 3 Öfen zu 8 m^3 Kat-Vol. 2 Öfen Kat.8376, 1 Ofen Kat.5058.

Bedingungen: 300 atü Gesamtdruck,
410°C Temperatur,
0,8 kg/l·h Durchsatz (throughput) (max.)

Reaktionsprodukt:

AP > 50°C.

t = Dampfbeheizte Destillationen bei Atm.-Druck Stabilisierung und Wäschen des Benzins sind in dem Schema weggelassen worden, da grundsätzlich mit gasfreien Produkten gerechnet worden ist.

u = Zwei Kammern mit je 2 Öfen zu 8 m^3 Kat.-Volumen; Kat.6434.
Bedingungen:

300 atü Gesamtdruck,
390°C Temperatur,
0,45 kg-155°/l Kat.Vol.·h Leistung.

Continuing of # 17

Analytical Methods

(Miscellaneous)

Bag # 30/43

Target # 30/402

00002039

Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro

Vertraulich!

ANAL. METHODS
30/4.02

1 X für Akten

Bericht Nr.: 737 / II

Datum: 7.II.1941

Betrieb: Analytisches Labor.Me 24

Überschrift: Über die Bestimmung des verfügbaren Schwefels in Polylaugen.

Verfasser: Markus

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro Me 24

3589 – 500 – 369 DinA4

Nör Nr. 6.40

Analytisches Laboratorium
Me 24a

Leuna, am 7.2.1941

Über die Bestimmung des verfügbaren Schwefels in Polylaugen.

Unter verfügbarem Schwefel wird nach einer Aktennotiz vor Dr. Bankowski vom 5.9.40 derjenige verstanden, der mit CN-Ionen Rhodanid-Ionen bildet. Dafür kommt nach seinen Angaben nur der Thiosulfatschwefel und der Polysulfidschwefel in Betracht. Es wird weiter angeführt, dass die Thiosulfatbestimmung keine Schwierigkeiten bietet, während eine rasche Polyschwefelbestimmung bisher nicht bekannt sei. Diese Ausführungen wie auch Z. 2 - 3 der S. 2 legen nahe, in der in genannter Aktennotiz darauf folgend gegebener Methode eine Bestimmungsform für den Polyschwefel anzunehmen. Dem widerspricht aber der Schlußabsatz der S. 3, wo nur noch von einer Bestimmung des „Kaltwertes" gesprochen wird. Es bestand also eine gewisse Unklarheit, ob man unter dem als „Kaltwert" gefundenem verfügbaren Schwefel nur Polyschwefel annehmen kann; es sollte weiter geklärt werden, ob die von Dr. Bankowski vorgeschlagene Arbeitsweise allgemein zur Bestimmung des Polyschwefels oder nur als speziell Betriebsmethode zur Ermittlung des „Kaltwertes" oder auch Wirkungswertes geeignet ist.

Es ist bereits eine Methode zur Bestimmung des Polyschwefels bekannt, und zwar die nach Kurtenacker, die auch als I.G.-Analyse unter Nr. 239 aufgenommen ist. Mit dieser Arbeitsweise wurde die von Dr. Bankowski vorgeschlagene Methode verglichen.

Herstellung der Polysulfidlösungen.

In einem 250 ccm Maßkolben wurde zu 10 g $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ eine gewogene Menge Schwefelblumen gebracht und nach Zugabe von 10 ccm Glycerin unter Erwärmung am Wasserbade gelöst. Es wurden dann noch 200 ccm 5%iges Glycerinwasser zugefügt und nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt.

Die Schwefelblumen waren vorher auf Reinheit geprüft worden. 5 g in einem Porzellantiegel verascht, hinterliessen keinen

wägbaren Rückstand. Wurden 5 g mit destilliertem Wasser gewaschen und dann bei 105° getrocknet, so betrug der Gewichtsverlust nur 0.0020 g.

Die Lösungen verändern sich trotz des Glycerinzusatzes ständig; es steigt der Thiosulfatgehalt, und es vermindert sich der Polyschwefel. Die zu vergleichenden Bestimmungen müssen also stets gleichzeitig angesetzt werden.

Prüfung nach der I.G.-A.239.

Die Prüfung geschah, wie dort auf S. 9 - 10 beschrieben. Der Thiosulfatschwefel wurde ebenfalls bestimmt. Zusammen mit dem gefundenen Polyschwefel muß er den eingewogenen Schwefel ergeben. Man kann auch vom eingewogenen Schwefel den als Thiosulfat gefundenen abziehen und den so errechneten Polyschwefel mit dem gefundenen vergleichen. Dies ist in Tabelle 1 geschehen.

Tabelle 1 :

errechnet Poly - S g	gefunden Poly - S g
0.0195	0.0175
0.0195	0.0175
0.0195	0.0175
0.0195	0.0190
0.0195	0.0175
0.0330	0.0315
0.0330	0.0305
0.0330	0.0315
0.0432	0.0420
0.0432	0.0420
0.0043	0.0052
0.0360	0.0340
0.0148	0.0154
0.0148	0.0154
0.1350	0.1340
0.1350	0.1340

Wie man sieht, sind die gefundenen Werte ausgezeichnet reproduzierbar und stimmen mit den geforderten Werten überein. Es ist aber auffällig, dass alle Werte um einen kleinen Betrag zu niedrig sind. Es wurde nun angenommen, dass dies auf eine in der Lösung stattfindende Reaktion zurückzuführen sei, durch die Schwe-

fel der Bestimmung sowohl als Poly- wie auch als Thiosulfat entzogen wird. Ist diese Vermutung richtig, dann muß dieser Fehlbetrag mit wachsender Zeit, die seit Ansatz der Lösung bis zum Analysenbeginn verflossen ist, grösser werden. In der folgenden Tabelle 2 sind solche Ergebnisse verzeichnet

Tabelle 2 :

eingewogen g S/250 ccm	bis Analysenbeginn verstrichene Zeit Stunden	g S als S_2O_3/250 ccm	g S als Poly-S/ 250 ccm	Fehlbetrag/ 250 ccm
0.1	1	0.0900	0.0042	0.0058
0.6	0	0.1450	0.4400	0.0015
0.6	0	0.1450	0.4400	0.0015
0.7	1	0.1840	0.4640	0.0520
0.7	1	0.1840	0.4640	0.0520
0.8	24	0.4070	0.3050	0.0880
0.8	24	0.4070	0.3050	0.0880
1.0	12	0.1120	0.8310	0.0570
1.0	12	0.1120	0.8310	0.0570
1.0	48	0.2900	0.6400	0.0700
1.5	0	0.3130	1.1400	0.0047
1.5	0	0.3130	1.1400	0.0047
1.5	48	0.3250	1.0650	0.1100
3.0	0	0.2110	2.7500	0.0039
3.0	0	0.2110	2.7500	0.0039

Die mit einer Konzentration von 0.5 g/250 ccm erhaltenen Werte sind in gleicher Weise in der folgenden Tabelle 3 eingetragen worden und in Bild 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 3 :

0.5	0	0.165	0.334	0.0020
0.5	6	0.180	0.297	0.0023
0.5	24	0.283	0.142	0.0078

Bild 1