Die voll ausgezogene Kurve (Poly-S) und die strichlierte (Thiosulfat-S) sind auf die linke Ordinate und die punktierte Kurve (Fehlbetrag) auf die rechte Ordinate bezogen. Der Tabelle wie der graphischen Darstellung entnimmt man eine Bestätigung der Vermutung. Nun muss man den verschwindenden Schwefel in irgendeiner Form wieder finden. Prüfung auf Sulfit und Thiosulfat verlief ergebnislos, dafür wurde aber Sulfat gefunden. In der folgenden Tabelle 4 sind zwei solche Bilanzversuche verzeichnet. Die Sulfatbestimmung geschah nach Kurtenacker (Analyt.Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, S.122) nach Überführung des Thiosulfates in Tetrathionat.

Tabelle 4 :

		Versuch 1	Versuch 2
Thiosulfat - S	g	0.0163	0.0096
Poly - S	g	0.0122	0.0147
Sulfat - S	g	0.0030	0.0012
gefunden	g	0.0315	0.0255
theoretisch vorhanden	g	0.0320	0.0280

Der Fehlbetrag wird also zum grössten Teil als Sulfat-S wiedergefunden, der Restfehlbetrag resultiert aus experimentellen Fehlern.

Aus all dem wird bestätigt, dass man nach der in I.G.-Analyse Nr. 239, S. 9/10 beschriebenen Arbeitsweise die wahren Polyschwefelwerte erhält.

<u>Prüfung nach der Methode von Dr. Bankowski.</u>

Danach wird die alkalische Probe mit 10 ccm 30%iger KCN-Lösung genau 2 Minuten in einem Becherglas bei Zimmertemperatur umgeschwenkt und dann in einem Schusse mit HCl (1:3) versetzt. Es werden 20 ccm mehr Säure angewendet, als in einem Blindversuch zur Neutralisation des Gemisches notwendig sind. Die angesäuerte Probe bleibt 2 Stunden stehen, wird dann durch ein Blaubandfilter vom ausgeschiedenen Schwefel befreit und mit 30 ccm kalt gesättigter Eisenammonalaunlösung angefärbt. Entsprechend der Tiefe der Färbung wird so weit verdünnt, dass auf 100 ccm nicht mehr als 2 mg CNS kommt. Die Intensität wird in einem Kolorimeter mit einer frisch bereiteten Standardlösung (mit 20 ccm HCl (1:3) und 30 ccm Eisen-

KODAK SAFETY FILM

alaunlösung) verglichen. Ein eventueller Rhodangehalt wird in einer Blindprobe bestimmt und in Abzug gebracht. Der Poly-Schwefelgehalt ist 55,1 % der als CNS gefundenen Menge."

In der folgenden Tabelle 5 sind solche nach dieser Methode gefundenen Werte verzeichnet und mit den theoretischen Polyschwefel-Werten verglichen.

Tabelle 5 :

Gefunden	Theoretisch
g	g
0.0240	0.0235
0.0330	0.0310
0.0245	0.0235
0.0328	0.0310
0.0084	0.0064
0.0460	0.0440
0.3000	0.2910

In einer weiteren Tabelle 6 sind die theoretisch vorhandenen, die nach der I.G.-Analyse und die nach Bankowski ermittelten Werte verzeichnet.

Tabelle 6 :

Theoretisch	I.G.-Analyse	Bankowski
g	g	g
0.0195	0.0175	0.0175
0.0043	0.0052	0.0065
0.0148	0.0154	0.0146
0.0148	0.0154	0.0148
0.1350	0.1340	0.1360

Danach würde die Methode ausgezeichnete Werte geben. Es fiel aber auf, dass die Werte nach Tabelle 5, die mit älteren Lösungen und dementsprechend höherem Thiosulfatgehalt erhalten wurden, höhere Werte als theoretisch vorhanden gaben; es erweckte den Anschein, als ob doch Thiosulfat mitreagieren würde. In der Tabelle 7 sind weitere Versuchsergebnisse verzeichnet.

Tabelle 7 :

g Poly-S/250 ccm nach I.G.-Methode gefunden	Verdünnung	g Poly-S/250 ccm nach Bankowski gefunden
0.0042	10/250	0.0043
0.4250	10/250/25/100	0.4280
0.4150	10/250/25/100	0.4150
1.1400	10/250/10/100	1.2800
1.1400	10/250/10/100	1.2800
2.7500	10/250/5/100	4.1300
0.4400	10/250/10/100	0.5750
0.4400	10/250/10/100	0.5620
0.4400	10/250/10/100	0.5840
0.4640	10/250/10/100	0.6010
0.4640	10/250/10/100	0.6080
0.4070	10/250/10/100	0.5620
0.4070	10/250/10/100	0.5700
0.8310	10/250/5/100	0.9500
0.8310	10/250/5/100	0.9270

Wie man sieht, wird nach der Methode von Bankowski wesentlich mehr Poly-S als nach der I.G.-Analyse gefunden, wobei die Werte gut reproduzierbar sind. Bei Betriebspolylaugen wird der Unterschied noch krasser, wie in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8 :

Polylauge vom	g Poly-S/l nach I.G.-Analyse	g Poly-S/l nach Bankowski
7.10.40	0.180	0.64
	0.180	0.64
24.10.40	0.154	0.37
	0.154	0.39
31.10.40	0.064	0.29
	0.064	0.27

Auch hier derselbe Eindruck; die nach Bankowski erhaltenen Werte sind ausgezeichnet reproduzierbar, aber um vieles höher als die nach der I.G.-Analyse erhaltenen.

Zur Prüfung der Vermutung, dass bei der Arbeitsweise nach Bankowski ein Teil des Thiosulfates mit umgesetzt wird, wurden folgende Überlegungen angestellt und experimentell geprüft. Wenn sich das KCN in der Polysulfidlösung auch mit dem Thiosulfat umsetzt, so muss Sulfit gebildet werden. Dieses kann in Gegenwart der anderen Ionen nach Sander bestimmt werden, indem man nach Umsatz

mit dem KCN mit $HgCl_2$-Lösung im Überschuss versetzt, mit HCl (1:3) ansäuert und in ammoniakalischer H_2O_2-Lösung destilliert; dort wird SO_4" wie üblich mit $BaCl_2$-Lösung gefällt. In der folgenden Tabelle 9 sind die Auswaagen an $BaSO_4$ verzeichnet, die mit 10 ccm der Lösungen erhalten wurden; die Lösungen waren verschieden lang gestanden.

Tabelle 9 :

Lösung	10 g $Na_2S \cdot 9 H_2O$ + 0.6 g S/250	10 g $Na_2S \cdot 9 H_2O$+0.7 gS/250
g $BaSO_4$	0.0382	0.1249

Ein Blindversuch mit den Lösungen (ohne Umsatz mit KCN) ergab nur einen Hauch von $BaSO_4$. Damit ist die este Überlegung bewiesen.

Es verbleibt nun noch, andererseits nachzuweisen, dass sich auch reine Thiosulfatlösungen bei der Behandlung mit KCN nach Bankowski zu Rhodanid umsetzen. Dazu wurden folgende Versuche unternommen. 1 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ wurde in 280 ccm Wasser gelöst und davon 10 ccm nach Bankowski behandelt. 0.0007 g S wurden als Rhodan gefunden. Derselbe Versuch wurde mit einer Lösung, die 5 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 250 ccm enthielt, wiederholt. 0.0039 g S wurden als Rhodan gefunden. Es wurde noch der Einfluss von Konzentration der KCN-Lösung und Versuchsdauer in jeweils 10 ccm einer Lösung von 1 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ in 250 ccm Wasser geprüft; die Ergebnisse sind in Tabelle 10 verzeichnet.

Tabelle 10 :

KCN-Lösungen Konzentration	Behandlungs-dauer	g S als Rhodan g
30 %	1 Min.	0.0039
30 %	3 Min.	0.0046
10 %	2 Min.	0.0082
10 %	2 Min.	0.0082

Der zu Rhodanid umgesetzte Anteil Thiosulfat ist also verschieden; es scheint, dass sich aus Poly-S gebildetes Thiosulfat-Ion besser zu Rhodanid umsetzt als durch Lösung von Natrium-Thiosulfat erhaltenes (in einer span. Arbeit, deren Zitat Verf. nicht bekannt ist, soll nach einer mündlichen Mitteilung von Dr.Bankowski Ähnliches behauptet sein). Es reagiert also tatsächlich ein Teil des Thiosulfates zu Rhodanid. Die oben ausgesprochene Vermutung ist somi bestätigt.

Zur Ermittlung des Poly-Schwefels ist die Arbeitsweis nach Bankowski also nicht geeignet und der Wortlaut der Z.3 der S. 2

der Aktennotiz ist irreführend. Dagegen mag sie sich für die Bestimmung des Wirkungswertes von Betriebspolylaugen gut eignen. Denn hierbei kommt es nicht auf den wahren Gehalt von Poly-Schwefel an, sondern darauf, wieviel Zyanwasserstoff durch die in der Lauge vorhandenen, dafür geeigneten Schwefelverbindungen gebunden werden kann.

Zusammenfassung.

Es wird bestätigt, dass die I.G.-Analyse Nr. 239 zur Bestimmung des Poly-Schwefels ausgezeichnete Werte ergibt. Die von Bankowski vorgeschlagene Arbeitsweise gibt gut reproduzierbare Werte, die aber nicht dem Gehalt an Poly-Schwefel, sondern einem „Wirkungswert" entsprechen. Zur allgemeinen Bestimmung des Poly-Schwefels ist sie nicht geeignet, da auch ein Teil des Thiosulfates mit umgesetzt wird.

Verteilung:

1 Direktion/Dr.Herold
2-4 H.B.S.
5 Obering. Sabel/Dr.Bankowski
6 A.B.S.
7 Verfasser
8-10 Reserve

00002048

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

Vertraulich!

1 Anor Mett 30/4.02

Bericht Nr.: 738 / II

Datum: 10.Februar 1941

Betrieb: Analytisches Labor Me 24a

Überschrift: Messung der Reaktionswärme einer Kondensation aliphatischer Aldehyde.

Verfasser: Dr. Eckardt

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

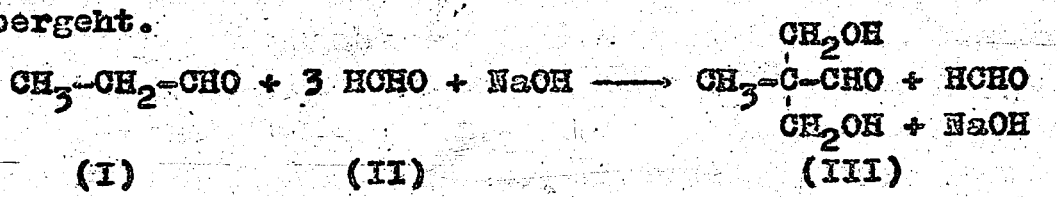
3589 – 600 – 369 DinA4

Analytisches Laboratorium
Me 24a

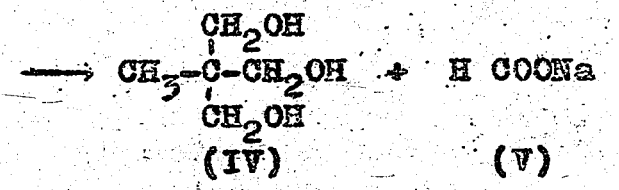
Leuna, am 10. Februar 1941

Messung der Reaktionswärme einer Kondensation aliphatischer Aldehyde.

1 Mol Propionaldehyd (I) kondensiert sich bei Zugabe von Natronlauge mit 2 Mol Formaldehyd (II) zu 2,2'Di-methylol-propanal (III), das mit einem dritten Molekül Formaldehyd nach der Cannizzaroschen Umlagerung in Tri-methylol-äthan (IV) und Natriumformiat (V) übergeht.



(I) (II) (III)



(IV) (V)

Die Messung der bei dieser Reaktionsfolge freiwerdenden Wärmemenge wurde als Unterlage für den Bau einer technischen Anlage benötigt.

Die Aufgabe erfährt dadurch eine gewisse Erschwerung, dass die Reaktion bei Zimmertemperatur noch nicht merklich in Gang kommt, sondern einer Anfangstemperatur von etwa 30° bedarf. Die Reaktionspartner sind also auf diese Temperatur vorzuwärmen und in dem gleichfalls auf 30° gebrachten Kalorimeter zusammenzugeben, ohne dass dabei Wärme in merklicher Menge verloren geht.

Der äussere Wassermantel des Kalorimeters (40 l) konnte nach Abschirmung mit Asbestpappe ohne Schwierigkeiten während der Versuchsdauer auf 30° gehalten werden.- In das innere Kalorimetergefäss (2,3 l Wasser) wurde ein 500ccm 3-Halsrundkolben eingetaucht (siehe Zeichnung) und mit 1 1/2 Mol Formaldehyd (30 %ige Lösung) von 30° beschickt.- Auf diesen Kolben waren zwei Büretten aufgesetzt, aus denen je 1/2 Mol Propionaldehyd und Natronlauge von 30° zugegeben wurden. Zur Verhinderung eines Wärmeverlustes waren die Büretten in

KODAK SAFETY FILM

Glasmäntel eingeschmolzen, durch die mittels eines Thermostaten eine Glykol-Wassermischung von 30° umgepumpt wurde. Ein gründlicher Wärmeaustausch zwischen Reaktionsgefäss und Kalorimeter wurde durch eine wirksame Rührvorrichtung gewährleistet. Die Temperaturablesung erfolgte mittels eines zwischen 25 und 60° geeichten Thermometers, das noch die Ablesung von $^1/_{100}$° gestattete.

Bei der Durchführung der Reaktion lässt man den Propionaldehyd unter dauerndem Rühren in rascher Tropfenfolge in die Formalinlösung einlaufen und gibt gleichzeitig sehr vorsichtig Natronlauge zu. Das Reaktionsgemisch beginnt sich sehr bald zu erwärmen, und es ist durch entsprechende Regulierung der Einlaufgeschwindigkeiten dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht 50 - 55° übersteigt.- Bei zu rascher Zugabe von Natronlauge kann die Reaktion so stürmisch verlaufen, dass die Temperatur über 100° ansteigt und die gesamte Mischung ins Sieden gerät.- Nach Abklingen des ersten Temperaturstoßes kann man die Natronlauge rascher zugeben, ohne jetzt eine Überhitzung befürchten zu müssen.- Wahrscheinlich ist die anfangs grosse Wärmeabgabe, die schon nach Zugabe von sehr wenig Natronlauge zu beobachten ist, der Kondensationsreaktion zuzuordnen, während nachher unter Zugabe von weiterer NaOH die Cannizzarosche Umlagerung mit geringerer Wärmetönung verläuft.- Die Versuchsdauer beläuft sich auf etwa 10-15 Minuten. Der Umsatz zum Tri-methylol-äthan beträgt etwa 80-82 % +). Die Reaktionswärme konnte als Mittel von 3 Versuchen zu 45240 cal pro Mol Propionaldehyd ermittelt werden.

Versuchsdaten:

	%ig:	d'30°:	angewandt:
Propionaldehyd	95,0	0,8002	30,5 g = 38,1ccm
Formaldehyd	30,9	1,0828	146,0 g =135,0ccm
Natronlauge	49,2	1,5260	40,7 g = 27,8ccm

Wärmekapazität des Kalorimeters : 2409 cal.

Versuch:	I	II	III
	Dauer:		
Vorversuch	5 Min.	5 Min.	5 Min.
Hauptversuch	10 "	14 "	18 "
Nachversuch	5 "	5 "	5 "

+) Die Bestimmung des Umsatzes wurde im Kohlenwasserstoff-Versuchs-Labor. des Herrn Dr. Kahr (Ha 287) vorgenommen.

-3-

00002351

Versuch:	I	II	III
Beobachtete Temperaturerhöhung	8,70°	9,12°	9,20°
Wärmeaustausch	0,63°	0,21°	0,31°
Gesamte Temperaturerhöhung	9,33°	9,33°	9,51°
Reaktionswärme/pro 1/2 Mol	22476 cal	22476 cal	22910 cal

45240 cal
pro Mol Propionaldehyd

Zusammenfassung:

Die Messung der Wärmemenge, die bei der Kondensation von Propionaldehyd, Formaldehyd und Natronlauge frei wird, sollte bestimmt werden.

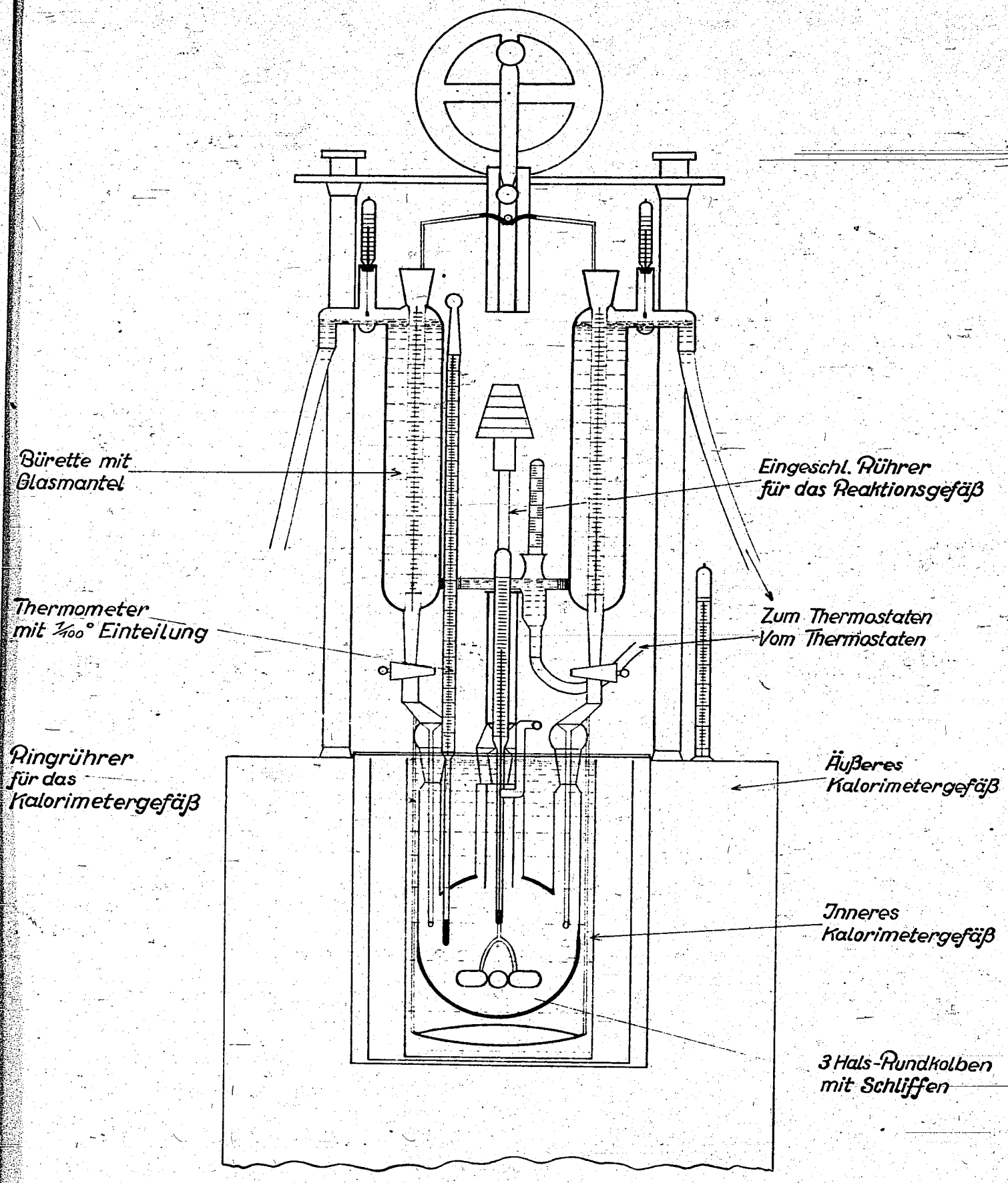
Die Wärmetönung wurde zu 45240 cal pro Mol Propionaldehyd gefunden. Die hierzu nötige Apparatur wird beschrieben.

Fd. Nr. 6

Nr. 1 Direktion/Dr.Herold
2 Dr. Fischer/Dr.Kahr
3 Dr. Asinger
4 Verfasser
5-7 H.B.S.
8 A.B.S.
9-10 Reserve.

Zeichnung:

Apparatur zur Bestimmung der Reaktionswärme bei der Kondensation aliphatischer Aldehyde.



00002053

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

Vertraulich!

ANAL MUTT
30/4.02

Bericht Nr.: 741 / II

Datum: Januar 1941

Betrieb: Versuchslabor Me 219

Überschrift: Dsrstellung, Eigenschaften und vergleichende kapillarchemische Untersuchung von acht vom Hexadekan sich ableitenden Sulfonaten bzw. Sulfaten.

Verfasser: Dr.Asinger, Dr.Eckhardt, Dr.Ebeneder

Bag Target
3043 -30/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro Me 24

3589 – 500 – 369 DIN A4

00002054

Ammoniakwerk Merseburg
Versuchslaboratorium
B. 133 h

Dr.Asinger;Dr.Eckhardt,Dr.Ebeneder

Darstellung, Eigenschaften und vergleichende kapillarchemische Untersuchung von acht vom Hexadekan sich ableitenden Sulfonaten beziehungsweise Sulfaten

Verteiler:

Herrn Dir.Dr.von Staden
Organ. Abteilung
A.W.P.
H.B.S.
Versuchslabor. 5 x

Januar 1941
Br.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zweck der Untersuchung	2
Wahl des Ausgangsmaterials	3
Beschaffung des Ausgangsmaterials	4
Übersicht über die untersuchten Produkte	5
A) Sulfonierungsprodukt von Alkoholen	5
B) Sulfonierungsprodukt von Olefinen	5
C) Sulfonierungsprodukt von ges. Kohlenwasserstoffen	5
Darstellung der einzelnen Produkte	6
Eigenschaften der einzelnen Produkte	11
A) Aussehen	11
B) Löslichkeit in Wasser	11
C) Hygroskopizität	11
D) Härtebeständigkeit	12
E) Kalkseifendispergiervermögen	12
F) Netzwirkung	12
G) Schaumwirkung	13
H) Waschwirkung	14
Zusammenfassung	18

Zweck der Untersuchung

Es sollte festgestellt werden, ob die durch die neue "Oxoreaktion" [1] verhältnismäßig leicht aus Olefinen zugänglichen primären Alkohole nach dem Verestern mit Schwefelsäure bessere kapillaraktive Substanzen ergeben, als jene Produkte, die durch direkte Sulfierung der Olefine (gleiche Kohlenstoffzahl von Alkohol und Olefin vorausgesetzt) erhalten werden. Außerdem sollten in den Bereich dieser Untersuchung auch die, durch die Sulfochlorierung aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen gleicher C-Zahl leicht zugänglichen Sulfonate gezogen werden.

Die Herstellung von Weiß- und hauptsächlich Wollwaschmitteln (Feinwaschmitteln) aus höhermolekularen Alkoholen durch Verestern mit Schwefelsäure wird seit längerer Zeit durchgeführt. Zur Wollwäsche werden die Schwefelsäureester der niedriger-molekularen Alkohole verwendet, wie z.B. Laurylalkohol (Fewa), während sich für die Weißwäsche besser die Ester der höhermolekularen Alkohole vom Typ des Oktadecylalkohols eignen (Sekurit).

Die Gewinnung von Woll- und Weißwaschmitteln durch Sulfierung von Olefinen (Überführung in Schwefelsäureester) wurde in letzter Zeit in Ludwigshafen (Hauptlaboratorium) wieder intensiv bearbeitet und führte zur Entwicklung zweier neuer Produkte Lu 3/111a und Lu 3/112.

Während die höhermolekularen Alkohole bisher durch Reduktion von Fettsäuren bzw. Estern derselben hergestellt werden mußten, sind sie durch die Oxoreaktion neuerdings verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Die Oxoreaktion benötigt aber als Ausgangsmaterial Olefine von einem sehr schmalen Siedebereich (10-15°), weshalb es nötig ist, die technisch zur Verfügung stehenden Produkte durch eine sehr exakte stufenförmige Destillation in mehrere Fraktionen zu zerlegen. Diese Zerlegung ist deshalb notwendig, weil die Olefine, gleich welcher Herkunft, bisher immer etwa 40-50% Paraffine oder andere gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten und bei Anwendung eines breiteren Siedebereiches die Alkohole aus den niedrig siedenden olefinischen Anteilen sich in ihren Siedepunkten mit den höhersiedenden gesättigten Kohlenwasserstoffen überschneiden würden.

Man erhielte dann neutralölhaltige Alkohole, die für die Waschmittelerzeugung nach Aussagen von Großfirmen z.B. Henkel praktisch unbrauchbar sind.

1.) Ein Bericht über die bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet der Oxoreaktion ist in Arbeit.

KODAK SAFETY

Die viele Destillationsarbeit ließ es von vornherein schon zweifelhaft erscheinen, ob die obige Alkoholsynthese für Waschmittel zweckmäßig ist, wenn man die Möglichkeit hat, die als Ausgangsmaterial benötigten Olefine einer direkten Sulfierung zu unterziehen, selbst dann, wenn eventuell Produkte entstehen, die in ihrer Waschkraft den aus Alkoholen gewonnenen Sulfaten etwas unterlegen sind.

Jedoch auch die Olefine stehen sowohl für die Alkoholgewinnung nach dem Oxoverfahren, als auch für die direkte Sulfierung noch nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung um darauf gegebenenfalls ein Großprodukt aufzubauen, welches in ähnlichen Quantitäten erzeugt werden könnte wie das Mepasinsulfonat, bei dessen Herstellung man von leicht zugänglichen gesättigten, vorzugsweise geradkettigen Kohlenwasserstoffen ausgeht.

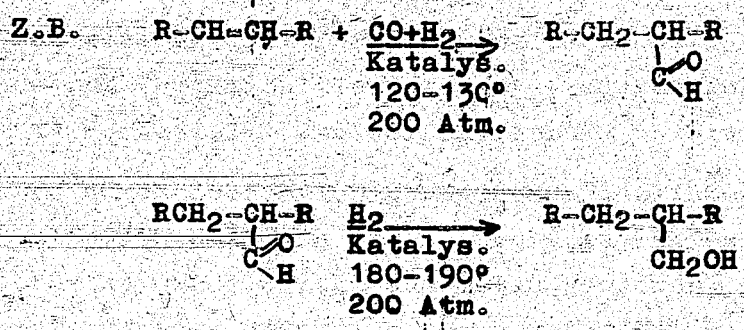
Um nun ungefähr zu erfahren, wie sich die Sulfonierungsprodukte aus den Alkoholen bzw. aus den Olefinen und die Sulfonate, die durch Sulfochlorierung der in reichem Ausmaße vorhandenen gesättigten Kohlenwasserstoffe gewonnen wurden, in ihrer Schaum-, Woll- und Weißwaschwirkung im Vergleich zu einander verhalten, wurden acht C_{16} Sulfonate bzw. Sulfate von teils genau bekannter, teils sehr wahrscheinlich bekannter Konstitution gewonnen und mit einander verglichen.

Die vergleichende Prüfung dieser Proben sollte dann ergeben, welche Herstellungsart die besten Produkte liefert, bzw. ob bei Nachweis einer besseren Wirkung auch der Arbeits- und Materialaufwand zur Gewinnung eines solchen Waschmittels im Vergleich mit den auf anderen Wegen gewonnenen lohnend ist.

Wahl des Ausgangsmaterials

Da die kapillarchemischen Eigenschaften von Sulfonaten (Salze echter Sulfosäuren mit der charakteristischen Bindung C-S) bzw. von Sulfaten (Salze der Schwefelsäurehalbester von Alkoholen mit der charakteristischen Bindung C-O-S) neben der Stellung der Sulfogruppe im Molekül, in erster Linie von der Länge der Kohlenstoffkette abhängig sind, wurde für die vergleichende Untersuchung immer ein und dasselbe Kohlenstoffgerüst, nämlich das Hexadekan, (Cetan; $C_{16}H_{34}$) gewählt.

Die Oxoreaktion stellt bekanntlich eine "Kohlenstoffsynthese" dar, die nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung unter Bildung von Aldehyden verläuft, welche dann durch Reduktion gleich in primäre Alkohole übergeführt werden können.



Da durch die Synthese also eine Vermehrung um 1 Kohlenstoffatom eintritt, mußte als olefinisches Ausgangsmaterial eine Pentadecenfraktion gewählt werden, welche schließlich in einen Hexadecylalkohol übergeführt wurde. Für die Beschaffung höhermolekularer, im kapillaraktiven Bereich liegender Olefine, stehen heute im allgemeinen zwei technisch gangbare Wege zur Verfügung, welche aber bisher immer zu Olefingemischen mit etwa 50% an, im gleichen Siedebereich liegenden Paraffinen bzw. anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen führen.

Beschaffung des Ausgangsmaterials

Die Pentadecenfraktion für die Herstellung des Hexadecylalkohols mit Hilfe der Oxoreaktion bzw. die Hexadecenfraktion (Cetenfraktion) für die direkte Sulfierung wurden einerseits aus Krackolefinen der Ruhrchemie herausdestilliert (sie fallen als 40%ige Olefine an) andererseits wurden sie aus dem Primärolefingemisch gewonnen, welches bei der katalytischen Reduktion des Kohlenoxydes über Eisenkatalysatoren bei 20 Atm.-Druck und etwa 230-250°C entsteht. (K.W.Sy-Versuche Leuna). Wenn man auch aus reaktionskinetischen Überlegungen annehmen darf, daß die Primärolefine eine endständige Doppelbindung besitzen, wird dies bei den Krackolefinen von der Ruhrchemie zwar angegeben, endgültige Beweise dafür stehen jedoch noch aus.

Da nun außerdem die Oxoreaktion nicht zu konstitutiv einheitlichen Produkten führt, sondern zu Isomeren, so zwar, daß bei Vorliegen eines Olefins 1,2 die neu gebildete primäre Alkoholgruppe sowohl am Kohlenstoffatom 1 als auch am Kohlenstoffatom 2 ihren Sitz haben kann (sehr wahrscheinlich entstehen beide möglichen Isomere, in einem durch die jeweilige Konstitution des Olefins gegebenen Verhältnis) wurde, um ein einheitliches Vergleichprodukt für die Alkoholsulfate zu haben, reines Hexadekanol (1) mit Schwefelsäure verestert.

Das gleiche gilt für die Olefinsulfonate der Cetenfraktion. Auch hier wurde zum Vergleich ein Ceten$_{\Delta}$ 1,2 durch Dehydratisierung von Hexadekanol (1) hergestellt und der Sulfierung unterworfen.

Das durch Sulfochlorierung und anschließende Verseifung gewonnene Cetansulfonat (Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich am Kohlenstoffatom 3 oder 4) wurde direkt aus Cetan gewonnen. Das Cetan selbst wurde durch katalytische Reduktion von Hexadekanol (1) hergestellt.

Zum Vergleich wurde wiederum Cetansulfonat (1) auf synthetischem Wege über n-Cetylchlorid (1) erzeugt.

Übersicht über die untersuchten Produkte

A) Sulfonierungsprodukte von C_{16} Alkoholen

1. Cetylalkoholsulfat aus Hexadekanol (1)
   Stellung der Sulfogruppe eindeutig festgelegt (Kohlenstoffatom 1).
2. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxosynthese aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadekanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Primärolefingemisch der K.W.Sy-Versuche Leuna.
3. Cetylalkoholsulfat aus dem mit Hilfe der Oxoreaktion aus einer Pentadecenfraktion gewonnenen Hexadekanol. Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

B) Sulfonierungsprodukte von C_{16} Olefinen

4. Sulfonierungsprodukt von Ceten$_{\Delta}$ 1,2 aus Hexadekanol durch Dehydratisierung gewonnen.
5. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Primärolefingemisch der K.W.Sy-Versuche.
6. Sulfonierungsprodukt einer Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie.

C) Sulfonierungsprodukte von C_{16} gesättigten Kohlenwasserstoffen

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid ⟶ n-Cetylrhodanid ⟶ n-Cetylsulfochlorid ⟶ n-Cetansulfonat (1).
   Stellung der Sulfogruppe genau festgelegt (Kohlenstoffatom 1).
8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung gewonnenen Stellung der Sulfogruppen unbekannt.

Darstellung der einzelnen Produkte

1. Sulfat aus Hexadekanol (1)

Technischer Cetylalkohol (Fp. 44°, OH-Zahl 207) wurde zur Reinigung in einem Claisenkolben mit Kolonnenaufsatz zweimal einer stufenförmigen Destillation im Vakuum unterworfen, wobei etwa 15% Vorlauf und 40% Höhersiedendes abgetrennt wurden. Die Hauptfraktion siedete bei 200-212° bei 23 mm

Fp. 49° (Literatur 50°)

OH-Zahl 226-232 entsprechend 97,5 - 100% d.Theorie

50 gr dieses so gereinigten Cetylalkohols wurden in 100 gr wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung innerhalb von 20 Minuten in eine Lösung von 27 gr Chlorsulfonsäure in 50 gr wasserfreiem Äther so eingetropft, daß die Temperatur 10-15° nicht überstieg. Hierauf wurde noch 1/2 Stunde lang nachgerührt, mit 200 gr Wassereis versetzt und mit 90 ccm 30%iger Natronlauge neutralisiert. Es entstand ein dicker Brei. Nach dem Verjagen des Äthers wurden in 1 l Wasser aufgenommene 250 ccm Isopropylalkohol zugesetzt und zur Abtrennung von unsulfierten Anteilen mehreremale mit Äther ausgeschüttelt. Man kann auch so verfahren, daß man nach dem völligen Trocknen des Unverseifbaren mit Äther extrahiert.

Ausbeute: 86 gr Alkoholsulfat
11 gr Unsulfiertes

Die anorganischen Salze wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol entfernt (vgl. Bericht Dr.Kettmann, Herstellung salzfreier Paraffinalkoholsulfonate. Labor-Mitteilung, Ammoniak-Labor-Oppau Nr.657 vom 14.12.1933).

Analyse: $C_{16}H_{33}SO_4Na$ Ber.: C 55,76% H 9,64% S 9,29%
Gef.: C 55,47% H 9,56% S 9,00%

2. Sulfat aus dem Hexadekanol, das mit Hilfe der Oxoreaktion aus der Pentadecenfraktion der Primärolefine aus den K.W.Sy-Versuchen gewonnen wurde

a) Die Pentadecenfraktion (C_{15} Fraktion) stammte aus dem Anfallprodukt der K.W.Sy-Versuche Leuna und lag im Siedebereich von 260-280°.

Siedeanalyse nach Engler:

260	270	280	285
10%	53%	93%	98%

$d_{/20°} = 0,797$

Molgew. = 210; 213; (berechnet für Pentadecen 210)

Bromzahl = 343 mgr. Brom/gr Substanz, entsprechend einem Gehalt von etwa 45% Olefinen.

b) Die Oxoreaktion [2]

3 kg dieses Olefins wurden mit 200 gr Ruhrchemie-Kontakt (gleicher Katalysator wie für die Fischersynthese) versetzt auf 115° in einem Drehautoklaven aufgeheizt und hernach 190 Atm. Wassergas 1:1 aufgepreßt. Nach 75 Minuten war die Reaktion beendet. (Aldehydbildung). Der Autklav wurde hierauf entspannt, unter Beibehaltung des Katalysators 200 Atm. Wasserstoff aufgepreßt und 4 h lang auf 185-190° erhitzt. (Alkoholbildung durch Aldehydreduktion).

Der Alkohol wurde dann durch zweimalige stufenförmige Destillation im Vakuum gereinigt:

Kp. 200-210° bei 23 mm
OH Zahl = 230, entsprechend etwa 99% Alkohol
Fp. 23-30°C.

c) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde genau so durchgeführt wie beim Hexadekanol (1) unter Punkt 1 bereits beschrieben wurde.

3. Sulfat aus dem Hexadekanol das mit Hilfe der Oxoreaktion aus der Pentadecenfraktion der Ruhrchemie-Krackolefine gewonnen wurde

a) Die Pentadecenfraktion stammte aus dem Gemisch von Krackolefinen der Ruhrchemie und lag im Siedebereich von 270-280°

Siedeanalyse nach Engler:

277	278	282	283	284
5%	36%	86%	95%	98%

$d_{/20°}$ = 0,783

Molgewicht = 212 (ber.für Pentadecen 210)
Olefingehalt = etwa 38%

b) Die Oxoreaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde genau so durchgeführt, wie unter Punkt 2 beschrieben wurde.

Das Hexadekanol siedet von 200-212° bei 23 mm .
OH-Zahl = 215 entsprechend 92% d.Theorie
Fp. = 40 - 45° -

c) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah nach der unter 1 beschriebenen Arbeitsweise.

---

2). Die Oxoreaktion wurde von Herrn Dr.Gemaßmer ausgeführt.

4. Sulfonierungsprodukt von CetenΔ 1,2

a) CetenΔ 1,2 wurde durch Dehydratisierung von Cetylalkohol über einem Tonerde-Kaolin-Katalysator (Kont. Nr.163) bei 390° gewonnen. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal einer stufenförmigen Destillation im Vakuum unterworfen. Die Hauptfraktion siedete von 160-175° bei 23 mm .

$$d_{/20°} = 0,780$$

Bromzahl = 730 mgr Brom / gr Substanz, berechnet für Ceten 715 mgr.Br.

b) Sulfierung mit Acetylschwefelsäure

Zu 200 gr Ceten werden 188 gr Acetylschwefelsäure (aus 98 gr Monohydrat und 90 gr Essigsäureanhydrid bei 0° gemischt) unter Einhaltung einer Temperatur von 0 bis + 5° zufließen gelassen. Hierauf wird bei der gleichen Temperatur noch 60' nachgerührt, mit 200 gr Eiswasser versetzt und mit 350 ccm 30%iger Natronlauge neutralisiert. Das sich als Paste abscheidende Reaktionsprodukt wird getrocknet und durch Äther von nicht sulfierten Anteilen befreit. Die anorganischen Salze wurden durch Extraktion mit Isopropylalkohol entfernt.

5. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem K.W.Sy-Produkt

a) Die Cetenfraktion siedete von 280-300°

Siedeanalyse nach Engler	280	285	290	300°
	10%	46%	72%	95%

$d_{/20°} = 0,787$

Molgewicht 227 (ber.für Hexadecen 224)

Bromzahl = 305 mgr Brom/gr Substanz entspr. 42% Olefine

b) Die Sulfierung

900 gr dieser Cetenfraktion aus K.W.Sy-Produkt wurden mit 170 gr Acetylschwefelsäure innerhalb 40 Minuten bei 0° versetzt. Nach Zusatz von 300 gr Wassereis wurde mit 960 ccm 20%iger Natronlauge neutralisiert und absitzen gelassen. Die abgesetzte Neutralöl-Produktschicht wird hierauf mit 1500 ccm Wasser und 300 ccm Methanol oder Isopropylalkohol versetzt, wodurch das Neutralöl zur Abscheidung gelangt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wird einigemale mit Petroläther ausgeschüttelt und dann zur Trockne verdampft. Durch Extraktion mit Isopropylalkohol erhält man das salzfreie Produkt.

KODAK SAFETY F

6. Sulfonierungsprodukt der Cetenfraktion aus dem Krackolefingemisch der Ruhrchemie

a) Die Cetenfraktion siedete zwischen 280-295°

Siedeanalyse nach Engler	280	285	290°
	5%	80%	96%

$d/_{20°} = 0{,}787$

Molgewicht = 225 (ber. für Hexadecen 224)

Bromzahl = 228 mgr Brom/gr Substanz entspr. 31% Olefine

b) Die Sulfierung und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in der gleichen Weise, wie unter 5 beschrieben wurde.

Die Sulfonierungsprodukte der Krackolefine zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie etwa 10% in kaltem Wasser schwer lösliche Anteile enthalten, die aus heißem Wasser in glänzenden farblosen Blättchen kristallisieren und sich der Analyse nach nicht vom normalen Cetansulfat unterscheiden. Ob dieser Anteil seine Entstehung dem Umstand verdankt, daß in der Krackolefinfraktion isomere Olefine vorhanden sind, die bei der Sulfierung solche Produkte liefern, kann nicht gesagt werden, scheint aber wahrscheinlich zu sein.

7. Cetansulfonat (1) aus n-Cetylchlorid (1)

Cetansulfonat (1) wurde durch alkalische Verseifung von Cetan (1) sulfochlorid hergestellt. Cetan (1) sulfochlorid wurde auf synthetischem Wege nach einer Arbeitsweise gewonnen, über die in dem Laborbericht Nr.125 Versuchlaboratorium, eingehend berichtet und die dort zur Gewinnung von Propanmono- bzw. Disulfochloriden herangezogen wurde. Die Arbeitsweise besteht darin, daß man ein Alkylchlorid in das betreffende Alkylrhodanid überführt und dieses hernach in wäßriger Suspension mit Chlor behandelt, wobei das Rhodanid in ein Sulfochlorid übergeführt wird.

a) Cetylrhodanid (1)

150gCetylchlorid (1) [3] mit einem Chlorgehalt von 12,7% (Theorie 13,6%) werden gemeinsam mit 140 gr Kaliumrhodanid (2 Mole) und 1,2 l Methanol 20 Tage am Rückfluß gekocht. Nach dem Abfiltrieren von Kaliumchlorid wird der Großteil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand im Wasserdampfstrom destilliert. Hierbei gehen der Rest des Alkohols und ölige Anteile (Neutral-

3.) Das Produkt wurde uns von der TH-Abtlg.Lu zur Verfügung gestellt

öle) über. Der Rückstand im Kolben wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle behandelt. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein hellgelbes Öl, welches beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure erstarrt. Ausbeute 140 gr vom Fp. 38°. Durch Umkristallisieren aus Äther-Methanolgemischen erhält man farblose Kristalle vom Fp. 46°. Nochmalige Kristallisation aus Petroläther hatte keine Schmelzpunktssteigerung zur Folge.

Analyse: gefunden Schwefel 11,45% berechnet Schwefel 11,3%
Stickstoff 4,88% Stickstoff 4,95%

b) Cetylsulfochlorid (1)

60 gr Cetylrhodanid (1) werden in 1 l Wasser aufgeschlämmt und ein kräftiger Chlorstrom bei Zimmertemperatur eingeleitet, wobei die Temperatur allmählich auf 40° ansteigt. Reaktionsdauer 2 Stunden. Wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird (Grünfärbung) schüttelt man mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung mit wäßriger Bisulfitlösung zur Entfernung von gelöstem Chlor und trocknet mit geschmolzenem Chlorkalzium. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt Cetansulfochlorid (1) als farblose Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 52-53° schmilzt.

Analyse gefunden : Schwefel 10,2% berechnet Schwefel 9,85%
Chlor 10,78% Chlor 10,9 %

c) Cetansulfonat (1)

Durch Verseifung des obigen Sulfochlorides mit der berechneten Menge 10%-iger Natronlauge eindampfen und extrahieren mit Methanol erhält man das reine salzfreie Cetansulfonat (1).

8. Cetansulfonat aus Cetan durch Sulfochlorierung

a) Cetan

Cetan wurde durch katalytische Reduktion von Cetylalkohol über Kontakt 118 bei 200 Atm. und 320° gewonnen und durch stufenförmige Destillation im Vakuum gereinigt.

$d_{/20°} = 0,769$

Siedeanalyse nach Engler	280	284	288°
	3%	50%	96%

b) Cetylsulfochlorid

1000 ccm Cetan wurden mit 50 gr Chlor und 50 gr SO_2 pro Stunde während 80 Minuten unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht begast, also das Produkt zur Vermeidung einer Disulfochlorierung nur zu etwa 25% umgesetzt.

Analyse $d_{/20°}$	= 0,821
hydr. Chlor	= 2,6%
Schwefel	= 2,2%
Gesamtchlor	= 2,9%

c) Cetansulfonat

Durch Verseifung des "Cetan-Viertelsulfochlorides" mit der entsprechenden Menge 2%iger Natronlauge bei 90-95°, Abtrennen des Neutralöles, Eindampfen der Sulfonatlösung und Trocknen erhält man das Cetansulfonat, welches durch Extraktion mit Methanol vom Kochsalz befreit wird.

Eigenschaften der einzelnen Sulfate bzw. Sulfonate

A) Das Aussehen

Die Alkoholsulfate stellen farblose Pulver dar. Das Cetansulfonat (1) ist eine hellgelbe krümelige Masse, während die Olefinsulfierungsprodukte pastenartigen, klebrigen Charakter haben und gelb bis bräunlich sind. Das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Sulfonat stellt hellgelbe fettglänzende Schuppen dar.

B) Die Löslichkeit im Wasser

Die Alkoholsulfate sind sehr schwer in Wasser löslich. Leichter löslich ist das Cetansulfonat (1), sehr leicht löslich sind die Olefinsulfierungsprodukte und das Cetansulfonat, welches durch Sulfochlorierung erhalten wurde. In heißem Wasser sind auch die Alkoholsulfate leicht löslich.

C) Die Hygroskopizität

Die Hygroskopizität der einzelnen Produkte verhält sich sehr unterschiedlich. Praktisch nicht hygroskopisch sind die Alkoholsulfate. Sehr wenig hygroskopisch ist das Cetansulfonat (1). Beträchtlich hygroskopisch sind alle Olefinsulfierungsprodukte, während das durch Sulfochlorierung von Cetan gewonnene Produkt beim Stehen an der Luft völlig zerfließt. Es besteht also auch hier ein Einfluß der Stellung der Sulfogruppe sowohl bei Sulfaten, als auch bei Sulfonaten auf die Hygroskopizität. Die Produk-

te wurden in 100%iger Form geprüft und da diese sich nicht pulverisieren lassen, und je nach Korngröße verschiedene Gewichtszunahmen erhalten werden, wurde auf eine Messung derselben verzichtet.

D. Die Härtebeständigkeit

Bei Zimmertemperatur konnte bei den Alkoholsulfaten die Härtebeständigkeit wegen der Schwerlöslichkeit nicht bestimmt werden.

Bei 70°C und 30°D.H. sind die Alkoholsulfate allen anderen Produkten stark überlegen. Am schlechtesten verhält sich Cetansulfonat (1). Gut härtebeständig sind die Olefinsulfierungsprodukte. Zwischen diesen und dem Cetansulfonat (1) liegt das durch Sulfochlorierung von Cetan erhältliche Sulfonat.

E. Das Kalkseifendispergiervermögen

Kalkseifendispergiervermögen besteht bei keinem der Produkte.

F. Die Netzwirkung

Die Netzwirkung wurde bei 20° und 70°C bestimmt. Die Feststellung der Heißnetzwirkung war auch deshalb notwendig, weil die Löslichkeit der Alkoholsulfate bei 20° sehr gering ist, sodaß es nicht möglich ist, exakt jene Konzentration an Netzmittel zu erreichen, die nötig ist, um ein Baumwollscheibchen (3 cm Durchmesser) in 120 Sek. zum Untersinken zu bringen. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte nach ihrer Netzwirkung bei 20° so geordnet, daß die besten Produkte zuerst, die weniger guten zuletzt aufgeführt sind. Die Einteilung nach Nummern wird in der Reihenfolge beibehalten, wie sie im Vorhergehenden aufgeführt ist.

Nr.	Ausgangsprodukt	Netzwert bei 20° g/l	Netzwert bei 70° g/l
1	Sulfat aus n-Cetylalkohol	-	0,048 g/l
2	Sulfat des Alkohols aus K.W.Sy-Olefin	-	0,048 g/l
3	Sulfat des Alkohols aus Krackolefin	-	0,048 g/l
8	Cetansulfonat der Sulfochlorierung von Cetan	0,33 g/l	0,05 g/l
4	Sulfonierungsprodukt von Cetenen 1,2	0,34 g/l	0,05 g/l
6	Sulfonierungsprodukt von Krackolefin	0,48 g/l	0,05 g/l
5	Sulfonierungsprodukt von K.W.Sy-Olefin	0,59 g/l	0,05 g/l
7	Cetansulfonat (1)	0,91 g/l	0,08 g/l

G. Die Schaumwirkung

(1000 ccm Meßzylinder, 20 Schläge mit Siebplatte, Temperatur 70°)

Die Bestimmung des Schaumvermögens wurde so durchgeführt, daß in einem 1000 ccm fassenden Meßzylinder 250 ccm einer Sulfonatlösung von 1 g/l bzw. 0,5 g/l bzw. 0,25 g/l Substanz bei 70° mit einem durchlöcherten Messingstempel durch 20maliges Auf- und Abstoßen zum Schäumen gebracht wurden. Die Schaumhöhen wurden 30 Sek. bzw. 2 Min. bzw. 5 Min. nach Beendigung des Stoßens gemessen. In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte wieder nach ihrem Schaumvermögen geordnet, so zwar, daß das Schaumvermögen bei einer Konzentration von 0,25 g/l als Maßstab gewählt wurde. Bei höheren Konzentrationen ist kaum ein Unterschied in der Schaumwirkung der einzelnen Sulfonate bzw. Sulfate zu erkennen.

Nr.	Ausgangsprodukt	Schaumhöhe in ccm		
		1 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l
2	Sulfat des Alkohols aus KWSy-Olefin	1090	990	930
		950	860	760
		770	730	710
1	Cetylalkoholsulfat (1)	1160	1080	910
		1000	850	800
		820	780	680
8	Cetansulfonat durch Sulfochl. erhalten	1140	1020	780
		1000	860	640
		830	745	570
5	Sulfierungsprodukt von K.W.Sy-Olefin	1090	980	700
		960	840	600
		800	715	510
3	Sulfat des Alkohols aus Krackolefin	1100	990	740
		940	860	610
		790	730	500
6	Sulfonierungsprodukt von Krackolefin	1100	1000	670
		940	850	570
		800	730	500
4	Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2	1060	970	560
		880	790	480
		700	630	390
7	Cetansulfonat (1)	1030	820	340
		820	680	280
		720	580	220

Die Schaumzahlen unterscheiden sich kaum, bei 1 bzw. 0,5 g/l. Bei der kleinen Konzentration von 0, 25 g/l zeigt sich ein Unterschied, der wieder beweist, daß das Cetansulfonat (1) von allen Vergleichprodukten am wenigsten ausgiebig ist.

H. Die Waschwirkung

a) Baumwollwäsche (Weißwäsche)

Baumwolle, die mit 3 g Talg, 1,5 g Mineralöl und 15 g Straßenschmutz angeschmutzt war (Nessel 445), wurde 3 mal mit je 1 gr/l 100%iger salzfreier Substanz ohne Zugabe von Soda gewaschen und die erzielten Weißgrade wurden mit dem Zeiss'schen Leukometer gemessen.

Da bei 3maliger Wäsche noch nicht von einer Vergrauung gesprochen werden kann ergeben die gefundenen Weißwerte praktisch ein Maß für das Schmutzablösevermögen, allerdings ohne Anwesenheit von Soda In der nachstehenden Tabelle sind die Produkte wieder nach der Waschwirkung geordnet. Die Werte stammen aus einem Prüfungsbefund der Coloristischen Abteilung Höchst. (Schreiben vom 13.11.1940).

Nr.	Ausgangsprodukt	Weißgrad %
1	Cetylalkoholsulfat (1)	73,5%
3	Sulfat aus Alkohol von Ruhrchemieolefin	72 %
5	Sulfonierungsprodukt aus KWSy-Olefin	70,9%
2	Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin	69,7%
4	Sulfonierungsprodukt von CetenΔ 1,2	69,5%
8	Sulfochlorierungsprodukt von Cetan	67,2%
6	Sulfonierungsprodukt aus Ruhrchemieolefin	66,6%
7	Cetansulfonat (1)	64,6%

In Leuna durchgeführte Weißwaschversuche mit 1maliger Wäsche bei Gegenwart von 1 g Soda im Liter Waschflotte und mit einer Konzentration von 2 bzw. 4 g Substanz pro Liter ergaben folgende Werte. [4)]

Konzentration 2 g / l + 1 g Soda / l

Nr.	Ausgangsprodukt	Weißgrad %
3	Sulfat aus Alkohol von Ruhrchemieolefin	72
4	Sulfonierungsprodukt von CetenΔ 1,2	71,5
8	Sulfochlorierungsprod. von Cetan	71,3
1	Cetylalkoholsulfat (1)	70,9
5	Sulfonierungsprod.aus KWSy-Olefin	70,8
6	Sulfonierungsprod.aus Ruhrolefin	70,8
7	Cetansulfonat (1)	70
2	Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin	69,8

4.) Die Weißgradmessungen wurden von Herrn Dr.Meyrhofer durchgeführt.

KODAK SAFETY FILM

Konzentration 4 g/l + 1 g Soda / 1

Nr.	Ausgangsprodukt	Weißgrad %
1	Cetylalkoholsulfat (1)	74,5
3	Sulfat aus Alkohol von Ruhrchemie-Krack-Olefin	74,0
6	Sulfierungsprod. aus Ruhrchemieolefin	73,3
5	Sulfierungsprod. aus KWSy-Olefin	72,3
2	Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin	72,1
8	Sulfochlorierungsprodukt von Cetan	72,1
4	Sulfonierungsprodukt von Ceten Δ 1,2	72,0
7	Cetansulfonat (1)	71,0

Bei Gegenwart von Soda sind die Unterschiede in der schmutzablösenden Wirkung beträchtlich geringer.

In der Weißwäsche verhalten sich die Sulfate des Cetylalkohols und des Alkohols aus dem Ruhr-Chemie-Krackolefin am besten. Das Alkoholsulfat aus dem KWSy-Olefin ist nach beiden Prüfungen in Hö und Me schlechter.

Die Sulfierungsprodukte der Olefine sind untereinander etwa gleich und nur unwesentlich schlechter als die Alkoholsulfate.

Das Sulfochlorierungsprodukt des Cetans ist dem Cetansulfonat (1) überlegen. Diese Überlegenheit ist im Hinblick auf die bisherigen Vorstellungen über das Verhalten von kapillaraktiven Substanzen mit endständiger und nicht endständiger lyophiler Gruppe von Interesse.

Die Cetansulfonate sind ohne Mitverwendung von Soda in der Weißwäsche schlechter als die Olefinsulfierungsprodukte oder die Alkoholsulfate. Bei Gegenwart von Soda, welche in der Weißwäsche stark untersützend wirkt, sind die Unterschiede gering, so daß man zu dem Schluß gelangt, daß zwischen Alkoholsulfaten, Olefinsulfierungsprodukten und Sulfonaten, gleiche C-Zahl vorausgesetzt, kein beträchtlicher Unterschied besteht, wenn man die salzfreien Substanzen in 100%iger Form miteinander vergleicht.

b) Wollstückwäsche

(Damentuch 168 mit Olivenöl+ Sudanfarbstoff imprägniert)

Die Wäsche wurde mit 0,5 g und 1 g Substanz 100%ig pro Liter in Gegenwart von 1 g/l Soda bei 45° durchgeführt und der Prozentsatz der Entfettung gemessen. (Siehe Schreiben von Hö. vom 13.11.1940).

In der folgenden Tabelle sind die Prozente der Entfettung aufgeführt. Die Aufzählung erfolgt wieder in der Reihenfolge, daß die besten Produkte zuerst genannt sind.

Konzentration 0,5 g/l + 1 g/l Soda

Nr.	Ausgangsprodukt	%Entfettung
1	Cetylalkoholsulfat (1)	69
3	Alkoholsulfat aus Ruhrchemieolefin	68
5	Sulfonierungsprodukt aus KWSy-Olefin	58
8	Cetansulfonat durch Sulfochlorierung	43
2	Sulfat aus Alkohol aus KWSy-Olefin	43
4	Sulfonierungsprodukt aus Ceten Δ 1,2	42
6	Sulfonierungsprod.aus Krackolefin-Ruhrch.	36
7	Cetansulfonat (1)	4

Konzentration 1 g/l + 1 g/l Soda

Nr.	Ausgangsprodukt	%Entfettung
1	Cetylalkoholsulfat (1)	86
3	Sulfat aus Alkohol von Krackolefin	80
5	Sulfonierungsprod.aus KWSy-Olefin	69
2	Sulfat aus Alkohol von KWSy-Olefin	67
8	Cetansulfonat durch Sulfochlorierung	60
6	Sulfonierungsprod. von Krackolefin	55
4	Sulfonierungsprod. von Ceten Δ 1,2	54
7	Cetansulfonat (1)	39

Aus dem Verhalten der einzelnen Sulfate bzw. Sulfonate in der Wollstückwäsche ergibt sich eine starke Abstufung in der Wirkung. Überragend verhalten sich das Cetylalkoholsulfat und das Sulfat des Oxo-Alkohols aus Ruhrchemie-Krackolefin. Die Olefinsulfierungsprodukte sind durchwegs schlechter als die Alkoholsulfate der primären Alkohole. Die K.W.Sy-Olefine liefern auch hier bessere Produkte, wenn sie direkt sulfiert werden, als wenn sie in Alkohole allerdings gleicher Zahl übergeführt werden. Sehr bemerkenswert ist das fast gänzliche Fehlen einer entfettenden Wirkung bei dem Cetansulfonat (1). Dieses Produkt wird von dem Cetansulfonat, welches durch Sulfochlorierung von Cetan erhalten wurde, weit übertroffen.

Die Wirkung des endständigen Alkoholsulfates gleicher Kettenlänge ist im Vergleich zum endständigen Sulfonat verblüffend.

Diese Feststellung deckt sich mit den Erfahrungen von Heinze-Oppau, welcher auch nachgewiesen hat, daß die Wollwaschwirkung endständiger Alkoholsulfate der der endständigen Sulfonate bedeutend überlegen ist. +)

In nebenstehender Kurve, die dem Bericht von Heinze entnommen ist, sind die verschiedenen Wirkungsweisen der beiden Produktgruppen, Sulfate, bzw. Sulfonate in der entfettenden Wollwäsche bei 45° mit 1 g/l Soda unter gleichen Bedingungen dargestellt. 5)

Sehr wesentlich für das günstige Verhalten der Mepasinsulfonate ist hingegen die Feststellung, daß das durch Sulfochlorierung von Cetan erhältliche Sulfonat, welches wahrscheinlich überwiegend nicht endständige Sulfogruppen enthält, im Vergleich zu Cetansulfonat (1) eine weit bessere entfettende Wirkung aufweist.

Während Cetansulfonat (1) bei 0,5 l Substanz nur eine 4%ige Entfettung aufweist, entfettet das durch Sulfochlorierung von Cetan erhaltene Gemisch von isomeren Sulfonaten zu 43%. Bei 1 g/l Substanz ist das Verhältnis 39:60.

Das Verhalten von Cetansulfonaten mit verschiedener Stellung der Sulfogruppen im Molekül, sowie die Feststellung der kapillarchemischen Eigenschaften von Mischungen solcher Sulfonate werden zur Klärung des Verhaltens der Mepasinsulfonate wesentlich beitragen. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

In diesem Zusammenhang scheint es nicht uninteressant darauf hinzuweisen, daß z.B. die Verschiebung der Sulfogruppe von Sulfaten aus der Stellung 1 in die Stellung 2, also von einer primären alkoholischen Hydroxylgruppe in eine benachbarte secundäre Hydroxylgruppe ganz beträchtliche Veränderungen in der Netzwirkung hervorruft. So ist die Netzzahl von Oktadecansulfat (1) 4 g/l, von Ampho-Seife (Oktadecan-2-sulfat, Sulfierungsprodukt von Oktadecylen Δ 1,2) unter gleichen Bedingungen und bei gleicher Temperatur nur mehr 0,4 g/l. Die Netzwirkung ist also auf das Zehnfache gestiegen. 6)

---

5) Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch I.G.Evans: Journ.Soc.Dyers and Colourists 51. Seite 233 (1935), Referiert in Chem.Age 32, Seite 127 (1935) und Luigi Szegö: Giorn.Chim.ind.appl. 12. Seite 533-37 (1934)

6. Dr.v.Reibnitz. THK-Referat Lu 38/10 vom 18.2.1938 .

+) Laborbericht Nr. 1465 vom 18.3.1937. Ammoniak-Labor.

Zusammenfassung

1.) Die in vorliegender Arbeit dargestellten und im Laboratorium ausgeprüften Alkoholsulfate, Olefinsulfierungsprodukte und Sulfonate von Cetan unterscheiden sich kaum in Netz- und Schaumvermögen. (Die Kaltnetzwirkung der Alkoholsulfate ist wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser nicht exakt bestimmbar). Von allen geprüften Produkten verhält sich das Cetansulfonat (1) am schlechtesten.

2.) In der Weißwaschwirkung treten in destilliertem Wasser ohne Sodazusatz starke Unterschiede im Schmutzablösevermögen auf. Am besten sind die Sulfate aus n-Cetylalkohol bzw. aus dem Oxoalkohol aus Ruhrchemie-Krackolefin.

3.) Die Weißwaschwirkung der einzelnen Produkte ist bei Gegenwart von Soda in destilliertem Wasser sehr wenig unterschiedlich. Der Einfluß von Zusatzstoffen wie Pyrophosphat, Silikat, Trilon, Tylose etc. wurde nicht geprüft.

4.) In der Wollstückwäsche bei Gegenwart von Soda sind beträchtliche Unterschiede in der entfettenden Wirkung zu beobachten. Am besten verhalten sich wieder das Sulfat aus n-Cetylalkohol und aus dem Oxoalkohol aus Ruhrchemie-Krackolefin. Stark fallen die Olefinsulfierungsprodukte und die Sulfonate ab. Am schlechtesten verhält sich Cetansulfonat (1).

5.) Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß sich das Sulfierungsprodukt aus KWSy-Olefin durchwegs, sowohl in der Weißwäsche, als auch in der Wollwäsche günstiger verhält als das Sulfat aus dem Oxoalkohol der Pentadecenfraktion aus KWSy-Produkt.

6.) Der Einfluß von Salzen z.B. Glaubersalz auf das Verhalten der einzelnen Substanzen in der Wollwäsche wurde nicht geprüft.

7.) Die Feststellung des beträchtlich schlechteren kapillarchemischen Verhaltens von Sulfonaten mit endständiger lyophiler Gruppe im Gegensatz zu den guten Eigenschaften der bei der Sulfochlorierung erhältlichen Produkte (wahrscheinlich überwiegend innenständige Sulfogruppe) wird für die Erklärung des guten Verhaltens der Mepasinsulfonate von Bedeutung sein.

Ettmayer Eckhardt Zbiral

00002073

Anal. Metr.
30/4.02

Vertraulich

649

Steudemann

Zur Volumetrie nicht-idealer Gase.
Das Molvolumen des Butadiens.

Bag Target
3043 - 0/4.02

Zurück an Referate-Kartei

GOC02074

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschluß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebseigene Berichte handelt.
   Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

3287 - 3M - 386

KODAK SAFETY FILM

00002075

Ammoniakwerk Merseburg GmbH.
Analyt.Labor.Me 24a

Leuna-Werke, März 1939.

Zur Volumetrie nicht-idealer Gase.

Das Molvolumen des Butadiens.

Von Steudemann.

Nr. 1 Direktion
2-4 HBS
5 ABS
6 Verfasser
7-10 Reserve.

Ammoniakwerk Merseburg, GmbH.
Analyt.Labor.Me 24a

Leuna-Werke, März 1939.

Zur Volumetrie nicht-idealer Gase.

Das Molvolumen des Butadiens.

Die rechnerische Auswertung gasvolumetrischer Messungen setzt im allgemeinen den idealen Gaszustand voraus:

1 Mol erfüllt 22,41 Liter.

Verhält sich ein Gas anders, so führt dies, wenn die Abweichung ein gewisses Maß überschreitet, zu Bewertungsfehlern, die namentlich in der Gasanalyse stören und die Ergebnisse einwandfreier Messungen infrage stellen können.

Da nun solch abweichendes Verhalten auf der Wirkung van-der-Waalsscher oder anderer zwischenmolekularer Kräfte beruht - auf Kraftwirkungen jedenfalls, die d r u c k a b h ä n g i g sein müssen - , so müssen auch die Abweichungen selbst vom Druck abhängen. Für die Gasanalyse, die es zumeist mit Gemischen zu tun hat und die ihre Raumgrößen in der Gasbürette nach Druckausgleich durch die „Niveauflasche", also bei gewöhnlichem Druck, zu messen pflegt, bedeutet dies

1. daß bei n i e d r i g e n (Teil-) Drucken, d.h.hier niedrigen G e h a l t e n , die Abweichungen samt ihrem störenden Einfluß v e r s c h w i n d e n ;

2. kann man die Druckabhängigkeit als Kennzeichen benutzen, um den Zustand eines realen Gases auf sehr einfache Weise zu prüfen und merkliche Abweichungen vom idealen Verhalten sicher zu erkennen und zu bestimmen.

Einige Ablesungen an der Bürette genügen, um die Molraumwerte für den gasanalytischen Zweck festzustellen.

Das folgende Beispiel des Butadiens zeigt dies im Einzelnen.

Der von einem Mol Butadien bei 0° C unter 760 mm Druck erfüllte Raum, bei Zimmertemperatur und gewöhnlichem Druck gemessen und auf die Normalbedingungen reduziert, weicht vom Sollwert 22,41 Liter, dem „Molvolumen der Gase", merklich ab. Zwei gut übereinstimmende Wägungsversuche, reines Gas im Kolben, hatten ergeben, dass

0,5544 g bei 21,0° und 764,7 mm 240,0 ccm, reduziert = 224,0 ccm,
0,5570 g bei 20,5° und 759,0 mm 241,5 ccm, reduziert = 224,2 ccm.

einnehmen. Ein Mol = 54,05 g erfüllt danach bei 0° und 760 mm im Mittel 21,80 Liter. Die Abweichung macht 2,72 % vom Sollwert aus.

Um nun auf Druckabhängigkeit zu prüfen, führt man folgenden einfachen Versuch aus: Eine beliebige Menge des Gases ist in einer Bunte-Bürette über Quecksilber abgesperrt. Die Niveau-Flasche wird stufenweise in verschiedene beliebige Höhen gebracht (gesenkt), der jeweilige Quecksilber-Überstand - nach Temperaturausgleich - in mm gemessen und das zugehörige Gasvolumen abgelesen. Barometerstand und Temperatur werden ebenfalls vermerkt.

In der Tabelle (s.S.4) sind drei solcher Versuche aufgeführt. Spalte 1 enthält die Druckstufen (Barometerstand minus gemessene mm); Spalte 1a die ihnen (als Teildrucken) entsprechenden Gehalte in Vol.-%; Spalte 2 die gemessenen Volumina, in denen die Abweichung enthalten, aber noch überlagert ist durch die viel grösseren normalen Expansionsbeträge nach dem Gasgesetz. Das sind aber gerade die Beträge, die durch die übliche „Gasreduktion" a u s g e s c h a l t e t werden; denn diese führt ja eine gegebene Gasmenge, - sofern sie sich eben „ideal" verhält -, von allen Drucken p her auf den gleichen Volumwert. Nicht ausgeschaltet werden Abweichungen vom Gasgesetz; sie müssen vielmehr nach Ausführung der Reduktion rein zum Ausdruck kommen, und zwar, wenn man von verschiedenen Drucken her reduziert, als Funktion des Druckes. Erhält man also nach der Reduktion

-3-

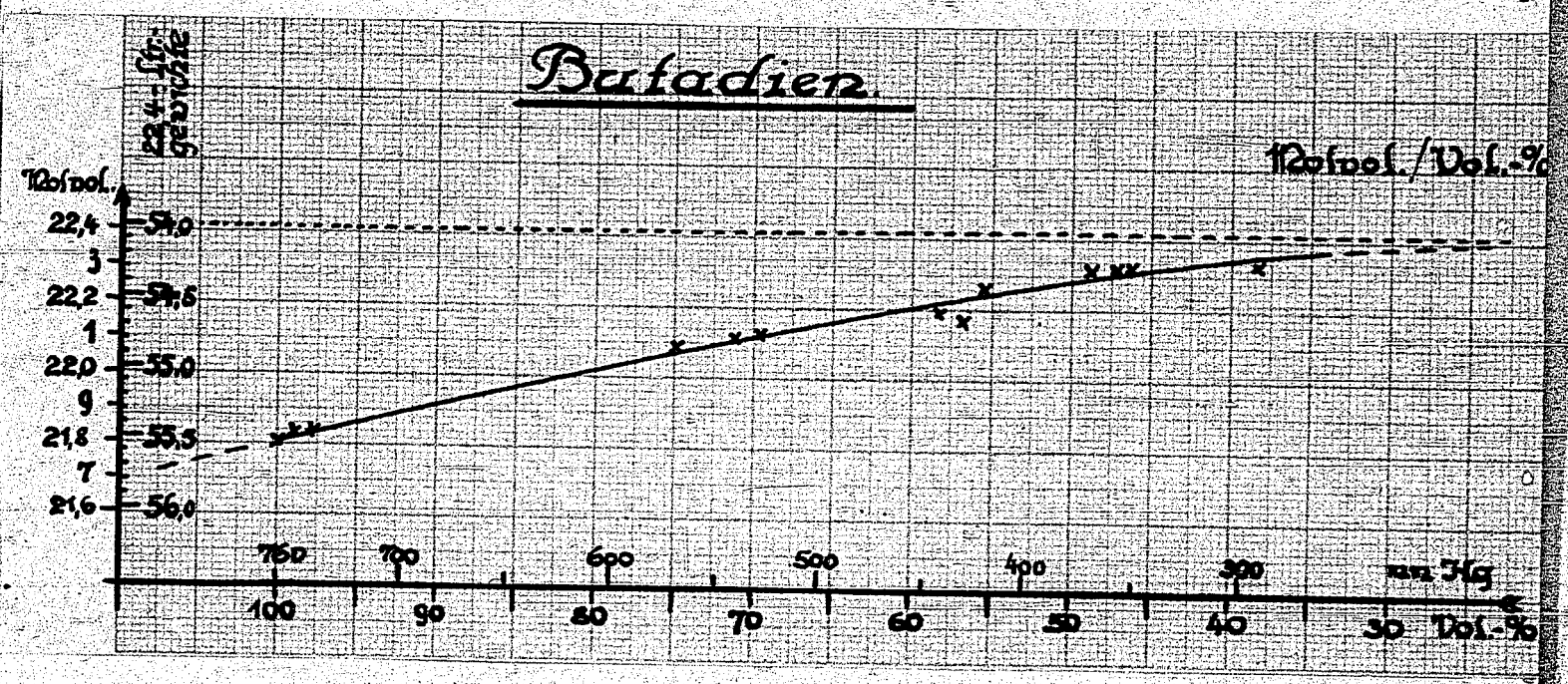
noch veränderliche Werte - in unserem Fall ansteigende - statt eines konstanten Volumwertes, so ist dies das Kennzeichen für nicht-ideales Gas.

Kurz ausgedrückt:

Für ideales Gas gilt: $V_{\text{reduziert von } p} = \text{konst.}$

für nicht-ideales Gas: $V_{\text{reduziert von } p} = f(p)$.

Spalte 3 zeigt die reduzierten Volumwerte. Der Anstieg in ihnen ist deutlich. Sie nähern sich mit abnehmendem Druck einem konstanten Grenzwert. Spalte 4 endlich bringt die im Anschluß an den Wägeversuch auf 1 Mol = 21,80 Ltr./760 mm Hg umgerechneten Werte: die Molvolumina. Man kann sie auch o h n e W ä g u n g gewinnen, indem man den Grenzwert von $V_{\text{reduz.}}$ gleich 22,41 setzt.- In Spalte 5 sind noch die 22,4-Liter-Gewichte beigefügt.-



Das Kurvenbild zeigt die Molvolumina als Funktion der Gehaltsprozente. Es läßt den allgemeinen Verlauf der Abhängigkeit und die allmähliche Annäherung an die 22,4-Linie gut erkennen. Unterhalb 30 Vol.-% kommt die Abweichung praktisch zum Verschwinden. Die gültigen Molvolumina für alle höheren Gehalte sind unmittelbar zu entnehmen.

Tabelle

0	1	1a	2	3	4	5
Temp. °C	Druck mm Hg	Gehalt Vol.-%	gemessene Voll. ccm	reduzierte Voll. ccm	Molvol. l	22,4-Ltr.-Gewichte g
			Erster Versuch			
—	760,0	—	—	38,20+)	21,80	55,57
22	750,6	98,76	41,8	38,23	21,82	55,53
"	530,6	69,82	60,0	38,75	22,11	54,79
"	420,6	55,35	76,2	39,00	22,25	54,44
"	358,6	47,18	89,5	39,10	22,31	54,30
			Zweiter Versuch			
—	760,0	—	—	40,13+)	21,80	55,57
22	745	98,04	44,3	40,16	21,82	55,53
"	541	71,19	61,5	40,52	22,01	55,04
"	432	56,85	77,6	40,80	22,16	54,66
"	371	48,82	90,9	41,06	22,31	54,30
"	291	38,29	116,0	41,10	22,33	54,25
			Dritter Versuch			
—	760,0	—	—	51,08+)	21,80	55,57
23,5	744,3	97,90	56,7	51,13	21,82	55,53
"	569,3	74,90	75,0	51,73	22,08	54,88
23	442,8	58,26	96,7	51,96	22,18	54,63
"	352,8	46,42	122,1	52,28	22,31	54,30

+) Die Werte für genau 760 mm sind extrapoliert. Sie geben für die bei jedem Versuch angewandte Gasmenge denjenigen auf 0° reduzierten Wert in cc an, den eine Volummessung, ausgeführt bei genau 760 mm Barometerstand und Zimmertemperatur, liefern würde. Die Gasreduktion erstreckt sich in diesem Sonderfall nur noch auf den - hier nicht behandelten - Temperatureinfluß.

Zusammenfassung.

Durch einige Druck- und Volumenablesungen kann man Gase sehr leicht daraufhin prüfen, ob sie vom „idealen" Verhalten merklich abweichen. Die Abweichung gibt sich dadurch kund, daß die gas-reduzierten Volumwerte druckabhängig bleiben; man kann sie so messend verfolgen und die in der Gasvolumetrie oft benötigten Molvolumen-Werte zwischen 0 und etwa 760 mm Meß-druck, auch ohne Wägung, bestimmen. Am Beispiel des Butadiens wird dies beschrieben, die Zusammenhänge und Beziehungen zur Gasanalyse erläutert und sein Molvolumen als Funktion des Druckes und Gehaltes mitgeteilt.

Unterhalb 30 Vol.-% kann die Abweichung vernachlässigt werden. Bei reinem Gas beträgt sie 2,7 %.

W. Feindt

KODAK SAFETY FILM

00002081

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

Vertraulich!

ANAL. MSTR
30/4.02

Bericht Nr.: 857 / II

Datum: 15.2.43

Betrieb: Analytisches Labor Me 24a

Überschrift: Vergleich verschiedener Methoden zur Olefinbestimmung.

Verfasser: Eckhardt

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3589 – 500 – 369 DinA4

00002082

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Analytisches Laboratorium
Me 24a

Leuna, am 15. Febr. 1943

Vergleich verschiedener Methoden zur Olefinbestimmung.

Zusammenfassung:

In Fortsetzung der vorjährigen Arbeit der Anako zum Vergleich der verschiedenen Methoden zur Olefinbestimmung wurden die wichtigsten Methoden an weiteren definierten Proben ausgeprüft.

Zur Anwendung kamen die Methoden von Kaufmann, Winkler, Hanus und McIlhiney. An Olefinen wurden Proben bevorzugt, die in Leuna durch präparative Arbeiten Interesse gefunden hatten. Darunter befanden sich verschiedene Diene. - Die Methode von Kaufmann erfordert für normale und substitutionsempfindliche Proben milde Reaktionsbedingungen (geringe Bromierungsdauer, kleiner Bromüberschuss). Bei Dienen mit konjugierten Doppelbindungen und anderen sterisch gehinderten Olefinen sind jedoch Bromierungszeiten von 1-2 Stunden notwendig, um die Doppelbindungen abzusättigen. - Die Anzeige des Titrationsendpunktes durch potentiometrische Titration wird für gefärbte Proben empfohlen.

Die Methode von Winkler (Bromid-Bromat) führt bei 2 Stunden Bromierungsdauer bei substitutionsempfindlichen Proben zu Überwerten, während Diene richtig erfasst werden. - Für normale und substitutionsempfindliche Proben genügt eine Bromierungsdauer von 15 - 20 Minuten. - Die Methode von Hanus versagt bei den meisten der angewandten Olefine.

Die Ergebnisse der Jodzahl nach McIlhiney lassen keine eindeutige Stellungnahme zu. Es scheint bei einigen Substanzen bei langer Bromierungsdauer auch addiertes Br wieder als HBr abgespalten zu werden und so der Anteil des substituierten Broms zu hoch gefunden zu werden.

Bei Olefinen unbekannter Herkunft müssen stets verschiedene Methoden zur Bestimmung der Doppelbindungen herangezogen und die Reaktionsbedingungen evtl. variiert werden. Am sichersten erscheint die Anwendung der Methoden von Kaufmann und Winkler.

Verteiler:
1 Dir.Dr.Herold
2 Dr.Asinger
3 Dr.Striegler/Dr.Andreas
4 Gruppe Dr.Wenzel
5 Gruppe Dr.Kaufmann
6 Dr.Wurzschmitt - I.G.-Lu
7 Dr.Classen - I.G.-Op
8 Dr.Blumrich - I.G.-Hö
9-11 H.B.S.
12 A.B.S.
13 Verfasser
14 Akten (Olefine)
15/16 Reserve.

Vergleich verschiedener Methoden zur Olefinbestimmung.

A) Einleitung :

Im Winter 1941/42 war im Rahmen der Anako ein umfangreicher Analysenaustausch zur Nachprüfung verschiedener Olefinbestimmungsmethoden an definierten Substanzen durchgeführt worden. (Vgl. hierzu die Referate von Lu, v. 11.2.42, Op, v. 16.2.42, Hö, v. 14.2.42 und Me, v. 7.2. und 14.3.42). Da die Ergebnisse durch mangelnde Reinheit einiger Proben nicht ganz eindeutig waren, sollte im Sommer 42 die Arbeit weitergeführt werden. Oppau war aber nicht in der Lage, die dazu benötigten reinen und einheitlichen Olefine rechtzeitig zu liefern, sodass die geplanteeFortsetzung der Arbeiten aufgeschoben werden musste.

Wir haben daher die Weiterbearbeitung des Themas selbständig vorgenommen. Die Arbeiten des vorigen Jahres ergaben, dass eine für alle Fälle anwendbare Methode zur Bestimmung der Doppelbindungen bisher nicht vorhanden und man bei Olefinen unbekannter Herkunft auf eine gleichzeitige Anwendung mehrerer Methoden angewiesen ist.

Am einfachsten erwiesen sich die Verhältnisse bei den geradkettigen Olefinen, wofür sich sämtliche Abwandlungen der Methode von Kaufmann, die Methoden nach Hanus, McIlhiney, Winkler (DAB.6), die Jodrhodanzahlbestimmung sowie die Bestimmung der Hydrierzahl als brauchbar erwiesen. Ein Einfluss der Reaktionszeit, des Überschusses an Halogenierungsmittel sowie sonstiger ausserer Arbeitsbedingungen auf die Jodzahl war kaum zu bemerken.

Sehr empfindlich erwiesen sich indessen die verzweigten Olefine, die besonders bei längerer Einwirkung von Halogen mehr oder minder stark zur Substitution neigen und dadurch zu hohe Jodzahlen ergeben.

Die Aromaten verbrauchen bei Einhaltung kurzer Reaktionszeiten i.a. kein Halogen, so dass also die Bestimmung aliphatischer Doppelbindungen neben Aromaten prinzipiell möglich ist. Bei der Hydrierzahl werden die aromat. Doppelbindungen miterfasst.

Es erschien uns am vordringlichsten, den Kreis der zu untersuchenden Stoffe auf schwerreagierende Olefine und auf Diene auszudehnen und hier besonders Substanzen zu berücksichtigen, für die

durch präparative Arbeiten in Leuna Interesse vorhanden war. Im weiteren sollten die systematischen Untersuchungen auf technische Gemische ausgedehnt werden. Infolge mannigfacher Störungen war die Durchführung des gesamten Programms nicht möglich, und es dürfte in naher Zukunft auch kaum zu erwarten sein, diese Versuche zu beenden, sodass eine Zusammenstellung der bisherigen Ergebnisse angebracht erscheint.

Die Anzahl der berücksichtigten Methoden wurde beschränkt auf die JZ. nach Kaufmann, Hanus, Winkler, McIlhiney und die JRhZ. Es wurden insbesondere der Einlfuss von Zeit und Halogenüberschuss auf die JZ. studiert.

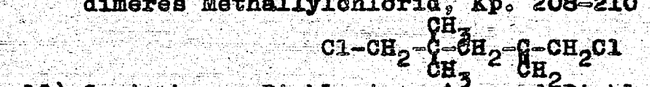
An Substanzen kamen zur Untersuchung:

a) Geradkettige und alicyklische Olefine:

1) n-Hepten Kp. 96°
2) Dodecylen (-1) Kp. 96°/15 mm
3) Dodecylen (Gemisch)
4) Ceten Kp. 155°/15 mm
5) Cyclohexen Kp. 82°

b) Verzweigte Olefine.

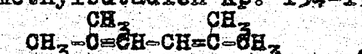
6) 3-Methylhexen, Kp. 83°
7) 3-Methylhepten Kp. 113°
8) M_4-Olefin (Mischpolymerisat aus Isohexylen und Isoheptylen) Kp. 92-100°/15 mm.
9) Dichlorisooctan (1,5-Dichlor-2,2-dimethyl-4-methylenpentan) = dimeres Methallylchlorid, Kp. 208-210°



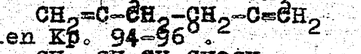
10) Gemisch von Dichlorisooctan und Dichlorisooctan.
11) Diaminoisooctan.

c) Diene.

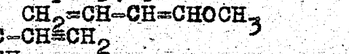
12) 1,1,4,4-Tetramethylbutadien Kp. 134-135°



13) 2,5-Dimethyl-hexadien 1,5 Kp. 114-115°



14) Methoxybutadien Kp. 94-96°



15) Isopren,

d) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

16) Benzol
17) Styrol
18) Tetralin.

Sämtliche Proben wurden vor Aufnahme der Untersuchungen fraktioniert destilliert und auf Peroxyde geprüft. Für Überlassung von Proben danken wir den Herren Dr. Andreas, Dr. Klopfer, Dr. Nowotny und Dr. Striegler.

B) Bearbeitung verschiedener Methoden.

1) Jodzahl nach Kaufmann.

Die Jodzahl nach Kaufmann hat sich in der Fettchemie als besonders zuverlässige und einfache Methode erwiesen[1] und wird auch für Kohlenwasserstoffe empfohlen[2]. Charakteristisch für die Methode ist die Verwendung einer mit NaBr gesättigten methanolischen Bromlösung, die relativ titerbeständig ist und eine geringe Neigung zur Substitution aufweist, da das Brom als lockere Additionsverbindung $NaBr_3$ vorliegt und so in seiner Reaktionsfähigkeit gehemmt ist.

Im Laufe der Zeit wurde die ursprüngliche Form der Kaufmannschen Methode mehrfach abgewandelt. So wurde aus kriegsbedingten Gründen in Ludwigshafen und Leuna die Rücktitration des Bromüberschusses mit arseniger Säure anstelle von Jod-Thiosulfat durchgeführt (in den Referaten des Analysenaustauschs als Jodzahl nach Kaufmann: Variante Lu und Me, gekennzeichnet). In Höchst[3] war schon vorher das von Kaufmann als Lösungsmittel vorgeschlagene Chloroform durch Methanol ersetzt worden, und ausserdem wurde die Bromierungsdauer auf 10 Min. herabgesetzt. Diese Änderungen sollen nach Ansicht von Höchst eine Substitutionsmöglichkeit des Broms ausschalten. Man spricht deshalb auch nicht mehr von einer Jodzahlmethode von Kaufmann, sondern nur noch von der "Höchster Methode". Die Begrenzung der Bromierungsdauer auf 10 Min. ist für substitutionsempfindliche Stoffe sehr wesentlich und wertvoll, doch wurde diese kurze Bromierungsdauer -ebenso wie die Rücktitration mit arseniger Säure- bereits von Kaufmann selbst vorgeschlagen[4] u. [5]. - Es erscheint also angebracht, nicht von der "Methode Höchst, sondern nur von der "Bromzahl nach Kaufmann -Variante Höchst"- zu reden.

An Versuchen wurden folgende Reihen ausgeführt:

a) Einfluss des Lösungsmittels.

Bei einer Bromierungsdauer von 10 Min. ist bei einem substitutionsempfindlichen Stoff, wie Methyl-hexen, kein Unterschied in der Jodzahl bei Anwendung von Methanol, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform als Lösungsmittel festzustellen. Bei längerer Bromierungsdauer liefert Chloroform etwas, Eisessig deutlich zu hohe Werte im Vergleich zu Methanol und Tetrachlorkohlenstoff. Der Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff ist notwendig bei langkettigen Proben, die in Methanol allein nicht löslich sind.

b) Einfluss der Bromierungsdauer auf die Jodzahl nach Kaufmann.

Probe	Bromierungs-dauer	Jodzahl gef.	% d. Theorie
1) n-Hepten JZ. = 259	10'	256	98
		256	
		249,5	
	120'	255	98,6
		256	
2) Zyklohexen JZ. = 310	10'	309	99,7
	30'	308	99,3
	120'	309,3	99,8
3) Methyl-hexen JZ. = 259	10'	256	99,3
		258	
	45'	278	107
	60'	292	113
	120'	304	117
4) Methylhepten JZ. = 226	10'	226	100
	30'	231	102
	60'	233	103
	120'	233	107
5) Dichlorisoocten JZ. = 140	10'	138	98,5
	30'	139	99,5
	60'	141-143	101,3
	120'	144	102,7
6) Diamino-isoocten JZ. = 0 ohne Zusatz v.HCl	10'	Nimmt laufend Brom auf.	
	60'		
" mit Zusatz v.HCl	10'	2,7	-
	60'	3,0	-
7) Tetra-methyl-butadien JZ. = 462	10'	270	58,5
	15'	298	64,5
	30'	371	80,4
	60'	459-460	99,7
	120'	462-463	100,3
	240'	523	113
8) Dimethyl-hexadien JZ. = 462	10'	459-461,5	99,6
	30'	460-461	99,5
	120'	462	100
9) Methoxybutadien JZ. = 605	10'	383	62,3
	60'	483	80
	120'	569	94
10) Isopren JZ. = 747	30'	467 62,5	62,5
	60'	545 73,0	73,0
	120'	608 81,5	81,5
	240'	645 86,5	86,5
11) M_4-Olefin	10'	176	117
	30'	185	123
	60'	196	130
	120'	205	137
12) Styrol JZ. = 240	10'	235	98
	120'	243	101

Die rot unterstrichenen Werte entspr. innerhalb ± 2 % der Theorie. Die Versuchsreihe zeigt folgende Tatsache auf:

1) Bei den normalen Olefinen reichen -wie schon früher festgestellt- 10 Min. Bromierungsdauer vollkommen aus, um die Doppelbindungen abzusättigen. Das gleiche gilt für Diene mit nicht konjugierten Doppelbindungen, wie z.B. Dimethyl-hexadien. Eine Substitution ist im allgemeinen bei dieser kurzen Bromierungsdauer noch nicht zu befürchten. - Diene mit konjugierten Doppelbindungen lagern das Halogen aber sehr viel langsamer an und benötigen 1 - 2 Stunden zur Absättigung der Doppelbindungen. Von Interesse ist z.B. das verschiedenartige Verhalten der Isomeren Dimethyl-hexadien und Tetramethyl-butadien. Während das erstere mit isolierten Doppelbindungen bereits binnen 10 Min. konstante Jodzahlen (100 % d.Th.) liefert, werden die konjugierten Doppelbindungen des letzteren nur langsam innerhalb 1-2 Stunden abgesättigt. Liegt die Doppelbindung in einem Molekül wie Dichlorocten, so kann sich durch sterische Hinderung die Anlagerung des Br_2 ebenfalls verzögern (30-60 Min.) - Methoxy-butadien und Isopren lagern auch in zwei Stunden die von der Theorie geforderte Menge Brom nicht quantitativ an und für diese Stoffe erscheint die Methode von Kaufmann weniger gut geeignet als die im folgenden erwähnte Methode von Winkler.

2) Nicht alle verzweigten Olefine zeigen, wie Methyl-Hexen und Diisobutylen, in stärkerem Masse Substitution von Brom. Methyl-hepten weist nur eine geringe, Dimethylhexadien gar keine Substitution bei längerer Einwirkung von Halogen auf. Wie Koch und Hilberath[6] mitteilen, neigen nur die Olefine, deren Doppelbindung nahe einer Methylverzweigung steht, besonders zur Substitution.

3) Gesättigte Amine verbrauchen Brom, wenn die Aminogruppe frei vorliegt, dagegen werden ihre salzsauren Salze nicht bromiert.

c) Erkennung des Titrationsendpunktes.

Wie wir in unserem vorjährigen Referat beschrieben, kann die übliche Indikation des Titrationsendpunktes mit Indigokarmin oder Methylorange bei substitutionsempfindlichen Olefinen grossen Schwierigkeiten begegnen. Versetzt man z.B. Diisobutylen mit Kaufmann'scher Bromlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung und lässt einen geringen Überschuss davon 5 - 10 Minuten auf die Probe einwirken, so ist es leicht möglich, durch Zurücktitrieren mit As_2O_3 bis zur Entfärbung den Bromverbrauch genau festzustellen. Gibt man indessen genau soviel As_2O_3-Lösung, wie vorher Brom sowie Indigokarmin oder Methylorange als Indikator zu, und titriert dann erneut mit Bromlösung,

so tritt bei Erreichung des Endpunkts bei vorsichtigem und langsamen Arbeiten nicht die sonst gewohnte Entfärbung des Indikators ein. Es bilden sich vielmehr schmutzigblaue bezw. orange Farbtöne, die sich noch nach Zugabe mehrerer ccm Bromlösung halten. Offensichtlich verläuft die Substitution von Brom durch den Kohlenwasserstoff schneller als die Zerstörung des Indikatorfarbstoffes durch Brom. Diese Erscheinung wurde bei allen Kohlenwasserstoffen beobachtet, die leicht zur Substitution von Brom neigen.

Es ist daher bei farblosen Substanzen nach Möglichkeit die Anwendung eines Indikators ganz zu vermeiden. Gute Erfahrungen konnten wir auch mit einer später veröffentlichten Vorschrift von Kaufmann[5] machen, wo der Bromüberschuss mit einer mit Methylrot versetzten As_2O_3-Lösung zurückgenommen wird.

Für gefärbte Substanzen eignet sich sehr gut eine <u>Titration mit potentiometrischer Endpunktsanzeige</u>, womit es möglich ist, den Endpunkt in normalen Fällen auf 0,02 ccm, bei substitutionsempfindlichen Olefinen auf 0,1 ccm zu erfassen. - Es wird zunächst genau soviel As_2O_3 zugesetzt wie vorher Br vorgelegt war und dann mit Kaufmann'scher Bromlösung potentiometrisch titriert, wobei die Bürettenspitze in die zu titrierende Lösung eintaucht.

Bei Verwendung des Ehrhardt'schen Triodometers, einer Kalomelelektrode als Kathode und einer Pt-Elektrode als Anode wurde bei empfindlichster Einstellung (Shunt 0,1) ein Sprung von über 20 m A beobachtet (s.Zeichnung). Die erhaltenen Jodzahlen stimmten mit den auf normale Weise titrierten Proben überein. (Vgl. Gesamtübersicht am Schluss des Berichtes).

Eine alle erwähnten Punkte berücksichtigende Formulierung der Methode von Kaufmann geben wir ebenfalls am Schlusse der Arbeit.

2) <u>Bromierung mit Bromid-Bromat (Jodzahl von Winkler, D.A.P.6).</u>

Da die meisten gebräuchlichen Bromlösungen wenig titerbeständig sind und auch sonst unangenehme Eigenschaften aufweisen, wird an ihrer Stelle häufig die Verwendung von Bromid-Bromat-Gemisch vorgezogen, aus dem mittels Zusatz von Säure eine äquivalente Menge Brom freigemacht wird. - Nachgeprüft wurde bei dem vorjährigen Analysenaustausch die Methode von Winkler, wonach eine salzsaure Bromid-Bromat-Lösung 2 Stunden auf eine Tetrachlorkohlenstofflösung der Substanz (100 % Br-Überschuss) einwirken gelassen wird. - Er-

wartungsgemäss fielen die Werte bei leichtsubstituierende
und auch bei Aromaten zu hoch aus. - Eine im Versuchslab
angewandte Variante bromiert nur 5 Minuten in Normalbenz
bevorzugen die in Amerika üblichen Methoden von Cartese[7]
cis eine sehr kurze Bromierungsdauer. Bei der Nachprüfun
thoden haben wir aber meistens eine nicht ganz quantitat
gung der Doppelbindungen feststellen müssen. - Als optim
gungen fanden wir bei Anwendung eines Bromüberschusses v
Reaktionszeit von 15 - 20 Min. Eine Ausnahme bilden wied
konjugierten Doppelbindungen, die eine längere Bromierun
nötigen (1 - 2 Stunden).

Anschliessend geben wir eine Übersicht über die Erg
der abgewandelten BrZ-Methode von Winkler (vgl. folgende

Als Lösungsmittel bewährt sich im allgemeinen Tetra
stoff. Bei Isopren erschien Normalbenzin etwas besser ge
Abtrennung des Lösungsmittels von der wässrigen Bromid-B
sung vor dem Zurücktitrieren ist im allgemeinen nicht nö
lediglich darauf zu achten, dass beim Zurücktitrieren de
Systems kräftig geschüttelt wird, damit alles Brom der w
und auch der Lösungsmittelschicht von der arsenigen Säur
wird.

wartungsgemäss fielen die Werte bei leichtsubstituierenden Olefinen und auch bei Aromaten zu hoch aus. - Eine im Versuchslabor. Leuna angewandte Variante bromiert nur 5 Minuten in Normalbenzin. Desgl. bevorzugen die in Amerika üblichen Methoden von Cartese[7] und Francis eine sehr kurze Bromierungsdauer. Bei der Nachprüfung dieser Methoden haben wir aber meistens eine nicht ganz quantitative Absättigung der Doppelbindungen feststellen müssen. - Als optimale Bedingungen fanden wir bei Anwendung eines Bromüberschusses von 50 % eine Reaktionszeit von 15 - 20 Min. Eine Ausnahme bilden wieder Diene mit konjugierten Doppelbindungen, die eine längere Bromierungsdauer benötigen (1 - 2 Stunden).

Anschliessend geben wir eine Übersicht über die Ergebnisse mit der abgewandelten BrZ-Methode von Winkler (vgl. folgende Tabelle).

Als Lösungsmittel bewährt sich im allgemeinen Tetrachlorkohlenstoff. Bei Isopren erschien Normalbenzin etwas besser geeignet. Eine Abtrennung des Lösungsmittels von der wässerigen Bromid-Bromatlösung vor dem Zurücktitrieren ist im allgemeinen nicht nötig. Es ist lediglich darauf zu achten, dass beim Zurücktitrieren des 2phasigen Systems kräftig geschüttelt wird, damit alles Brom der wässerigen und auch der Lösungsmittelschicht von der arsenigen Säure erfasst wird.

00002090

Probe	Bromierungs-dauer :	Bromüber-schuss:	Jodzahl gef.:	% der Theorie
1) n-Hepten JZ. = 259	15'	50 %	250	96,5
	30'		251	97,0
	60'		251,5	97,3
	120'		254	98,2
2) Dodecylen (1) JZ. = 151	15'	50 %	148	98,2
	60'		149	98,7
	120'		147	97,8
3) Cyclohexen JZ. = 310	15'	50 %	308	99,2
4) Methyl-hexen JZ. = 259	20'	50 %	256	98,8 n-HCl
	60'		(275	kons.HCl)
	60'	"	261	100,7
	120'		292	112,5
5) Diisobutylen JZ. = 226	20'	50 %	226	100,0
6) Dichlorisoocten JZ. = 140	15'	50 %	137,5	98,3
	30'		141	100,7
	60'		141	100,7
	120'		141	100,7
7) Dichlorisooctan	15'	50 %	0,6	-
	120'		0,7	-
8) Diaminoisooctan	15'	50 %	2,9	-
	120'		2,8	-
9) Tetramethylbutadien JZ. = 462	10'	50 %	405	88
	30'		425	92
	60'		450	97,5
	120'		469	101,5
	240'		550	119
10) Dimethylhexadien JZ. = 462	15'	50 %	462	100
	60'		462,6	100,2
11) Methoxybutadien JZ. = 605	30'	50 %	480	79,5
	60'		595	98,5
	120'		614	101,2
	240'		653	118
12) Isopren JZ. = 747	30'	50 %	660+)	88,5
	60'		675	90,5
	120'		674	90,3
	240'		689	92,2
13) Benzol	10'	-	0,29	-
	120'		2,0	-
14) Styrol JZ. = 240	15'	50 %	235,5	98,2
	30'		235,5	
	60'		235,5	
15) Tetralin JZ. = 0	15'	50 %	4	-

+) Lösungsmittel Normal-Benzin.

Bei Methoxy-butadien und Isopren erscheint die Wi
Methode zur Bromzahlbestimmung besser geeignet zu sein
Kaufmann'sche Methode; diese wiederum gibt für Tetrame
konstantere Werte. Im allgemeinen kann man die Winkler
in der abgewandelten Form als weitgehend anwendbar emp
geben den Wortlaut der Arbeitsvorschrift am Schlusse d

3) Jodzahl nach Hanus.

Die Jodzahl nach Hanus wird in der Literatur vers
urteilt; für Kohlenwasserstoffe wurde gefunden, dass d
der Zeit und dem JBr-Überschuss abhängig sind, und daß
von Br eintreten kann.

Im vorjährigen Analysenaustausch schnitt die Meth
gut ab; es wurden bei 100 % JBr-Überschuss allgemein r
zahlen erhalten. Lediglich beim Diisobutylen reichten
Überschuss nicht aus, da hiervon nur etwa 90 % der Dop
gesättigt wurde.

Bei unserer Nacharbeitung wurden für einfache Sub
wieder ohne weiteres richtige Werte erhalten (z.B. Hep
Ceten). Dagegen gaben die verzweigten Olefine und Dien
Werte und benötigten einen höheren Br-Überschuss.

Probe	JBr-Überschuss	Jodzahl	%
3-Methylhexen	100 %	219	
JZ. = 259	200 %	246	
	400 %	271	
Diisobutylen	100 %	187	
JZ. = 226	200 %	218	
	400 %	300	
Tetramethylbutadien	100 %	290	
JZ. = 462			
Dimethylhexadien	100 %	397	
JZ. = 462	200 %	445	
	400 %	470	
Dichlorocten	100 %	92	
JZ. = 140	200 %	120	
	400 %	148	
M_4-Olefin	100 %	118	
	200 %	180	

Es ergibt sich also, dass beim Eintreten eines ko
teren Molekülbaues (verzweigte Ketten, Vorhandensein m
pelbindungen im Molekül) die Hanusmethode versagt, wäh
Methoden noch brauchbar sein können (z.B. Winkler und

Bei Methoxy-butadien und Isopren erscheint die Winkler'sche Methode zur Bromzahlbestimmung besser geeignet zu sein als die Kaufmann'sche Methode; diese wiederum gibt für Tetramethylbutadien konstantere Werte. Im allgemeinen kann man die Winkler'sche Methode in der abgewandelten Form als weitgehend anwendbar empfehlen. - Wir geben den Wortlaut der Arbeitsvorschrift am Schlusse des Berichtes.

3) Jodzahl nach Hanus.

Die Jodzahl nach Hanus wird in der Literatur verschieden beurteilt; für Kohlenwasserstoffe wurde gefunden, dass die Werte von der Zeit und dem JBr-Überschuss abhängig sind, und daß Substitution von Br eintreten kann.

Im vorjährigen Analysenaustausch schnitt die Methode von Hanus gut ab; es wurden bei 100 % JBr-Überschuss allgemein richtige Jodzahlen erhalten. Lediglich beim Diisobutylen reichten 100 % JBr-Überschuss nicht aus, da hiervon nur etwa 90 % der Doppelbindung abgesättigt wurde.

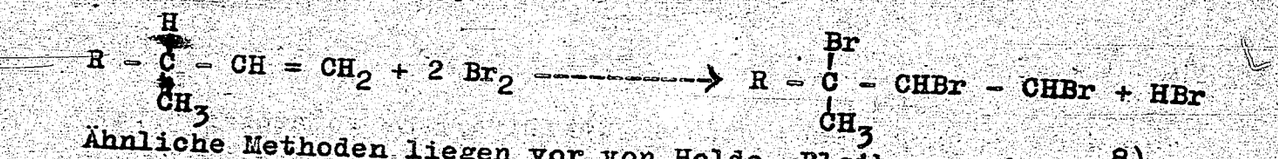
Bei unserer Nachuntersuchung wurden für einfache Substanzen auch wieder ohne weiteres richtige Werte erhalten (z.B. Hepten, Dodecylen, Ceten). Dagegen gaben die verzweigten Olefine und Diene zu niedrige Werte und benötigten einen höheren Br-Überschuss.

Probe	JBr-Überschuss	Jodzahl	% d. Theorie
3-Methylhexen JZ. = 259	100 % 200 % 400 %	219 246 271	84,5 % 95,0 % 104,5 %
Diisobutylen JZ. = 226	100 % 200 % 400 %	187 218 300	83 % 96,5 % 133 %
Tetramethylbutadien JZ. = 462	100 %	290	63 %
Dimethylhexadien JZ. = 462	100 % 200 % 400 %	397 445 470	86 % 96,5 % 101,7 %
Dichlorocten JZ. = 140	100 % 200 % 400 %	92 120 148	66 % 86 % 105,5 %
M_4-Olefin	100 % 200 %	118 180	

Es ergibt sich also, dass beim Eintreten eines komplizierteren Molekülbaues (verzweigte Ketten, Vorhandensein mehrerer Doppelbindungen im Molekül) die Hanusmethode versagt, während andere Methoden noch brauchbar sein können (z.B. Winkler und Kaufmann).

4) Jodzahl nach McIlhiney.

Die Methode von McIlhiney versucht, neben dem addierten Brom auch das substituierte Brom zu erfassen und zwar durch eine jodometrische Bestimmung der durch die Substitution von Br entstehenden Bromwasserstoffsäure.



Ähnliche Methoden liegen vor von Holde, Bleiberg und Aziz[8], die eine argentometrische Arbeitsweise bevorzugen und von Meigen und Winogradow[9].

Da das Auftreten von HBr nicht nur durch Substitution von H durch Br, sondern auch sekundär durch Abspalten von HBr aus Brom, das an die Doppelbindungen angelagert wurde, bedingt sein kann, wird die Methode von McIlhiney in der Literatur oft angegriffen.[10]

Im vorigen Jahr waren die Versuchsergebnisse nach McIlhiney widerspruchsvoll (starke Abweichungen zwischen Lu und Me). Die Nacharbeitung ergab in den bei den obenangeführten Olefinen vielfach streuende Werte, die eine eindeutige Stellungnahme nicht zulassen. Bei Hepten und Diisobutylen wurden nach 2 Stunden Bromierungsdauer richtige Werte, bei 18 stündiger Bromierungsdauer zu niedrige Werte erhalten. Dieses spricht wieder für eine sekundäre Abspaltung von Bromwasserstoffsäure. - Es erscheint bedauerlich, dass die Zuverlässigkeit der McIlhiney-Methode so gering ist, denn gerade die oben angeführten Versuchsergebnisse zeigen, dass man auch bei den Standardmethoden von Kaufmann und Winkler die Einwirkungsdauer des Halogens variabel halten muss, und es wäre somit eine sichere Kontrolle der Substitution von grösstem Interesse.

Probe	Bromierungsdauer	Add. Br ger. als J.Z.	% der Theorie	Substituiertes Br ger. als JZ.
1) n-Hepten JZ. = 259	2 Std.	263	101,5	
		260	100,2	
	18 Std.	241	93,0	
		242	93,5	
2) Dodecylen(-1) JZ. = 151	2 Std.	129	92	29
	18 Std.	141,2	101	33
3) Ceten JZ. = 113	18 Std.	117	103,5	
4) Methylhexen JZ. = 259	2 Std.	250	96,5	48
		246	95	81
	18 Std.	254	98	152
		255	98,5	73
		260	100,2	36
		261	100,6	44

Probe	Bromierungsdauer	Add. Br ger. als J.Z.	% der Theori
5) Diisobutylen JZ. = 226	2 Std.	226	100
		226	100
	18 Std.	203	90
		204	90,
6) Tetramethylbutadien, JZ. = 462	18 Std.	480	104
		471	102
7) Dimethylhexadien JZ. = 462	2 Std.	458	99,
		459	99,
	18 Std.	438	95
		433	94
8) Dichlorocten JZ. = 140	18 Std.	142	101,
		140	100
		153	109
9) M_4-Olefin	18 Std.	159	
		159	
		152	

5) Jodrhodanzahl.

Die Versuche zur Bestimmung der Jodrhodanzahl zu wenig umfassend, um darüber berichten zu können

6) Schlussbetrachtung.

Gegenüber dem Ergebnis des Vorjahres ist also liegende Arbeit erwiesen, dass die Olefinbestimmung einheitlichen Gesichtspunkten ausgeführt werden ka es auf Grund der Substitutionsempfindlichkeit viele wünscht, möglichst niedrige Reaktionszeiten bei der Halogen an die Doppelbindung innezuhalten. Diese Sc lässt sich aber durchaus nicht auf alle Olefine aus Teil von ihnen sehr viel träger reagiert und lange benötigt. - Die Folgerung des Vorjahres, bei unbeka mehrere Methoden zu kombinieren, erscheint also nac Ergebnissen noch mehr berechtigt zu sein. - Von Int prüfen, ob es durch Katalyse mit $HgSO_4$ oder anderen ist, die Anlagerung von Halogen an reaktionsträge D zu beschleunigen, dass man einheitliche, kurze Reak alle Olefine einhalten kann.

Anlag
Zeich
Liter
BrZ.n
BrZ.n
Tabel

Probe	Bromierungsdauer	Add. Br ger. als J.Z.	% der Theorie	Substituiertes Br ger. als $J.Z._d$
5) Diisobutylen JZ. = 226	2 Std.	226	100	145
		226	100	85
	18 Std.	203	90	208
		204	90,5	214
6) Tetramethylbutadien, JZ = 462	18 Std.	480	104	76
		471	102	216
7) Dimethylhexadien JZ. = 462	2 Std.	458	99,5	15,7
		459	99,6	4,5
	18 Std.	438	95	67
		433	94	94
8) Dichlorocten JZ. = 140	18 Std.	142	101,3	54
		140	100	50
		153	109	37
9) M_4-Olefin	18 Std.	159		
		159		
		152		

5) Jodrhodanzahl.

Die Versuche zur Bestimmung der Jodrhodanzahl bei Dienen waren zu wenig umfassend, um darüber berichten zu können.

6) Schlussbetrachtung.

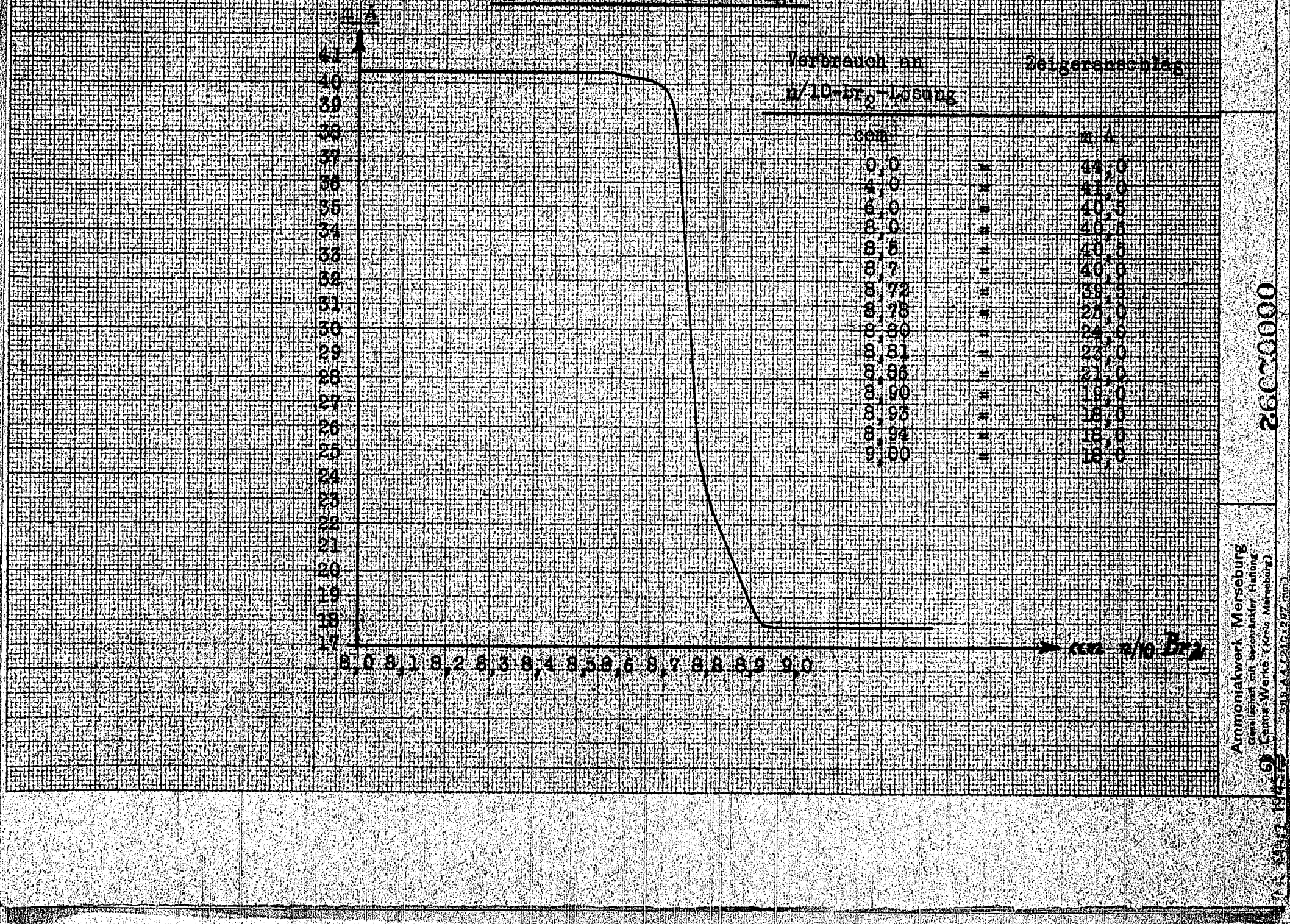
Gegenüber dem Ergebnis des Vorjahres ist also durch die vorliegende Arbeit erwiesen, dass die Olefinbestimmung nicht immer nach einheitlichen Gesichtspunkten ausgeführt werden kann. Damals erschien es auf Grund der Substitutionsempfindlichkeit vieler Olefine erwünscht, möglichst niedrige Reaktionszeiten bei der Anlagerung von Halogen an die Doppelbindung innezuhalten. Diese Schlussfolgerung lässt sich aber durchaus nicht auf alle Olefine ausdehnen, da ein Teil von ihnen sehr viel träger reagiert und lange Bromierungszeiten benötigt. - Die Folgerung des Vorjahres, bei unbekannten Olefinen mehrere Methoden zu kombinieren, erscheint also nach den vorliegenden Ergebnissen noch mehr berechtigt zu sein. - Von Interesse wäre es, zu prüfen, ob es durch Katalyse mit $HgSO_4$ oder anderen Stoffen möglich ist, die Anlagerung von Halogen an reaktionsträge Doppelbindungen so zu beschleunigen, dass man einheitliche, kurze Reaktionszeiten für alle Olefine einhalten kann.

Anlagen:
Zeichnung
Literaturstellen
BrZ.n. Kaufmann
BrZ.n. Winkler
Tabelle.

Literatur-Stellen:

1) Kaufmann u. Kornmann, Z.f.Unters.Lebensm.-Chem. 51,3,1926.
2) Grosse-Oetringhaus, Brennstoffchemie, 1938, 417.
3) I.G.-Ber.Hö., Me Nr. 198 v. 4.11.1940.
4) Kaufmann u. Hartweg, B. 70, 2554 (1937).
5) Kaufmann, Fette u. Seifen, 1940, S. 4.
6) Koch u. Hilberath, Brennstoffchemie, 1940, 185.
7) Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 48, 564.
8) Farben-Ztg., 33, 3141 (1928).
9) Z.f.angew.Ch. 27, 241 (1914).
10) Grosse-Oetringhaus, Brennstoffchemie, 1938, 417.

Potentiometrische Titration von As_2O_3 mit Kaufmann'scher Bromlösung.



Bromzahl nach Kaufmann.

(Fassung Leuna).

1. Grundlage der Methode:

Die Probe wird in Methanol bezw. Methanol-Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von Brom in mit Natriumbromid gesättigtem Methanol versetzt. Bei normalen Proben lässt man einen geringen Bromüberschuss 10 Min. einwirken. Liegen Diëne oder sterisch gehinderte Olefine vor, so beträgt die Reaktionszeit 1 - 2 Stunden und der Bromüberschuss etwa 50 %. Die Rücktitration des Broms erfolgt nach Ablauf der Reaktionszeit mit salzsaurer Arsenigsäurelösung bis zur Entfärbung des Gemisches. Der Arsenigsäurelösung kann auch Methylorange oder Indigokarmin als Indikator zugegeben werden. Bei gefärbten Proben empfiehlt sich eine Titration mit potentiometrischer Endpunktsanzeige.

Benötigte Lösungen:

n/10-Bromlösung. In 100 Teilen Methanol werden 12 bis 15 Teile Natriumbromid, das bei 130° getrocknet wurde, gelöst. Zur Bereitung der Bromlösung dekantiert man einen Liter der Natriumbromidlösung und lässt aus einer kleinen Bürette 2,6 ccm Brom (zur Analyse) zufliessen.

Die n/10-Arsenigsäurelösung enthält 4,948 g As_2O_3 auf einen Liter n/10-HCl gelöst.

Indikator: 0,4%ige wässrige Lösung von Indigokarmin oder 0,1-%ige wässrige Lösung von Methylorange.

Ausführung der Bestimmung:

Je nach Höhe der Jodzahl werden 0,2 bis 1,0 g Olefin in 25 ccm Methanol gelöst. Bei methanolunlöslichen Proben wird ein Gemisch Methanol-Tetrachlorkohlenstoff 1:1 verwandt. Von niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen mit hoher Jodzahl werden zweckmässig 1 - 2 ccm in einem Meßkolben in 250 ccm Methanol bezw. Methanol-Tetrachlorkohlenstoff gelöst und von der Auffüllung ein aliquoter Teil (25 ccm) zur Analyse verwendet. Zu der Lösung des Olefins lässt man aus einer Bürette n/10 Bromlösung nach Kaufmann zufliessen, bis eine bleibende Gelbfärbung der Lösung bestehen bleibt und lässt nach Zugabe von weiteren 3 - 5 ccm Bromlösung 10 Min. im Dunkeln stehen. Bei schwerreagierenden Proben wird ein Bromüberschuss von etwa 50 % ein bis zwei Stunden im Dunkeln einwirken gelassen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit titriert man mit n/10-Arsenigsäurelösung bis zur Entfärbung zurück. Man kann der Arsenigsäurelösung auch eine entsprechende Menge Methylorange oder Indigokarmin zusetzen. In diesem Falle titriert man bis zum Auftreten einer Rot- oder Blaufärbung der Lösung. Bei stark gefärbten Proben wird die Rücktitration potentiometrisch durchgeführt. Man gibt zunächst soviel Arsenigsäurelösung hinzu, wie vorher Bromlösung vorgelegt wurde, und titriert mit Bromlösung aus einer Bürette, deren Spitze in die Lösung eintaucht, bis zum Sprung zurück.

Werden a ccm n/10-Bromlösung vorgelegt und b ccm n/10-Arsenigsäure zurücktitriert, und beträgt die Einwaage c g, so ist die

$$BrZ = \frac{(a-b) \times 0{,}7992}{c}$$

$$JZ = \frac{(a-b) \times 1{,}269}{c}$$

Ein Blindversuch ist gesondert auszuführen. Ausserdem ist die Titerstellung der Bromlösung des öfteren zu kontrollieren.

00002094

Bromzahl nach Winkler.

(abgewandelt).

Grundlage der Methode:

Die Substanz wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und darauf eine mit Salzsäure angesäuerte Bromid-Bromatlösung zugegeben. Der Bromüberschuss soll etwa 50 % betragen und die Einwirkungsdauer 20Min. Der Überschuss an Brom wird mit arseniger Säure zurücktitriert.

Ausführung:

Für eine zu erwartende JZ. von	300	werden	0,05 - 0,1	g	Substanz
	150-300	"	0,1 - 0,2	g	"
	100-150	"	0,2 - 0,3	g	"
	50-100	"	0,3 - 0,6	g	"
	20- 50	"	0,6 - 1	g	"
	unter 20	"	1	g	"

aus einer Wägepipette in einen mit 10 ccm CCl_4 beschickten 300 ccm Erlenmeyerkolben mit Schliff eingewogen. Bei leichtflüchtigen Substanzen bekannter Dichte werden 5 - 10 ccm in einem 250 ccm-Messkolben mit Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt und dieser Auffüllung eine der oben angegebenen Einwaagen entsprechende Menge Lösung entnommen.

Nach Zugabe von 20 ccm etwa 4-n Salzsäure wird aus einer Bürette unter lebhaftem Umschütteln solange n/10-Bromid-Bromatlösung zugegeben, bis eine bleibende Gelbfärbung der Lösung erzielt ist. Nach Zugabe von weiteren 50 % der bisher verbrauchten Bromid-Bromatlösung lässt man unter mehrmaligem Umschütteln 20 Min. +) im Dunkeln stehen und titriert anschliessend mit n/10-As_2O_3-Lösung (salzsauer), bis nach kräftigem Umschütteln die wässrige Schicht sowie die Tetrachlorkohlenstoffschicht farblos sind. Der Überschuss an arseniger Säure wird dann vorsichtig mit n/10-Bromid-Bromat bis zur schwachen Gelbfärbung der wässrigen Schicht zurücktitriert. - Hat die Substanz oder deren Bromierungsprodukt eine Eigenfarbe, so wird nach Ablauf der Bromierungszeit soviel n/10-As_2O_3 zugesetzt, wie vorher n/10-Bromid-Bromat vorgelegt wurde. Nach Zugabe von Indigokarmin oder Methylorange als Indikator wird mit n/10-Bromid-Bromat bis zur Zerstörung der Indikatorfarbe titriert.

Da die Entfärbung der Indikatoren nur langsam erfolgt, ist hier ein vorsichtiges Arbeiten notwendig. - Ein Blindversuch mit Tetrachlorkohlenstoff wird parallel ausgeführt.

Berechnung: Wurden e g eingewogen, a ccm n/10-Bromid-Bromat vorgelegt, b ccm n/10 As_2O_3 und c ccm n/10-Bromid-Bromat zurücktitriert und beträgt der Br-Verbrauch des Blindversuches d ccm, so ist

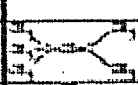
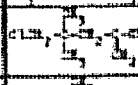
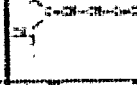
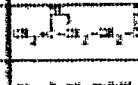
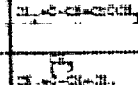
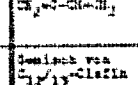
$$\text{die BrZ.} = \frac{0{,}7992\ (a+c-b-d)}{e} \quad \text{bezw.}$$

$$\text{die JZ.} = \frac{1{,}269\ (a+c-b-d)}{e}\ .$$

+) Bei Diënen mit konjugierter Doppelbindung ist eine Bromierungsdauer von 1 - 2 Std. erforderlich.

Tabelle 3.

Allgemeine Übersicht.

Probe	Strukturformel	Kp.	J.Z. nach Kaufmann: Reaktionszeit	J.Z. nach Kaufmann: J.Z. % der Theorie	Bemerkungen	J.Z. nach Winkler: Reaktionszeit	J.Z. nach Winkler: Überschuß %	J.Z. nach Winkler: J.Z. % der Theorie	J.Z. nach Hanus: Reaktionszeit	J.Z. nach Hanus: Überschuß %	J.Z. nach Hanus: J.Z. % der Theorie	J.Z. nach Wallaschek: Reaktionszeit	J.Z. nach Wallaschek: J.Z. % der Theorie	J.Z. nach Wallaschek: Literatur-J.Z.
1) n-Heptan J.Z. = 259	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	96°	10' 120'	98,0 98,6		15' 30' 60' 120'	50	96,5 97,0 97,5 98,2	60' 120'	100 200	96,0 96,0	2 Std. 18 Std.	103,8 97,4	-
			10'	98,0	Potentiom. Rücktitr.									
2) Dodecylen(1) J.Z. = 191	$C_{10}H_{21}-CH=CH_2$	96°/ 15 mm	10' 10'	98,2 97,0	Potentiom. Rücktitr.	15' 60' 120'	50	98,8 98,4 97,8	30' 60' 120'	100	91,5 98,4 100,2	2 Std. 18 Std.	98,0 101,8	
3) Cetен J.Z. = 113	$C_{16}H_{32}$	155°/ 15 mm	10' 10'	97,8 98,2	Potentiom. Rücktitr.	15' 120'	50	97,0 94,5	30' 60' 120'	100	94,0 98,4 99,0	18 Std.	103,9	98
4) Cyclohexen J.Z. = 310		82°	10' 30' 120' 10'	93,7 97,4 97,8 98,7	Potentiom. Rücktitr.	15'	50	97,8						
5) 1-Methylhexen J.Z. = 259	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	83°	10' 45' 60' 120'	95,8 107,0 113,0 117,9		20' 60' 120'	50	98,8 103,4 112,3	30' 60'	100 200 400	84,9 99,0 104,9	2 Std. 18 Std.	96,0 111,1	96-102
			10'	92,8	Potentiom. Rücktitr.									
6) 3-Methylheptен J.Z. = 226	$CH_3-CH_2-CH-CH_2-CH=CH_2$	113°	10' 30' 60' 120'	102,0 103,8 104,8 105,0										
			10'	100,0	Potentiom. Rücktitr.									
7) Diisobutylen J.Z. = 226		101°				20'	50	100,5	60'	100 200 400	83,0 94,5 103,4	2 Std. 18 Std.	100,8 90,8	85-107 110
8) Diallylessigsäure-äthylester J.Z. = 160		205-207°	10' 30' 60' 120'	98,2 104,4 106,4 107,7		15' 30' 60' 120'	50	98,2 104,4 106,4 107,7	60'	100 200 400	68,0 86,9 103,9	18 Std.	103,8	90
9) Diallylessigsäure-äthylester J.Z. = 0		205-210°	10'	4,7 1,2		15' 120'		4,8 1,4						
10) Diaminoessigsäure-äthylester J.Z. = 0		Zers.	1 m 10 m	etwas Base mehr Base		15' 120'		4,6 1,4						
11) Tetramethyläthylen J.Z. = 442		134-134°	10' 15' 30' 60' 120' 240'	58,5 64,5 80,6 [illegible]		15' 30' 60' 120' 240'	50 5 Tr.	99,0 94,9 97,5 [illegible]	60'	100	41,9	18 Std.	109,0	78-810
12) Dimethylhexadien J.Z. = 442		114-115°	10' 30' 120'	53,8 [illegible]		15' 30'	50	100,6 [illegible]	60'	100 200 400	86,0 94,0 [illegible]	2 Std. 8 Std.	77,4 84,9	10 50
13) Methoxyhexadien J.Z. = 465		94-96°	10' 45' 120'	63,9 80,0 94,0		30' 60' 120' 240'	50	79,5 [illegible]						
14) Isopren J.Z. = 749		34°	30' 60' 120' 240'	41,1 73,1 81,5 85,9		30' 60' 120' 240'	50	85,5*) 89,4 90,7 92,3						
15) α-Olefin J.Z. = 150	Gemisch von $C_{12}/_{13}$-Olefin	97-100° 5 mm	10' 30' 60' 120'	21,1% * 185 * 194 * 205					60'	100 200	21,1% 180	18 Std.	112	
16) Benzol J.Z. = 0		80°	10'	2. 0,1		15' 120'	200 300	2. 0,11 * 1,10 * 2,00						
17) Tetralin J.Z. = 0		205-207°	10'	2. 1,7		15' 120'	50 150	2. 1,2 * 7,7						
18) Styrol J.Z. = 260		145°	10' 120'	% d.Th. 99 101		15' 30' 60'	50	% d.Th. 99,2 99,5 99,5						

Werte, die innerhalb ± 2 % mit der Theorie übereinstimmen, sind unterstrichen.

*) Bei der J.Z. nach Winkler wurde für Isopren als Lösungsmittel Normal-Benzin verwendet.

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

00002096

Vertraulich!

ANALYTICAL METHODS
3d/4.02

Bericht Nr.: 774 / II

Datum: 2.X.1941

Betrieb: Betriebskontrolle Me 201

Überschrift: Das Ultraviolett-Kolorimeter, ein Betriebsanalysengerät zur Bestimmung von Phenol und anderen Stoffen.

Verfasser: Gaulrapp

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro Me 24

3589 – 500 – 369 DinA4

Betriebskontrolle Me 201
Physikalisches Laboratorium

Leuna Werke, den 2. Oktober 1941.

Das Ultraviolett-Kolorimeter, ein Betriebsanalysengerät zur Bestimmung von Phenol und anderen Stoffen.

von Karl Gaulrapp.

Ammoniakwerk Merseburg
G.m.b.H.
Haupt-Berichts-Sammlung
Reichs-Amt
Me Nr. 124/5

Bericht Nr.1

00002098

Betriebskontrolle Me 201
Physikalisches Laboratorium

Leuna Werke, den 2. Oktober 1941.

Das Ultraviolett-Kolorimeter, ein Betriebsanalysengerät zur Bestimmung von Phenol und anderen Stoffen.

Dem Laboratorium der Betriebskontrolle war die Aufgabe gestellt, ein Betriebsanalysengerät auf physikalischer Grundlage zu schaffen, das gestatten sollte, geringe Mengen Phenol (0,01 - 0,1 %) in Zyklohexanol mit sofortiger Anzeige zu messen und, wenn möglich, auch zu registrieren. Derartige Geräte sollten im Zyklohexanol-Versuchsbetrieb Me 11 und später in der Zyklohexanol-Destillation Me 975 zur Aufstellung kommen. Das zu diesem Zweck geschaffene U l t r a v i o l e t t - K o l o r i m e t e r stellt ein neues Analysengerät dar, das sicherlich noch für weitere Probleme mit Erfolg angewandt werden kann.

Die Lösungen von Phenol, die vollkommen farblos sind, zeigen, wie aus Abb. 1 und 2 zu erkennen ist, im ultravioletten Spektralgebiet zwischen etwa 2500 und 2800 Å eine starke Lichtabsorption, die zur quantitativen Bestimmung des Phenols herangezogen werden kann.

Methoden dieser Art mit Hilfe des Spektralapparates sind seit längerer Zeit bekannt. Sie führen in ihrer einfachsten Ausführungsart zu Spektralaufnahmen wie Abb. 1, aus denen nach geeigneter Photometrierung der Phenolgehalt bestimmt werden kann, oder nach genaueren Verfahren zu Kurven wie Abb. 2. Alle diese Verfahren, auf die im Anhang noch eingegangen werden soll, sind jedoch umständlich und benötigen ziemlich viel Zeit zur Ausführung einer Analyse.

Das zur sofortigen Anzeige bezw. Registrierung geeignete Gerät zeigt Abb. 3. Es beruht auf photoelektrisch-kolorimetrischer Grundlage, nur, daß im Gegensatz zu den bekannten Kolorimetern im kurzwelligen Ultraviolett gearbeitet wird, was zur Voraussetzung hat, daß eine geeignete Lichtquelle sowie geeignete Lichtfilter zur Verfügung stehen.

Als Lichtquelle dient eine Quecksilberlampe Q, deren Licht mit Hilfe der Quarzlinsen L_1 und L_2 parallel gemacht wird und auf die Photoelemente P_1 und P_2, denen die Filter F vorgeschaltet sind, fällt. Vor dem Photoelement P_1 sitzt die Durchlaufküvette K für das zu messende Produkt, zur Abgleichung auf der anderen Seite vor P_2 die Jrisblende J.

Die Schaltung des Geräts zeigt Abb. 4. Danach liegen die beiden Photoelemente an den beiden Meßstellen des Zweifarbenschreibers, zu dessen Meßspule ein veränderlicher Nebenschlußwiderstand parallel geschaltet ist. Mit Hilfe dieses Nebenschlußwiderstandes wird nach Inbetriebnahme der Quecksilberlampe der Zweifarbenschreiber bei leerer Küvette K so abgeglichen, daß er für das Photoelement P_1 einen Wert von 50 mV schreibt. Dann wird mit Hilfe der Jrisblende der Wert für das Photoelement P_2 ebenfalls auf 50 mV eingeregelt. Damit ist das Gerät meßbereit; während jetzt das Photoelement P_2 nur noch zur Kontrolle der Konstanz des Photo- und damit des Lichtstromes dient, schreibt die an P_1 angeschlossene Meßstelle bei Durchfluß des Produktes durch die Küvette einen Wert, aus dem nach einer vorher einmal ermittelten Eichkurve der Phenolgehalt abgelesen werden kann. Soll keine Registrierung,

sondern

sondern nur eine gelegentliche Messung vorgenommen werden, so wird der Zweifarbenschreiber durch ein Millivoltmeter mit regelbarem Nebenschluß ersetzt und die beiden Photoelemente mittels eines von Hand zu bedienenden Umschalters an das Millivoltmeter geschaltet. Die hier angegebene Schaltung hat gegenüber der Differenzschaltung der Photoelemente den Vorteil, daß sie sich besonders für eine Fernanzeige eignet, da die Kontrolle nur durch elektrische Maßnahmen erfolgt. Bei Verwendung der Differenzschaltung muß das eine Photoelement zur Kontrolle verdunkelt werden, was eine räumlich getrennte Aufstellung des Analysengeräts und des Meßinstruments unmöglich macht.

Bauteile.

1. Quecksilberlampe.

An die Quecksilberlampe werden eine Reihe von besonderen Anforderungen gestellt. Sie muß genügend lichtstark sein, eine hohe Leuchtdichte sowie Lebensdauer besitzen und möglichst konstant brennen. Als besonders geeignet hat sich die Quecksilberspektrallampe alter Bauart mit Brenner und Außenkolben aus Quarz der Firma Osram erwiesen, die uns von dieser Firma in Sonderanfertigung geliefert wird. Die Leistungsaufnahme beträgt 100 Watt. Zur Vermeidung von Schwankungen des Lichtstromes wird die Lampe über eine Drosselspule und einen Spannungsgleichhalter an das Wechselstromnetz angeschlossen. Notfalls kann anstelle des Spannungsgleichhalters auch eine Eisenwasserstofflampe verwendet werden.

Die von Osram serienmäßig gelieferte Spektrallampe neuer Type ist nicht brauchbar; der Brenner ist zu klein und zu stark belastet, die Lebensdauer ist daher nur gering. Die ausgesandte Lichtintensität läßt daher und infolge Verwendung eines für UV-Licht nicht völlig beständigen Spezialglases für den Außenkolben rasch nach. Auch andere Quecksilberlampen, die erprobt wurden, hatten nicht die günstigen Eigenschaften der oben erwähnten Spezialanfertigung.

Als Linsen L_1 und L_2 werden Quarzlinsen von 50 m Brennweite und 40 mm Durchmesser verwendet.

2. Photoelemente.

Die verwendeten Photoelemente sind sogenannte Ultraviolett-Photoelemente von B. Lange, Berlin. Während die normalen Photoelemente mit einer Lackdeckschicht versehen sind, die das kurzwellige UV absorbiert und damit das Photoelement für diese Strahlen unempfindlich macht, haben die Ultraviolett-Elemente eine Deckplatte aus Quarz. Diese Photoelemente sind daher bis etwa 2400 Å herab empfindlich.

3. Filter.

Die Filter müssen so beschaffen sein, daß sie nur Ultravioletttlicht zwischen etwa 2400 und 2850 Å durchlassen. Dann kommen die Hg-Linien 2804, 2753, 2699, 2654, 2537 und 2482/78 zur Wirkung, wovon die Linien 2654 und 2537 Å die stärksten sind. Vor allem müssen die Filter vollkommen undurchlässig sein für gelbes und grünes Licht, da in diesem Gebiet sehr starke Hg-Linien liegen und außerdem die Photoelemente im Grün ihr Empfindlichkeitsmaximum besitzen. Auch die Hg-Linien bei 3132/26 Å dürfen von den Filtern nicht mehr hindurchgelassen werden, da sonst eine starke Verflachung der Eichkurve und eine starke Störanfälligkeit des Gerätes gegen Verunreinigungen aller Art auftritt. Die Filter brauchen nicht monochromatisch zu sein; aber alle hindurchgelassenen Hg-Linien sollen im Absorptionsgebiet des zu messenden Stoffes liegen. Während im Sichtbaren geeignete Filter aller Art in großer Menge

bekannt

- 3 -

bekannt sind, ist die Auswahl im UV sehr gering.

Als geeignetes Filter kann daher folgende Kombination angegeben werden:

1.) 1 mm Schottsches Filterglas UG 5
2.) 10 mm Bäckströmlösung ($NiSO_4$ + $CoSO_4$) in Quarzküvette
3.) 50 mm Chlorbromfilter.

Das Schottglas UG 5 ist im UV bis etwa 2400 Å durchlässig (ca. 75 % bei 1 mm), dagegen undurchlässig im Sichtbaren mit Ausnahme des Rot und des Violett. Wegen des Violett ist daher noch die Verwendung der Bäckströmlösung (1,75 molar $NiSO_4$ + 0,5 molar $CoSO_4$) +) erforderlich, die eine gute UV-Durchlässigkeit (ca. 70 %) unterhalb 3600 Å besitzt, jedoch auch im gelben Gebiet durchläßt, was wieder ihre Verwendung ohne das UG 5 unmöglich macht. Das Chlorbromfilter (Heraeus, Hanau) läßt nur Strahlen unterhalb 2850 Å (Durchlässigkeit ca. 25 %) und oberhalb des Violetten durch, so daß diese drei Filter zusammen die erforderlichen Eigenschaften besitzen. Während die Bäckströmlösung und das Chlorbromfilter, soweit das festgestellt werden konnte, absolut lichtbeständig sind, ist das bei dem Schottglas UG 5 leider nicht der Fall. Seine UV-Durchlässigkeit läßt im Betrieb ständig nach, ohne daß dabei ein Altern auf einen konstanten Wert zu beobachten ist. Bei ununterbrochenem Betrieb muß daher der Nebenschluß des Zweifarbenschreibers alle 3-5 Tage etwas nachgestellt werden, und zwar so, daß die Meßstelle des Photoelements P_2 wieder den ursprünglich eingestellten Wert schreibt. Etwa alle 6-8 Wochen werden die UG 5-Gläser durch neue ersetzt. Filter und Photoelement sind in einem Gehäuse untergebracht, das beide gemeinsam umschließt; die UG 5-Gläser sitzen in Form von runden Scheiben von 50 mm Durchmesser direkt vor den Photoelementen; durch diese Maßnahme ist die für das Auswechseln benötigte Zeit auf ein Mindestmaß herabgedrückt. Ein lichtbeständiges Filter mit den sonstigen guten Eigenschaften des UG 5 konnte bisher nicht gefunden werden, um diesen Nachteil zu beseitigen. Bei nur gelegentlichem Betrieb des Geräts können die Filter monatelang halten, da nur eine geringe zeitliche Belastung stattfindet und außerdem eine genügende Reserve durch den Nebenschluß des Millivoltmeters vorgesehen ist.

4. Küvette.

Als Küvette wird meist eine Metallküvette verwendet, in die 2 Quarzplatten von 50 mm Durchmesser eingesetzt sind. Bei einem Konzentrationsbereich von 0 - 0,1 % Phenol beträgt die Schichtdicke, d.h. der Abstand der beiden Quarzplatten voneinander 1 mm. Als Material für den Distanzring hat sich Isolierleinwand gut bewährt, während für die Dichtung zwischen den Quarzplatten und dem Metall Buna, Sorte 819 H bei Zyklohexanol bis zu 60° C geeignet ist. Die Konstruktion der Küvette, bei der besonders darauf geachtet ist, daß keine Schrauben in das Zyklohexanol hineinragen, was Undichtigkeiten hervorrufen würde, ist in Abb. 5 wiedergegeben. Anstelle der Metallküvette kann auch eine Durchlaufküvette, die vollständig aus Quarz geblasen ist, Verwendung finden, jedoch ist diese nur bei geringem Druck der durchlaufenden Flüssigkeit empfehlenswert; außerdem muß jedes Gerät dann, wegen der nicht genau einzuhaltenden Schichtdicke besonders geeicht werden.

+) 1. Naturwiss.21 (1933) Seite 251 ff.
2. Arkiv for Kemi, Mineralogi och Geologi, Band 13 A Nr. 24 Seite 1 ff.

Zusammenbau.

Quecksilberlampe, Küvette, Filter, Photoelemente sind auf einem Blechrahmen montiert, der leicht aus dem Gehäuse herausgenommen werden kann. Die Quecksilberlampe sitzt in einem Lüftungsschacht, oberhalb dessen auf dem Gehäuse sich ein Aufbau befindet, um die warme Luft weit oberhalb des Gehäuses entweichen zu lassen. Diese Maßnahme, sowie die durchbohrten Bleche B und die Leitbleche Lb sollen bezwecken, daß eine möglichst geringe Erwärmung der nicht ganz temperaturunabhängigen Photoelemente und Filter eintritt, was auch durch Herstellung des Gehäuses aus gelochtem Blech unterstützt wird. Das Gehäuse wird durch einen Deckel verschlossen. Der Spannungsgleichhalter für die Quecksilberlampe, sowie die Drosselspule sind in einem besonderen Gehäuse untergebracht, der Nebenschlußwiderstand wird zweckmäßigerweise direkt unterhalb des Zweifarbenschreibers bezw. Millivoltmeters montiert.

Eichung.

Es wurden zunächst Betriebsproben verschiedenen Phenolgehalts, der durch chemische Analyse bestimmt war, zur Eichung herangezogen. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß die chemischen Analysen nicht genau genug waren und keine eindeutige Eichkurve erhalten wurde. Es wurde daher eine größere Menge Zyklohexanol mit Natronlauge entphenoliert. Zu diesem reinen Zyklohexanol wurden nunmehr abgewogene Mengen Phenol hinzugegeben. Dies führte zu der in Abb. 6 wiedergegebenen Eichkurve für 1 mm Schichtdicke, die einen exponentiellen Verlauf hat, was nach dem Gesetz für die Lichtabsorption

$$J = J_o \cdot 10^{-c.d.k.}$$

zu erwarten ist.

In dieser Formel bedeutet:
J_o die ursprüngliche Intensität
J^o die gemessene Intensität
c die Konzentration
d die Schichtdicke
k Extinktionskoeffizient

Diese Eichkurve gilt für alle Apparate mit der Küvettenschichtdicke 1 mm, wenn das Verhältnis der von den Quecksilberlampen ausgesandten Intensitäten der verwendeten Hg-Linien konstant ist, was aber bei den verwendeten Lampen durch Messung mit Hilfe eines Monochromators bestätigt werden konnte.

Für eine andere Schichtdicke kann die Eichkurve aus der für 1 mm gültigen nach obiger Formel berechnet werden. Für wesentlich größere Konzentrationen als 0,1 % müßte die Küvette mit geringerer Schichtdicke als 1 mm hergestellt werden, was vor allem deswegen schwierig ist, weil dann das Zyklohexanol wegen seiner ziemlich großen Zähigkeit sowie Oberflächenspannung nicht mehr in genügender Menge durch die Küvette laufen wird. Bedeutend geringere Schwierigkeit macht die Messung geringerer Konzentrationen, z.B. wäre für 0 bis 0,01 % Phenol eine Schichtdicke von 10 mm zu wählen.

Wartung des Geräts.

Wie bereits erwähnt, muß bei dauernd in Betrieb befindlichen Geräten der Nebenschlußwiderstand des Zweifarbenschreibers alle paar Tage nachgestellt werden. Außerdem ist es zweckmäßig, etwa jeden Monat einmal die Gleichheit

der

00002102

der Ströme der Photoelemente P_1 und P_2 bei leerer Küvette zu überprüfen und gegebenenfalls mit Hilfe der Irisblende nachzustellen. Zu diesem Zweck wird der Durchlauf der Küvette abgestellt und die Küvette leer laufen gelassen, wozu besondere Hähne an den Rohrstutzen der Küvette vorzusehen sind. Zunächst haftet noch etwas Zyklohexanol an den Quarzscheiben der Küvette, bei einer Temperatur von etwa 25° C ist jedoch, wie Versuche zeigten, die Küvette bald frei von anhaftendem Produkt. Dann kann die Abgleichung vorgenommen werden. Zweckmäßig ist es auch, das Photoelement P_2 auf den Mittelwert des Betriebswertes von P_1 einzustellen, wobei der Wert von P_1 bei l e e r e r Küvette unverändert auf den Endausschlag eingestellt wird. Dadurch werden beide UG 5-Filter gleichmäßig belastet und altern gleichmäßig. An der Eichkurve ändert sich dabei nichts, sodaß dieser Zustand bei neu eingebauten Geräten nach entsprechender Betriebserfahrung noch nachträglich eingestellt werden kann. Die Quecksilberlampe hat eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden. Im übrigen ist die Wartung des Geräts dank seines einfachen Aufbaues äußerst gering; das in Me 11 eingebaute Gerät ist bei Niederschrift dieses Berichtes seit mehr als einem Jahr in Betrieb, die Übereinstimmung mit den chemischen Analysen ist sehr gut. Die Störanfälligkeit ist äußerst gering.

Weitere Anwendungsgebiete.

Das beschriebene Analysengerät eignet sich über den hier zunächst angegebenen Fall hinaus für die Analyse von allen Stoffen, die im Ultraviolettgebiet eine Absorption haben und die in einem anderen nicht absorbierenden Stoff gelöst sind. Alle aromatischen Verbindungen, sowie viele andere organische und anorganische Stoffe haben im UV eine Absorption. So ist es z.B. möglich, Benzol oder Toluol in aliphatischen Lösungsmitteln zu bestimmen, ferner ist auch die Analyse von Chlorgas in anderen Gasen möglich. In manchen Fällen werden dazu jedoch andere Filter benötigt und es wird über derartige Anwendungen des Analysengeräts gelegentlich weiter berichtet werden.

Die Analyse ist jedoch fast stets nur dann möglich, wenn es sich um ein Zweistoffproblem handelt, und die zu messende Absorption nicht durch Absorptionen ungewollter Verunreinigungen überlagert wird.

Zusammenfassung:

Es wird ein Betriebsanalysengerät beschrieben, das auf photoelektrisch-kolorimetrischer Grundlage mit kurzwelligem Ultraviolett arbeitet. Es wird dafür eine neue Filterkombination sowie eine geeignete Quecksilberlampe angegeben, wodurch die Anordnung so lichtstark wird, daß auch im kurzwelligen Ultraviolett eine Registrierung des Photoelementstromes und damit des Analysenwertes mit einem normalen Zweifarbenschreiber (50 mV) möglich ist. Das Gerät ist speziell ausgebildet für die Analyse von Phenol (0 - 0,1 %) in Zyklohexanol, eignet sich jedoch für die Bestimmung von vielen organischen (vor allem aromatischen) und anorganischen Stoffen in nichtabsorbierenden Lösungsmitteln. Auch die Analyse von Chlor in anderen Gasen ist möglich.

00002103

Anhang:

Es sei nun auf die Abbildungen 1 und 2, sowie auf das absorptionsspektralanalytische Verfahren kurz eingegangen.

Die Aufnahme zu Abb. 1 ist folgendermaßen erhalten: Das kontinuierliche ultraviolette Licht einer Wasserstofflampe durchstrahlt die zu untersuchende Lösung, die sich in einer Küvette mit veränderlicher Schichtdicke (Baly-Rohr) befindet, und gelangt zum Spektralapparat, wo es bei der gewählten Einstellung ein etwa 1,5 mm hohes Spektrum erzeugt, in welchem das jeweils absorbierte Wellenlängengebiet fehlt bezw. geschwächt ist. Setzt man eine Reihe dieser Spektren untereinander, indem man von Spektrum zu Spektrum bei gleicher Konzentration die Schichtdicke in gesetzmäßiger Weise ändert, so erhält man ein Bild, das sowohl die Wellenlänge des Absorptionsgebiets als auch die Stärke der Absorption ungefähr abzulesen gestattet. In Abb. 1 sind mehrere solcher Aufnahmereihen mit verschiedener Phenolkonzentration untereinander gesetzt, so daß man aus der Gesamtaufnahme einen Überblick über das Stärkerwerden der Absorption mit der Konzentration gewinnt. Bei geeigneter Photometrierung kann man damit mit einiger Genauigkeit eine quantitative Bestimmung des Phenols ausführen.

Die Kurve nach Abb. 2 ist nach dem Verfahren mit Spektralapparat, rotierendem Sektor und Hüfnerprisma erhalten, das in der unten angegebenen Literatur +) auführlich beschrieben ist. Dieses Verfahren liefert die einwandfreiesten Ergebnisse, die Ausführung ist jedoch auch entsprechend umständlich und zeitraubend. In Abb. 2 ist in der üblichen Darstellungsweise als Abszisse die Wellenlänge und als Ordinate der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten für eine molare Lösung aufgetragen. Bestimmt man so die Extinktion einer unbekannten Lösung, so kann man daraus deren Molarität und damit die Konzentration in Prozenten ermitteln.

A. Gambrapp.

Verteilung:

Bericht-Nr.	
1 - 3	Hauptberichtesammlung Me
4	Betriebskontrolle Me
5	Betriebskontrolle Op
6	Physikalischer Betrieb Lu
7	Verfasser
8 - 10	Reserve.

+) 1. F. Löwe, Optische Messungen 3. Aufl. Seite 30 ff.
2. Zeiss-Druckschrift Mess 273.

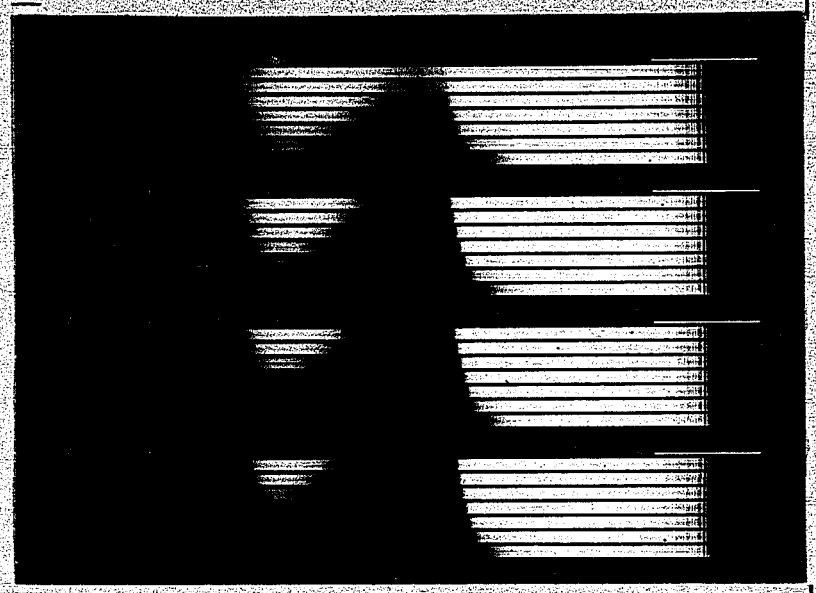


Abb. 1 Ultraviolett-Absorption von Phenol in Zyklohexanol.

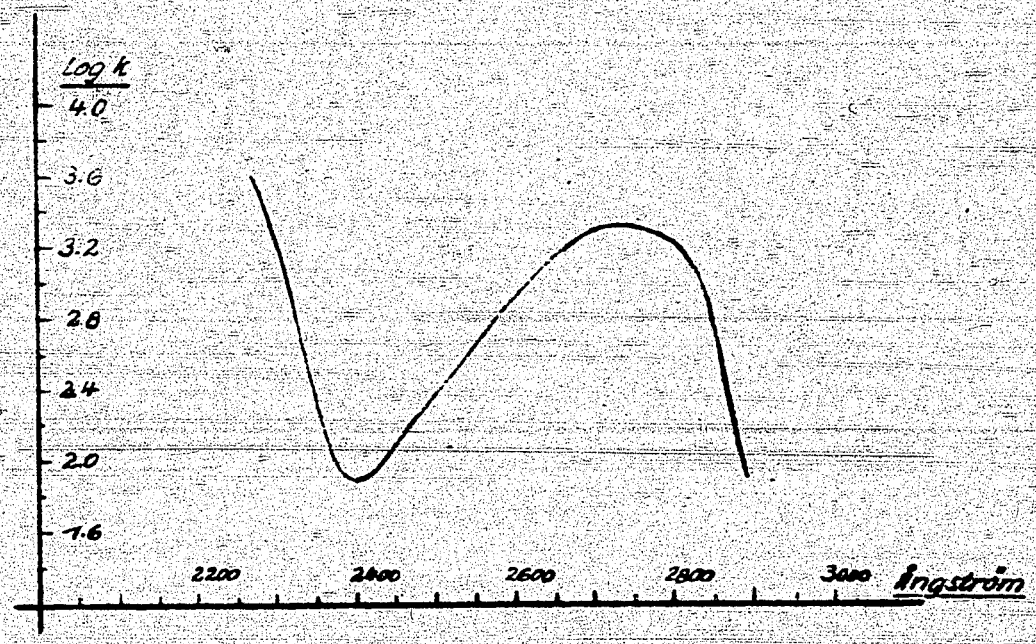


Abb. 2 Verlauf des Logarithmus der Extinktion einer molaren Lösung von Phenol in Zyklohexanol.

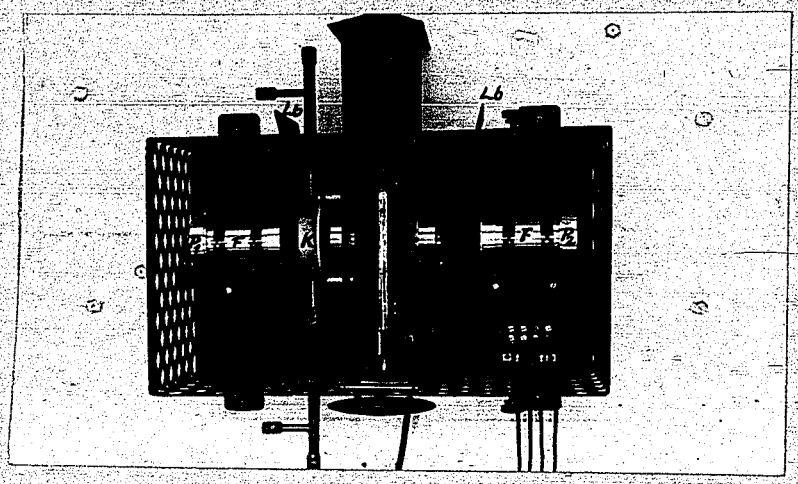


Abb. 3 Das Ultraviolett-Kolorimeter.

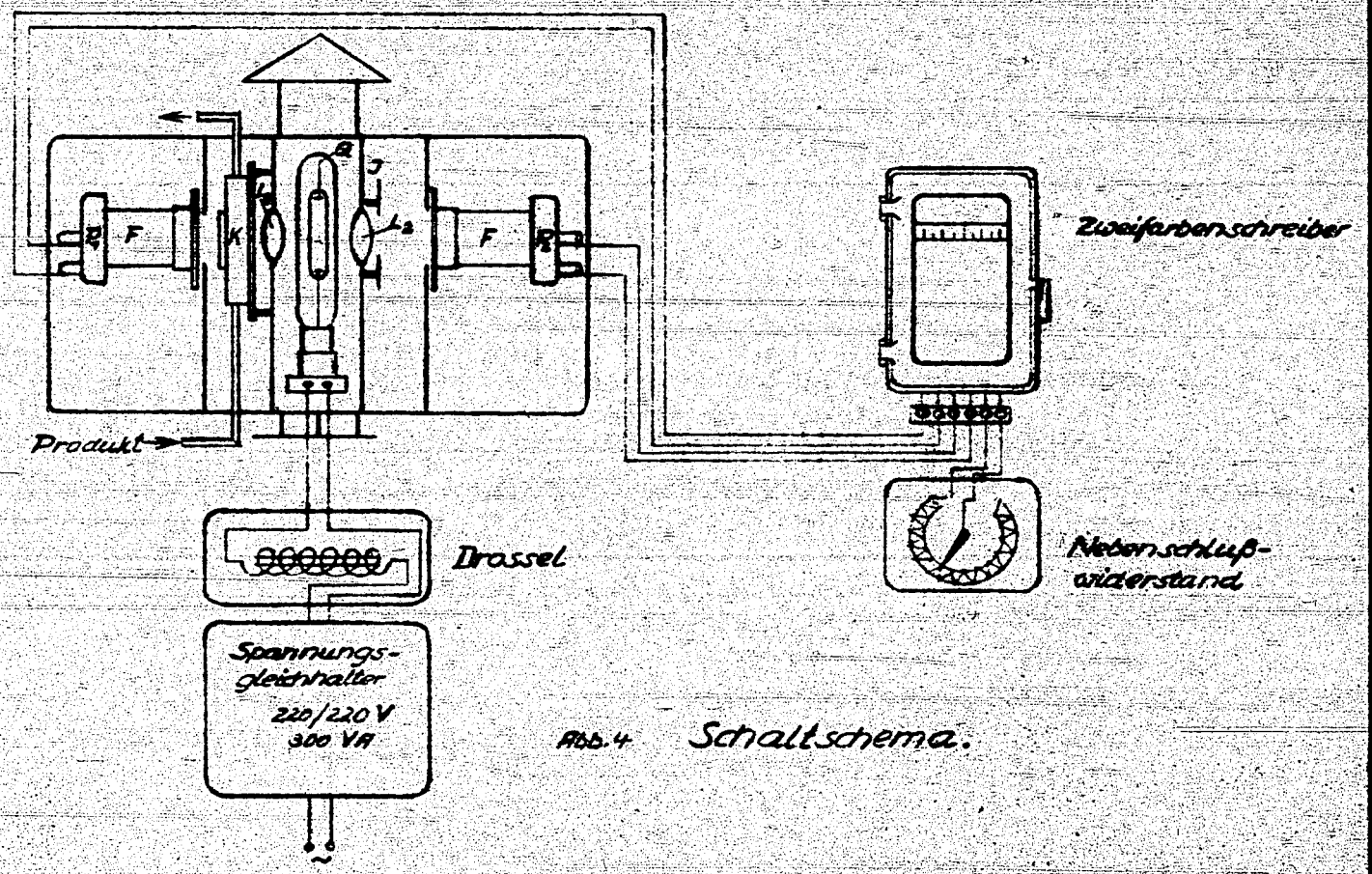
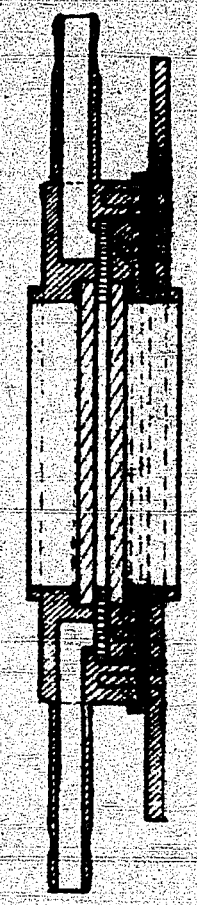


Abb. 4 Schaltschema.



Messing
Quarz
Buna
Pressleinwand

Abb. 5 Metall-Durchlaufküvette.

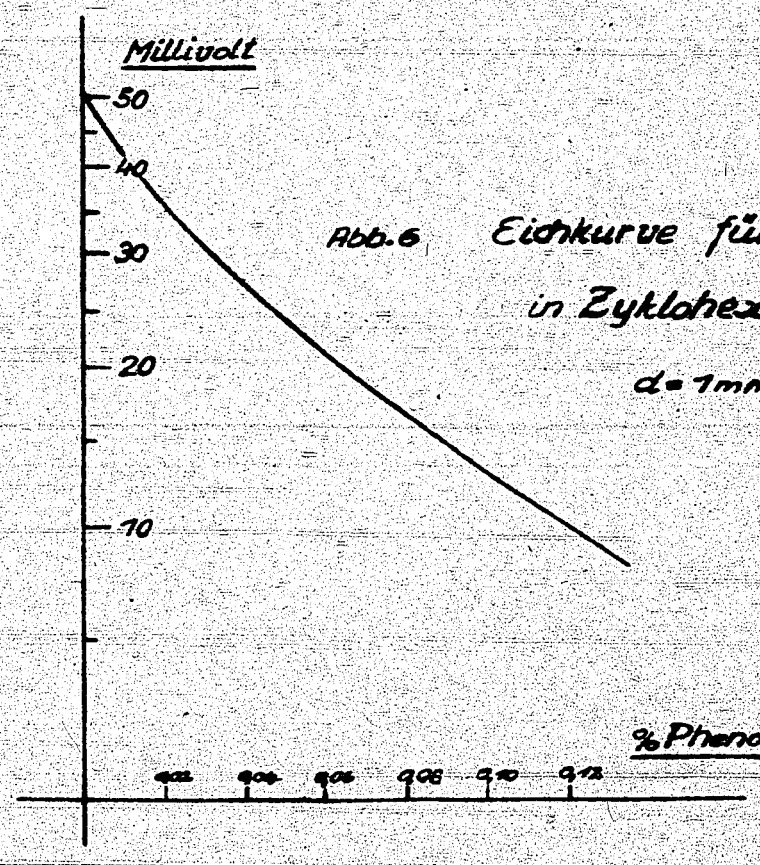


Abb. 6 Eichkurve für Phenol in Zyklohexanol. d = 1mm

00002107

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

Vertraulich!

Herrn Direktor Dr. Keppe

i.A. Zeck

i.V. Dr. Friedrich

Bericht Nr.: 853 / II

Datum: 27.1.1943

Betrieb: Analyt.Labor.Me 24a

ANALYTICAL METHODS
30/4.02
Box 4C

Überschrift: Analysenmethoden für Mersol, Mersolat und mersolathaltige Waschmittel.

Verfasser: Eckhardt

Bag Target
3048 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569—500—369 Din A4

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Analytisches Laboratorium
Me 24a

Lenna, am 27.1.1943

Analysenmethoden für Mersol, Mersolat und mersolathaltige Waschmittel.

(Ihre Weiterentwicklung im Jahre 1942).

Zusammenfassung.

Die im Jahre 1941 entwickelten Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen in Mersol und Mersolat, die in den I.G.-Analysen Nr. 625 und 626 niedergelegt wurden, haben sich in der Praxis gut bewährt und gestatten eine sichere Bestimmung des Mersolats als Differenz, wenn keine anderen Stoffe hinzugemischt sind.

Im Jahre 1942 rückte die direkte Bestimmung der Mersolsäure mittels Iso-butanol und Iso-amylalkohol in den Vordergrund des Interesses. Die Fehlerquellen der dazu zur Verfügung stehenden Methoden werden im einzelnen erörtert. - Vorteile bietet vor allem das Verfahren, nicht die freie Mersolsäure, sondern ihr Natriumsalz auszuwiegen. - Es wurden zahlreiche Lösungsmittel zur Isolierung der Mersolsäure ausgeprüft. Am besten geeignet erwiesen sich Alkohole mit 5-6 C-Atomen, auch für das disulfonathaltige Mersolat D und fast reine Disulfonate.

Für mersolathaltige Waschmittel wurden die Methoden von Schicht und der I.G. kritisch übergrüft. Aus den resultierenden Erfahrungen wurden gelegentlich einer Besprechung mit Henkel und Schicht einheitliche Analysenmethoden für Mersol, Mersolat und mersolathaltige Waschmittel entwickelt.

Verteiler:

1 Herren Dir.Dr.Herold
2 " Dr.Smeykal
3 " Dr.Asinger
4 " Dr.Spohn
5 I.G.Lu, Herrn Dr.Kurzschmitt
6 I.G.Wo, Herrn Dr.Zuhrmann
7-9 H.B.S.
10 A.B.S.
11 Verfasser
12 Reserve.

Analysenmethoden für Mersol, Mersolat und mersolathaltige Waschmittel.

(Ihre Weiterentwicklung im Jahre 1942+).

Im Jahre 1941 wurde in erster Linie an der Aufstellung der I.G.-Analyse Mersol (Nr. 625) und Mesapon (Nr. 626) gearbeitet und hierbei insbesondere die genaue Bestimmung der in den Produkten enthaltenen anorganischen und organischen Beimengungen berücksichtigt. Der Gehalt an Mersol und Mersolat konnte so als Differenz errechnet werden. Die direkte Bestimmung des Mersolats wurde zunächst nur in zweiter Linie bearbeitet; dafür rückte sie aber im Jahre 1942 in den Vordergrund des Interesses.

A) Die Differenzmethoden.

In Mersolat werden bestimmt: Wasser, Unverseifbares, Natriumsulfat und Natriumsulfit. Die Bestimmung von Sulfat und Sulfit erwies sich am schwierigsten. Darüber wurde früher schon ausführlich berichtet.++) Die bisherige Erfahrung zeigt, dass die ausgearbeitete "Differenzmethode" sehr zuverlässig ist. Als Beispiel seien einige Werte angeführt, die bei dem letzten Analysenaustausch mit Wolfen und Ludwigshafen erhalten wurden.

Bestimmung	Mesapon N- Befund von:			Mersolat D Befund von:		
	Wo, Schr. v.7.7. %	Lu, Schr. v.4.7. %	Me %	Wo, Schr. v.7.7. %	Lu, Schr. v.4.7. %	Me %
1.Neutralöl	1.4	1.1	1.13	0.93	0.67	0.58
2.Wasser	0.25	1.0	1.16	1.2	1.9	1.56
3.Na-Sulfat	1.44	1.4	1.17	1.45	1.5	1.47
4.Na-Sulfit	0.71	0.7	0.69	0.48	0.6	0.53
5.Na-Chlorid	18.23	18.2	18.00	19.85	19.9	19.6
6.Reinmersolat als Differenz berechn.	78.0	77.6	77.8	76.1	75.4	76.3

Die Differenzmethode wurde daher auch (in etwas vereinfachter Form) im Dezember 1942 gelegentlich einer Aussprache mit Henkel und Schicht+++) als "offizielle Methode" vorgeschlagen und allgemein

+) Die in diesem Bericht zusammengefassten Ergebnisse wurden z.T. schon in Aktenvermerken bezw. in den Korrespondenz niedergelegt.
++) Laborberichte Me Nr. 177/762 v. 17.6.41 und 183/784 v. 4.12.41.
+++) Vgl.Besprechungsprotokolle v.Merseburg (3.12.42) u. Lu (7.12.42).

gutgeheissen. Im der zu veröffentlichenden Fassung entfällt die Bestimmung des Sulfits, das durch eine geringfügige Änderung der Arbeitsweise als Sulfat miterfasst wird.+)

Von Interesse sind noch einige an verschiedenen Stellen unabhängig ausgearbeiteten Schnellmethoden auf gleicher Grundlage. (Henkel; Chem.Labor.Dr.Stiepel - Berlin). Es werden lediglich bestimmt: Das Gesamtsalz nach Trocknen bei 150°, (wobei das Unverseifbare sich verflüchtigt) sowie Natriumchlorid. Der Rest gilt als Mersolat. Da der Sulfat- und Sulfitgehalt klein ist, genügen diese Methoden zur schnellen Betriebskontrolle.

Bei Mersol können bestimmt werden: Unverseifbares, Wasser, SO_2 und saure Verunreinigungen. Im allgemeinen kann man sich auf die Bestimmung des Unverseifbaren und des Wassers beschränken.

Die Erfahrung zeigt, dass die Ermittlung des Unverseifbaren nicht immer einwandfrei verläuft, wenn dessen Prozentgehalt hoch ist. (Mersol H und Erdöle, die nur zu einem Drittel sulfochloriert sind). Es treten dann leicht Verluste ein und es empfiehlt sich dringend, die Analyse auf anderem Wege zu kontrollieren. Hierzu wird das Sulfochlorid verseift, die verseifte Lösung neutralisiert und in aliquoten Teilen werden bestimmt: Gesamtsalz, Natriumchlorid und -sulfat. Man erhält so die"Ausbeute an Mersolat" als Differenz. Diese Angabe ist den Abnehmern des Mersols i.a. wichtiger als der Gehalt an "Reinmersol". Auch diese Vorschrift wurde auf der Aussprache mit Henkel und Schicht gutgeheissen.- Dabei wurde festgelegt, dass die Umrechnung des gefundenen Mersolatwertes in Mersolsäure künftig unterbleiben soll, da die Umrechnungsfaktoren für Mersol D und H nicht übereinstimmen.

Sollte der zu der Bestimmung des Unverseifbaren benötigte Äthylalkohol knapp sein, so kann anstelle einer 50%igen äthylalkoholischen Lösung eine 10-15%ige propylalkoholische Lösung zum Ausschütteln mit Petroläther verwendet werden.++)

+) In der I.G.-Analyse wird das Sulfat in einem Teil der Urlaubstarn bestimmt, der direkt in Salzsäure 1:2 gelöst wird. Sulfit wird dabei als SO_2 ausgetrieben. - In der öffentlich zugänglichen Vorschrift erfolgt die Sulfatbestimmung in der durch Ausschütteln mit Petroläther vom Unverseifbaren befreiten Lösung, wobei das empfindliche Sulfit in Sulfat übergegangen ist.

++) Laborbericht Me Nr. 188/798 v. 15.2.42.

B) Direkte Bestimmung von Mersolsäure und Mersolat.

Die Differenzmethoden erwiesen sich als ausreichend für Mersol und Mersolatlösungen ohne einen weiteren Zusatz. Für Waschmittel, die ausserdem noch andere mineralische Füllstoffe sowie Seife enthielten, war jedoch eine direkte Mersolatbestimmung unerlässlich.

Es standen hierzu die prinzipiell ähnlichen Methoden der Schicht-A.G. und der I.G.-Analyse 626 zur Verfügung. In beiden Fällen wird die Mersolsäure durch Zugabe von Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Iso-amylalkohol bezw. Iso-butanol extrahiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels als freie Säure gewogen.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Differenzmethoden wurden bei der direkten Bestimmung der Mersolsäure erhebliche Fehler beobachtet.

Als Fehlerquellen wurden erkannt:

1.) Ein Gehalt der ausgewogenen Mersolsäure an Estern und Na-Mersolat.
2.) Die starke Hygroskopizität der Sulfosäure.
3.) Die Neigung der freien Sulfosäure zur Zersetzung.
4.) Verluste beim Ausschütteln der Mersolsäure.

Die ersten beiden Fehlerquellen führten zu Überwerten, während die anderen zu Unterwerten Veranlassung gaben. Wie die Praxis zeigt, wurden beide Fälle beobachtet.

Der Fehler durch den Gehalt von etwas Ester und Na-Salzen ist weitaus am geringsten; ausserdem wird er in den Vorschriften durch entsprechende Korrekturen (Bestimmung der V.Z. und Asche in der isolierten Sulfosäure) ausgeschaltet.

Die zweite Fehlermöglichkeit -hartnäckiges Festhalten von Wasser oder Lösungsmittel durch die freie Sulfosäure- zwingt zu einer guten Trocknung im Vakuum unter Durchleiten eines Luft- oder Stickstoffstromes. Bei Berücksichtigung dieser Vorsichtsmassregel waren in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten mehr zu beobachten. -Wesentlich häufiger trat dagegen der Fall ein, dass zu wenig Mersolat gefunden wurde. Die I.G.-Analyse Nr. 626 war seinerzeit ausgearbeitet worden mit Mesapon N, für das mit Iso-butanol im allgemeinen befriedigende Werte gefunden worden waren.

Austauschproben.

	Nr. 1 (5.7.41.)	Nr. 2 (5.7.41.)	Nr. 3 (25.10.41.)
Mersolat berechn.als Differenz	76.0 %	74.8 %	73.5 %
Mersolat gef. mit Iso-butanol	77.4 %	74.3 %	72.2 %

Doch kam es des öfteren vor, dass zwischen dem berechneten und gefundenen Wert eine Differenz bis zu 6 % auftrat.

Ungünstiger gestalteten sich aber die Verhältnisse beim Mersolat D, das einen höheren Disulfonatgehalt als das Mesapon N aufweist. Augenscheinlich lassen sich die Disulfosäuren schwerer aus der wässrigen Lösung herauslösen als die Monosulfosäuren. Amylalkohol erwies sich für diesen Fall besser geeignet als Iso-Butanol. Doch auch bei Verwendung von Amylalkohol waren die Ergebnisse häufig undiskutabel.

Dieses lag vor allem daran, dass nach dem Abtrennen des Unverseifbaren aus wässrig-alkoholischer Lösung der Alkohol nicht völlig abgetrieben war und dass versucht wurde, aus einer zu verdünnten Lösung die Sulfosäuren auszuschütteln. - Wie auch Wolfen fand+), ist es notwendig, die Konzentration der Salzsäure in der auszuschüttelnden Lösung mindestens auf 2-n zu stellen, um eine genügend "aussalzende Wirkung" auf die Sulfosäuren ausüben und diese durch den Amylalkohol erfassen zu können. Dazu wird die von Unverseifbaren befreite wässrig-alkoholische Lösung weitgehend eingeengt, auf etwa 100 ccm H_2O aufgefüllt und mit 25 ccm HCl konz. versetzt.

Einen weiteren grossen Fortschritt brachte der Vorschlag von Wolfen+), die Mersolsäure vor dem Eindampfen der amylalkoholischen Lösung zu neutralisieren und als Na-Salz auszuwiegen, um einer Zersetzung der Disulfosäure beim sauren Eindampfen vorzubeugen.

Die Vorteile des alkalischen Eindampfens zeigt die Gegenüberstellung folgender Zahlen:

	Mesapon N		Mersolat D	
Mersolat: ber.als Differenz	77.9		76.3	
" gef.nach sauren Eindampfen des Amylalkoholextrakts	74.4	74.3	68.4	68.5
	73.6		67.5	
	75.5		65.7	
" extrahiert mit Amylalkohol und ausgewogen als Na-Salz:	76.4	75.8	77.0	74.7
	76.1		74.3	
	75.0		74.1	
	74.8		73.3	
	77.0			

+) I.G.Bericht Wo, Me Nr. 251 v. 21.4.42.

Besonders beim Mersolat D fällt auf, dass beim sauren Eindampfen des Amylalkohols sehr viel grössere Verluste zu beobachten sind, als beim Eindampfen nach dem Neutralisieren. Durch Einschaltung einer Jod-Vorlage zwischen Vakuumpumpe und Destillationsapparatur konnte auch die Abspaltung von SO_2 beim Trocknen der Sulfosäure nachgewiesen werden.- In der gleichen Richtung liegt die Beobachtung, dass die S.Z. und der S-Gehalt der durch saures Eindampfen isolierten Sulfosäuren häufig kleiner waren als dem Disulfonatgehalt des Ausgangsprodukts entsprach.

Beim Nacharbeiten des Wolfener Vorschlags+) war aufgefallen, dass in dem ausgewogenen Na-Salz ein erhebliches Missverhältnis von Chlorid zu Mersolat bestand (~9:1), da der Amylalkohol beim Ausschütteln der stark salzsauren Lösung viel HCl aufnimmt. Wir haben daher die Vorschrift abgewandelt, indem wir den Amylalkoholauszug zunächst im Vakuum zu 2/3 einengten (wobei eine Zersetzung der Sulfosäuren noch nicht zu befürchten ist), so die Hauptmenge Salzsäure entfernten und dann erst neutralisierten und zur Trockne eindampften.

Wie schon oben erwähnt, ist für Mersolat D der Amylalkohol zur Extraktion der Sulfosäuren besser geeignet als Iso-butanol.- Es lag daher nahe, an Hand einiger Proben systematisch verschiedene Lösungsmittel auf ihre Eignung zum Ausschütteln der Sulfosäuren auszuprüfen. Hier lag ebenfalls eine Anregung von Wolfen vor, wonach für eine rein titrimetrische Schnellmethode auch Zyklohexanol und Benzylalkohol zum Ausschütteln vorgeschlagen wurden. Die unten angeführten Werte wurden sämtlich durch Neutralisation des Lösungsmittelauszugs vor dem Eindampfen und Auswiegen der Sulfosäuren als Natriumsalz ermittelt. (S.Tabelle S.6).

Wie die Übersicht zeigt, eignen sich die Alkohole weitaus am besten zur Isolierung der Sulfosäuren. Ketone, Äther und chlorierte Kohlenwasserstoffe erfassen alle die Sulfosäuren nur teilweise. Das Optimum der Wirksamkeit scheint bei den Alkoholen bei einer Kettenlänge von 5-6 C-Atomen zu liegen; denn Isobutanol und Isoheptanol sind deutlich weniger geeignet als Iso-amylalkohol, n-Hexanol, i-Hexanol und Zyklohexanol.- In die Übersicht wurden auch 2 Proben Disulfonat einbezogen. Die Probe Disulfonat 1 wurde gewonnen, in-dem

+) I.G.Bericht Wo, Me Nr. 251 v.21.4.42.

1.) Reinmersolat	Lösungsmittel zum Ausschütteln der Sulfosäure.	Mesapon N %	Mersolat D Muster 1 %	Mersolat D Muster 2 %	Mersolat D Muster 3 %	Disulfonat 1 Me 947 %	Disulfonat 2 Me 947 %
) Reinmersolatgehalt (Differenz)		77,8	76,3	68,6	75,6	69,4	73,5
) Mersolat gefunden durch Extraktion.	a) Isobutanol Kp.108°	77,5	71,0	64,0 62,1 65,1 } 64,2	-	-	-
	b) Isoamylalkohol Kp.130°	75,8	74,7	67,6 67,2 67,1 67,7 } 67,4	76,3 77,9 } 77,1	70,1 68,8 68,8 69,0 } 69,2	67,0 67,4 } 67,2
	c) n-Hexanol Kp.158°	-	74,9 76,6 75,9 } 75,8	-	75,6 73,8 } 74,7	65,5 65,2 64,2 } 65,0	-
	d) i-Hexanol Kp.148°	-	75,6 74,7 74,0 73,6 } 74,5	65,2	74,2	64,7 62,4 } 63,5	-
	e) Isoheptanol Kp.159°	-	66,5	59,9	-	59	-
	f) Zyklohexanol Kp.160°	-	76,4	-	-	71,5 71,8 71,3 } 71,5	73,4 74,0 } 73,7
	g) Benzylalkohol Kp.206°		Nicht durchführbar!				
	h) Äthyläther	-	50	-	-	-	-
	i) Propyläther	-	25	-	-	-	-
	k) Isoamyläther	-	23	-	-	-	-
	l) Isobutyron	-	57	-	-	-	-
	m) Methylenchlorid	-	50	-	-	-	-
	n) Trichloräthylen	-	58	-	-	-	-

Die rot unterstrichenen Werte stimmen innerhalb 2% mit den nach der Differenzmethode gefundenen Werten überein.

00002114

KODAK SAFETY FILM

00002115

Mersol D durch Pentanfällung *) in seinen Mono- und Disulfochloridanteil zerlegt und letzterer für sich verseift wurde.- Die zweite Probe Disulfonat wurde aus den sogenannten "Unterlaugen" bei Aussalzversuchen zur Darstellung salzarmer Sulfonate gewonnen.- Hier erwies sich in beiden Fällen Zyklohexanol geeignet, die Sulfosäuren quantitativ zu erfassen; die Werte fallen - bedingt durch die Schwerflüchtigkeit des Zyklohexanols- sogar eher zu hoch als zu tief aus, während Isoamylalkohol hier nur in einem Fall brauchbar war. Es ist verständlich, dass in solchen Sonderfällen mit stärkeren Schwankungen zu rechnen ist als bei normalen Mersolaten.-

Für die allgemeine Praxis erscheint der Iso-amylalkohol bisher das bestgeeignete Lösungsmittel zur Isolierung und Bestimmung der Mersolsäure zu sein, da er einen niedrigeren Siedepunkt als die C_6-Alkohole hat.

Es dürfte nicht schwer sein, die Seifenfabriken damit ausreichend zu versorgen, da er in Leuna bei der Iso-butylölsynthese in genügender Menge anfällt. - Wir geben abschliessend noch einige Analysen von in letzter Zeit untersuchten Betriebsproben, sowie die Vorschrift zur direkten Bestimmung des Mersolats in neutralölfreien Lösungen.

	Mersol D KW.596871 v.7.10.42	Mersolat v.Elbing v.20.11.42	Mersol D v. 5.12.42	Mersol D KW.596771 v.6.1.43
Reinmersol	84.6 %	-	83 %	82,4 %
Mersolat (Differenz)	83.9 %	35.0 %	84,3 %	83,5 %
Mersolat (Amylalkohol-extrakt)	84.1 %	35.3 %	83,3 %	82,9 %

Die Ergebnisse stimmen im Mittel also auf 1-2 % überein.

Vorschrift zur direkten Bestimmung von Mersolat:

20 g (= e) Mersolat werden wie üblich vom Unverseifbaren befreit und auf 500 ccm im Messkolben aufgefüllt. 100 ccm der neutralölfreien Lösung werden auf dem Wasserbad eingeengt. Der Rückstand wird in 50 ccm Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gefüllt, mit zweimal 25 ccm Wasser und schliesslich 25 ccm konz. Salzsäure nachgespült und dreimal mit Amylalkohol (40, 20 und 20 ccm) kräftig je 2 Min. ausgeschüttelt.

Die Amylalkoholextrakte werden in einen 100 ccm-Messkolben gefüllt, der Scheidetrichter mit wenig Amylalkohol nachgespült und

*) Laborbericht Asinger, Naggatz, Me Nr. 292/772 v.22.9.41

dieser Waschalkohol ebenfalls in den Messkolben gefüllt. Der Kolben wird mit Amylalkohol zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Man filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter (zur Entfernung des Wassers und Kochsalzes).

50 ccm des Filtrates werden in einem tarierten Fraktionier- oder Claisenkolben im Vakuum bei möglichst niedriger Badtemperatur zu 2/3 eingedampft, die amylalkoholische Lösung mit n/2-alkoholischer Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert (Verbrauch = g ccm) und die neutralisierte Lösung in einer offenen Kristallisierschale+) auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Sie wird im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Der Rückstand beträgt h Gramm. Er wird in Wasser gelöst und auf ein Volumen von 250,0 ccm gestellt. In 50 ccm wird mit 0,1-n Silbernitratlösung das Kochsalz titriert (Verbrauch = i ccm). Dann ist der Gehalt an Mersolat

$$M' = \frac{20 \cdot (h - 0{,}0292\ i) \cdot 100}{g}\ \%\ \text{Mersolat.}$$

C) <u>Analyse von Seifen und Waschmitteln.</u>

Wie schon oben erwähnt, standen zur Analyse von mersolathaltigen Waschmitteln eine Methode der Schicht-A.G. und eine Methode der I.G. zur Verfügung, die im Protokoll einer gemeinsamen Besprechung im Unionhaus Berlin v. 13.6.41 niedergelegt wurden. Sie wurden beide im Sommer 1942 neu gefasst und dienten als Grundlage für einen umfangreichen Analysenaustausch zwischen beiden Firmen.- Ausserdem hatte auch Henkel eine Analysenvorschrift veröffentlicht.

Die I.G.-Methode ist für hochprozentige Proben entwickelt worden, während die Schicht-Methode mehr für Waschpulver zugeschnitten erscheint. Demgemäss ergeben sich nach Schicht Schwierigkeiten bei der Analyse hochprozentiger Mersolatseifen und entsprechend für die I.G.-Methode bei Waschpulvern.

Beim Arbeiten nach der Methode Schicht wird die Probe in Wasser gelöst, stark salzsauer gestellt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherauszüge werden mit Wasser gewaschen und enthalten Unverseifbares und Fettsäure. Aus den Sauerwässern wird die Mersolsäure mit Amylalkohol ausgezogen und als solche gewogen.- Die Ergebnisse des Analysenaustausches zeigen, dass Schicht nach der eigenen Methode etwas zuviel Mersolsäure findet, während die

---

+) Der Kolben ist nach dem Überführen der Lösung in die Kristallisierschale mit etwas Wasser bezw. Methanol nachzuspülen.

I.G. zu wenig findet.- Bei fettsäurehaltigen Proben wurde in den I.G.-Laboratorien häufig merklich zu wenig Fettsäure und zu viel Mersolat gefunden.

Gegen die Methode Schicht wurden an Einwänden erhoben:

1. Unlöslichkeit von Oxy-Fettsäuren in Petroläther.
2. Aufnahme von Sulfosäure in die Petrolätherschicht, deren Auswaschen zu Störungen Anlass gibt.
3. Missverhältnis zwischen Auswaage und Kolbengewicht.

Da Oxy-Fettsäuren für die Seifenherstellung nicht in Frage kommen, entfällt der erste Einwand.

Die Aufnahme von Mersolsäure in die Petrolätherschicht ist nicht störend bei den fettsäurefreien und fettsäurearmen Waschpulvern. Sie ist dann leicht mit Wasser auszuwaschen. -, Bei Gegenwart von viel Fettsäure bilden sich dagegen hartnäckige Emulsionen, die sich nur langsam trennen. Wir haben zur Beschleunigung des Arbeitens Äthylalkohol zugesetzt, doch begünstigt dieser augenscheinlich, dass auch Fettsäure ausgewaschen wird und verloren geht. Auch bei hochprozentigen, fettsäurefreien Mersolatproben können sich beim Auswaschen Störungen ergeben. Das Unverseifbare ist in solchen Fällen vielfach dunkelbraun und enthält bis zu 3 % S.

Das Ausschütteln mit Amylalkohol geht nicht glatt von statten, wenn Tylose zugegen ist. Man findet in diesen Fällen leicht zu hohe Werte.

Die Auswaage der Mersolsäure nach Schicht ist tatsächlich sehr klein, (Bei einem 10%igen Waschpulver um 200 mg). Dieser Nachteil liesse sich aber leicht beheben, wenn nicht zweimal 1/10 des Amylalkoholauszugs, sondern nur einmal die Hälfte eingedampft würde.

Bein Arbeiten nach der I.G.-Methode wird das Unverseifbare aus alkalischer, 50%ig-wässrig-alkoholischer Lösung mit Petroläther ausgeschüttelt, die Fettsäure nach Ansäuern mit Essigsäure in Äther aufgenommen, die Mersolsäure aus salzsaurer Lösung entweder mit Isobutanol kontinuierlich extrahiert, oder mit Amylalkohol ausgeschüttelt.- Da im letzteren Fall als Na-Salz gewogen wird, ist vor dem Ausschütteln des Amylalkohols die Essigsäure abzudampfen.

Schicht findet nach der I.G.-Methode meistens zu hohe Werte, die I.G. etwas zu niedrige Werte.

Der Vorteil der I.G.-Methode besteht darin, dass durch die Essigsäure nur Fettsäure, nicht aber Mersolsäure aus ihren Salzen in

00002118

Freiheit gesetzt wird.

Gegen die I.G.-Methode wurde u.a. eingewandt, dass die durch Abdampfen des Äthers erhaltene Fettsäure Essigsäure gebunden halten soll. Bei genügendem Durchleiten von Luft oder Anwendung von Vakuum beim Trocknen der Fettsäure ist jedoch keine Essigsäure nachzuweisen.

Bei der kritischen Nachprüfung an Proben bekannter Zusammensetzung fielen uns aber noch eine Reihe anderer Fehlerquellen auf.

1. Der als Lösungsmittel verwendete 50%ige Alkohol erweist sich als ungeeignet für Waschpulver, vor allem für solche mit grösserem Karbonatgehalt. Die darin unlöslichen anorganischen Salze lassen sich -insbesondere bei Gegenwart von Tylose- nur schlecht abfiltrieren und halten ausserdem hartnäckig Teile von Mersolat und Unverseifbarem gebunden, die sich durch Auswaschen nicht wieder entfernen lassen.
2. Bei fettsäurefreien Pulvern findet sich immer als Ätherrückstand eine kleine Menge -etwa 0,3 %- einer ölig-braunen Substanz, die aber keine Fettsäure darstellt. Nach dem S-Gehalt, der S.Z. und der Asche nach zu urteilen, handelt es sich um ein Gemisch von Mersolat mit etwas Mersolsäure, das durch den Wassergehalt des Äthers eingeschleppt wird.
3. Da das Mersolat nach Ausschütteln mit Amylalkohol als Na-Salz gewogen wird, ist es notwendig, vorher die Essigsäure abzudampfen, was sich als sehr zeitraubend erweist. - Ausserdem fallen die Mersolatwerte aus den unter 1. und 2. und weiter oben im Abschnitt B) erwähnten Gründen meist zu tief aus.

Wir haben versucht, die Mängel auszugleichen und ausserdem die für die Analyse benötigte Zeit herabzusetzen.

Zu 1. Karbonathaltige Waschmittel wurden durch Zugabe von Salzsäure zersetzt und die störende Salzsäure ausgetrieben. - Der Zusatz von Alkohol wurde so niedrig bemessen, dass kein Ausfall anorganischer Salze mehr stattfand, eine klare Schichtentrennung beim Ausschütteln mit Petroläther aber noch gewährleistet war.- Bei Waschpulvern reichten dann meistens 20 % Alkoholzusatz aus. Das langwierige Abfiltrieren der Salze fiel dann fort.

Zu 2. und 3. Die neutralölfreie Lösung wurde geteilt. In einem aliquoten Teil wurden nach Ausschütteln mit Amylalkohol bestimmt: Mersolat + Seife, in einem anderen Teil Fettsäure. War deren Gehalt

< 1 %, so wurde er vernachlässigt; bei höheren Gehalten wurde mittels der V.Z. aus dem Fettsäuregehalt die Seife errechnet und von der Summe Mersolat + Seife abgezogen. - Wie untenstehende Tabelle zeigt, bewährte sich diese Schnellmethode sehr gut bei fettsäurefreien Pulvern. Für seifenhaltige Produkte konnte sie sich aber infolge Störungen ungeklärter Art nicht durchsetzen. Versuche, die Essigsäure zum Abscheiden der Fettsäure durch Ameisensäure zu ersetzen, scheiterten.

Analysenergebnisse mersolathaltiger Waschmittel.

A) Zusammensetzung:

	Waschpulverproben Nr.			
	Me I %	Me II %	Me III %	Me IV %
Mersolat D	10	10	10	7,0
Reinmersolat	7,5	7,5	7,5	5,35
Neutralöl	0,12	0,12	0,12	0,1
Seife	-	-	-	5,0
Natriumsulfat	20	20	20	20
Natriumkarbonat	54	41	40)	
Natriumbikarbonat	16	20	16)	68
Natriummetasilikat	-	4	4	-
Natriumpyrophosphat	-	-	5	-
Tylose HB	-	5	5	-

B) Untersuchungsbefunde:

Bestandteile:	I.G.-Methode v.22.6.42				Schnellmethode ohne Abfiltr. der anorganischen Salze			
	Me I %	Me II %	Me III %	Me IV %	Me I %	Me II %	Me III %	Me IV %
Neutralöl	0.23 0.23	0.29			0.17 0.25 0.20	0.32 0.28 0.24	0.25 0.24 0.19	0.36 0.34 0.33
Fettsäure	0.32 0.32	0.33			0.31 0.44 0.35	0.19 0.19 0.18	0.25 0.21 0.15	4.44 4.46 4.19
Seife	-	-			-	-	-	4.62 4.91 4.60
Mersolat	6.58 6.02	5.17			7.21 7.28 7.66 7.74	7.24 7.53	7.27 7.17	5.30 3.68 5.70

-12-

SAFETY FILM

Gelegentlich der Besprechung mit Henkel und Schicht zu Anfang Dezember 1942 wurde unter Berücksichtigung aller Erfahrungen des Analysenaustausches eine einheitliche Analysenmethode entworfen:

Die Probe wird in wässrigem Alkohol gelöst, wenn nötig, vorhandenes Karbonat mit Salzsäure zerstört, und dann aus alkalischer Lösung das Unverseifbare mit Äther oder Petroläther ausgeschüttelt.- Vor der Weiterverarbeitung wird qualitativ auf Fettsäure geprüft. Bei Anwesenheit von Fettsäure wird diese aus essigsaurer Lösung mit Äther ausgeschüttelt.- Bei Abwesenheit von Fettsäure wird dieser Arbeitsgang übergangen. - Nach Vertreiben der Essigsäure und Abscheidung evtl. vorhandener Tylose mit Alkohol wird aus stark salzsaurer Lösung mit Amylalkohol die Mersolsäure ausgeschüttelt. Der Amylalkoholauszug wird nach Abdampfen der Hauptmenge Salzsäure neutralisiert und der Rückstand als Na-Mersolat gewogen. Die Methode entspricht im Prinzip also weitgehend der alten I.G.-Methode. Zweifellos haften ihr noch einige Mängel einer Kompromißlösung an. Zu ihrer Ausfeilung soll sie noch an einem neuen Analysenaustausch ausprobiert werden. Nach Beendigung dieser Gemeinschaftsarbeit werden dann voraussichtlich einheitliche Methoden*) zur Verfügung stehen:

a) Zur Analyse von Mersol,
b) zur Analyse von Mersolat und seinen Lösungen,
c) zur Analyse von mersolathaltigen Waschmitteln.

Damit werden die Arbeiten zur Untersuchung mersolathaltiger Produkte im wesentlichen zum Abschluss kommen, wenn man von Sonderfragen, wie z.B. Bestimmung der Tylose, absieht.

*) Den Wortlaut der Methoden vgl. in den Anlagen zu den Besprechungsprotokollen von Leuna und Ludwigshafen (3.12.42 und 7.12.42).

00002121

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

Vertraulich!

ANALYTICAL METHODS
30/4.02
Box #4

Bericht Nr.: 852 / II

Datum: 1.2.1943

Betrieb: Braunkohlen-Vergasung

Überschrift: Bestimmung geringer Mengen Schwefelkohlenstoff.

Verfasser: Dr.Bankowski

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3589 – 500 – 369 DinA4

Dr.Ba./Wi. Leuna Werke, den 1. Februar 1943.

Bestimmung geringer Mengen Schwefelkohlenstoff.

Die Bestimmung kleiner Mengen Schwefelkohlenstoff in Gasen nach der Piperidin-Methode[1]) führt zu guten Werten. Es ist dabei nicht gleichgültig, in welchen Lösungsmitteln gearbeitet wird. Alkohol, Cyklohexan, Aceton und Isobythylalkohol ergaben unbrauchbare Werte. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen geben einigermassen richtige, aber meist etwas zu tiefe Werte. Benzol und Monochlorbenzol ergeben stets einwandfreie Resultate.

Bei der Analyse von Gas muss also wie auch bereits in der oben zitierten Methode vorgeschrieben, mit Benzol oder Monochlorbenzol gewaschen werden. Vorteilhafterweise setzt man von Haus aus 1% Piperidin zu, um die Absorption des Schwefelkohlenstoffs auch bei grösserer Strömungsgeschwindigkeit quantitativ zu gestalten. Trotz des Piperidinzusatzes muss man zwei hintereinander geschaltete 10-Kugelrohre verwenden und darf die Strömungsgeschwindigkeit nicht über 15 l/h steigern. Nach Beendigung der Absorption wird die Lösung mit dem gewählten Lösungsmittel in einen 50 ccm-Kolben gespült, mit 5 ccm einer 0,25 %igen Kupferoleatlösung (Benzol/oder Monochlorbenzol) versetzt und mit dem gewählten Lösungsmittel aufgefüllt. Der kolorimetrische Vergleich mit einer Standardlösung mit bekanntem CS_2-Gehalt kann sofort erfolgen. Hat sich infolge der Feuchtigkeit des Gases eine leichte Trübung gebildet, kann diese durch Durchgiessen durch ein trockenes Filter ohne weiteres beseitigt werden. Dieselbe Methode kann auch zur Bestimmung kleiner Schwefelkohlenstoffmengen in Lösung verwendet werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Standardlösung von CS_2, Piperidin und Monochlorbenzol (oder Piperidin-Benzol) auch dann nicht haltbar ist, wenn sie in braunen Flaschen aufbewahrt wird. Eine solche Standardlösung verlor z.B. in 15 Tagen 14 %, in 29 Tagen 34 % ihres durch Anfärbung nachweisbaren Schwefelkohlenstoffgehaltes, während dieselbe Probe in einer hellen Flasche in 30 Tagen sogar um 73 % abnahm.

Es wurde nun versucht, eine haltbare Standardlösung zu schaffen, was insbesondere für Reihenuntersuchungen auf Baustellen und in fremden Werken von Bedeutung war. Es war dort manches Mal ein kolorimetrischer Vergleich nicht möglich, sondern lediglich ein Vergleich der Farbtiefe der erhaltenen mit einer Standardlösung. Es gelang, die gesuchte Vergleichsfärbung aus anorganischen Salzen zu erzeugen und dadurch zu einer unbegrenzt haltb n Standardlösung zu gelangen. Man bereitet sich folgende beide Lösungen:

Lösung I: 23,26 g Fe/l und 42,06 g Cu/l. Beide Metalle in Form ihrer Chloride angewandt;

Lösung II: 0,2472 g KCNS/l.

Vor Ausführung der kolorimetrischen Analyse wird die gleiche Anzahl ccm Lösung I und Lösung II gemischt und ergibt dadurch die gewünschte Färbung. Jeder ccm der Lösung I entspricht 0,20 mg CS_2.

Die erhaltene CS_2-Lösung und entsprechend die anorganische wässrige Standardlösung sollen so verdünnt werden, dass nicht mehr als 5 mg

-/

1) Methode der South Metropolitan Gas, Corp. referiert in Brennstoff Chem. 18 465 (1937).

CS_2 in 100 ccm angefärbter Lösung enthalten sind. Bei Ausführung von Reihenanalysen ist es nicht notwendig, die Lösung I und II jedes Mal frisch zu mischen. Die aus ihnen erzeugte Standardfärbung hält sich 4-5 Tage unverändert. Es ist ferner statthaft, die bereits erzeugte Standardfärbung durch Zugabe von Wasser aufzuhellen.

Bankowski

Ø Herren

OI. Sabel /Dr.Jeltsch,
Dr. Menschick /Dr.Eyber,
Dr. Kah,
Dr. Zepf /Dr. Mayrhofer,
HBS. 3mal,
Dr. Bankowski.

00002123

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

Vertraulich!

An Herrn Direktor Dr. Reppe
z. H. Friedrich

ANALYTICAL METHODS
30/4.02
Box #4

Bericht Nr.: 854 / II

Datum: 1.2.43

Betrieb: Analyt.Laboratorium Me 24a

Überschrift: Abtrennung der Di- und Polysulfochloride des Mersols durch Fällung mit Kohlenwasserstoffen.

Verfasser: E c k h a r d t

Bag Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

3569 – 500 – 309 DinA4

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Analytisches Laboratorium
Le 24c

Leuna, am 1.2.1943

Abtrennung der Di- und Polysulfochloride des Mercols durch Fällung mit Kohlenwasserstoffen.

Zusammenfassung:

Die von Asinger und Haggarts beschriebene Methode zur Abtrennung von Disulfochloriden in Sulfochloridgemischen durch Abkühlen einer Pentan-Lösung auf -35° wurde auf ihre Brauchbarkeit für die Mercolanalyse überprüft. - Bei Anwendung von 20 g Substanz und der 10-fachen Volumenmenge Pentan ergab sich bei einer Abkühlung auf -35° ein zu hoher Ausfall an unlöslicher Substanz, die sich nach Prüfung des hydrolysierbaren Chlors als verunreinigt mit Monosulfochlorid erwies. - Die optimalen Bedingungen zur Abtrennung der Di- und Polysulfochloridanteile wurden bei einer Temperatur von -12° bis -15° festgestellt.

Verteiler:
Herren Dir.Dr.Herold
Dr.Spohn
Dr.Asinger
Dr.Smejkal
I.G.-Lu, Dr.Marschmitt
I.G.-Wo, Dr.Ruhrmann
H.D.S.
A.B.S.
Vorfasser
Reserve

Abtrennung der Di- und Polysulfochloride des Mersols durch Fällung mit Kohlenwasserstoffen.

Asinger und Negrata*) beschrieben vor einiger Zeit ein Verfahren, um präparativ aus Dodekansulfochloridgemischen den Disulfochloridanteil abzutrennen. Die Methode beruht darauf, dass eine grössere Menge Dodekansulfochlorid (bis 1,4 kg) in Pentan (3 Ltr.) gelöst und unter Rühren auf -35° abgekühlt wird. Dabei scheidet sich eine ölige Schicht ab, die im wesentlichen aus Disulfochlorid besteht, wie die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors mit Natriumäthylat zeigt. Die Monosulfochloride finden sich in der Pentanschicht gelöst.

Wir haben versucht, diese Methode für analytische Zwecke abzuwandeln. Dazu haben wir die angewandte Menge Substanz auf 20 g herabgesetzt und diese in einem besonders angefertigten Rührgefäss (s.Zeichnung) mit dem 10fachen Volumen Pentan (200 ccm) 30 Min. unter Rühren auf -35° abgekühlt. Die Pentanschicht wird abgegossen, dann an den Rändern haftendes ölhaltiges Disulfochlorid in Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Äthers in einem Fraktionierkolben gewogen. - Die Pentanschicht wird erneut unterkühlt und ein evtl. später Anfall von Disulfochlorid mit dem ersten vereinigt.

Die ersten Versuche mit Mersol D und H ergaben:

Probe	Temperatur	Zeit	Disulfochlorid %		hydrolysierb. Cl %
Mersol D 1 Hydrol.Cl 12,3 % Neutralöl 17,3 %	-35°	2=30'	41.8 42.6 43.5 45.6 43.2 40.7	42.9	16.2 16.2 16.0 15.5 15.9 14.3
Mersol H Hydrol.Cl 5,8 % Neutralöl 50 %	-35°	2=30'	2.6 2.8 2.1 2.4 3.4 3.5 3.3 2.8	2.9	15.7

*) Überbericht Asinger u. Negrata, Ind. Anz. 77

KODAK SAFETY FILM

ide
stoffen.

einiger Zeit ein Ver-
gemischen den Disulfo-
darauf, dass eine grös-
Pentan (8 Ltr.) ge-
Dabei scheidet sich
en aus Disulfochlorid
ren Chlors mit Natrium-
sich in der Pentan-

analytische Zwecke
ge Substanz auf 20 g
efertigten Rührgefäss
(200 ccm) 30 Min. un-
cht wird abgegossen,
ochlorid in Äther auf-
em Fraktionierkolben
rkühlt und ein evtl.
sten vereinigt.
I ergaben:

lorid	hydrolysierb.Cl %
	16.2
	16.2
42.9	16.8
	15.5
	15.9
	14.3
	15.7
2.9	

Die Kontrollbestimmung durch präparative Trennung im Labor. Dr. Bekoldt+) ergab:

Mersol D 1 : 36,0 % Disulfochlorid mit 18,5 % hydrol.Cl
Mersol H : 2,8 % " "

- Der Kleinversuch ergab also bei Mersol D einen wesentlich höheren Disulfochloridgehalt als die präparative Trennung, während bei Mersol H Übereinstimmung erzielt wurde. Andererseits wurde im Vergleich zu früheren Messungen der geringe Disulfochloridgehalt bei Mersol H bezweifelt.

Es waren daher durch Modellversuche die beobachteten Abweichungen zu klären. Zunächst wurde das durch "präparative Trennung" erhaltene Monosulfochlorid mit Pentan im Verhältnis 1:10 erneut unterkühlt. Dabei schieden sich noch fortlaufend schwerlösliche Anteile aus. - Diesem mehrfach unterkühlten"Monosulfochlorid" wurden dann bekannte Mengen Disulfochlorid zugemischt und untersucht, wieviel davon beim abermaligen Rühren bei -35° abgeschieden wird.

Tabelle 1

Mersol	Einwaage Monosulf. Chlorid g	Einwaage Disulfochlorid g	Kühlzeit Min.	Kühltemp. °	Abscheidung g	Disulfochlorid gef. %	Disulfochlorid ber. %	hydrolys. Cl %
-	19.65	-	30	-35°	2.19	11.5	-	11.8
			30	-35°	0.26	1.3	-	10.8
			30	-35°	0.19	0.95	-	10.5
-	22.57++)	0.51	30	-35°	1.24	5.4	2.2	14.0
	21.25++)	1.95	30	-35°	2.79	12.4	8.4	14.75
	6.43++)	4.99	30	-35°	5.43	47.8	44.0	17.25

Die Versuche zeigen:

1.) Die bei erneuter Unterkühlung präparativ gewonnenen Monosulfochlorids auf -35° sich abscheidenden Anteile sind nicht Disulfochloride, sondern, wie die Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors zeigt, Monosulfochloride:

$C_{15}-H_{31}SO_2Cl$: Ber. 11,2 % Cl
$C_{15}-H_{30}(SO_2Cl)_2$: Ber. 17,1 % Cl.

+) Abweichend von den ursprünglichen Angaben v.Asinger wurde die präparative Trennung durch Abkühlen auf -20° mit der 10fachen Volumenmenge Pentan ausgeführt.

++) Die Proben wurden vor Zugabe des Disulfochlorids zweimal unterkühlt und evtl. Abscheidungen verworfen.

2.) Wird einem disulfochloridfreien Präparat nachträglich eine bekannte Menge Disulfochlorid beigemischt und das Gemisch auf -35° abgekühlt, so wird mehr Substanz abgeschieden, als zugesetzt wurde. Das hydrolysierbare Cl ist ausserdem niedriger, als dem reinen Disulfochlorid entspricht.

3.) Die zuerst angeführten Zahlen von Mersol D (42,9 % Disulfochlorid) müssen daher falsch sein.

Es wurde nun geprüft, bei welcher Temperatur eine Monosulfochloridfraktion beginnt, unlösliche Anteile abzuscheiden.- Beim Rühren bei 0°, -7° und -10° trat noch kein Ausfall ein, während dann bei -15° 12,5 % der eingesetzten Substanz unlöslich zurückblieben.

Die Modellversuche wurden daher in dem Temperaturbereich -10° bis -15° wiederholt:

Einwaage Mersol	Einwaage Monosulfochlorid	Einwaage Disulfochlorid	Kühlzeit	Kühltemp.	Abscheidung	Disulfochlorid gef.	Disulfochlorid ber.	hydrolys. Cl
	g	g	Min.	°	g	%	%	%
--	22.97	1.34	30	-10°	1.30	5.35	5.5	17.35
	20.01	1.87	30	-10°	1.63	8.15	8.55	18.0
-	21.16	0.32	30	-12°	0.15	0.7	1.5	-
	19.54	2.37	30	-12°	2.57	11.7	10.8	17.0
	20.54	2.67+)	30	-12°	2.54	12.35	13.0	-
	21.14	1.63+)	30	-12°	1.14	5.4	7.6	-
-	21.85	0.49	30	-15°	0.56	2.5	2.2	16.75
	21.98	4.15	30	-15°	4.59	17.5	15.9	17.5
Mersol D, Probe 1 20	-	-	30	-10°	6.42	32.1	-	-
20	-	-	30	-12°	6.91	34.5	-	17.65
20	-	-	30	-15°	6.57	32.9	-	18.4
Mersol D, Probe 2					7.08	35.1		17.9
20	-	-	30	-15°	6.42	32.1	-	18.5
					6.40	32.0		17.85
Mersol H			30	-12°	0.12	0.62	-	-
20	-	-			0.19	0.95	-	17.75
			30	-15°	0.32	1.6	-	16.5

+) Die beiden letzten Versuche wurden mit Petroläther (Kp.30-60°) anstelle von Pentan ausgeführt.

00002128

Die Versuchsreihe zeigt:

1.) Bei -10° ist die Abscheidung des Disulfochlorids noch nicht ganz vollständig, bei -15° übersteigt sie bereits die zugesetzte Menge. Es dürfte also günstig sein, die Bestimmung bei etwa -12° bis -13° durchzuführen.

2.) In Mersol D wurden so im Mittel 33 % Disulfochlorid gefunden, während die "präparative Trennung" 36-37 % angibt. Bei Mersol H dürften -10° und -12° als Kühltemperaturen nicht ausreichen. Die Bedingungen sind in diesem Fall etwas schärfer zu wählen.

3.) Der Gehalt an hydrolysierbarem Cl übersteigt in den meisten Fraktionen Disulfochlorid die theoretisch errechnete Menge von 17.1% (für eine Kettenlänge von 15 C-Atomen). Es müssen also noch höhersulfierte Anteile zugegen sein.

4.) Anstelle von Pentan kann auch Petroläther (Kp.30-60°) verwandt werden.

An und für sich wäre es erwünscht gewesen, das Zahlenmaterial noch weiter zu unterbauen, doch ist diese Mehrarbeit z.Zt. nicht zu verantworten, und wir stellen daher die Methode zur Abtrennung der Di- und Polysulfochloride aus Mersol als Näherungsmethode zur Diskussion.

Der Wortlaut der Methode lautet:

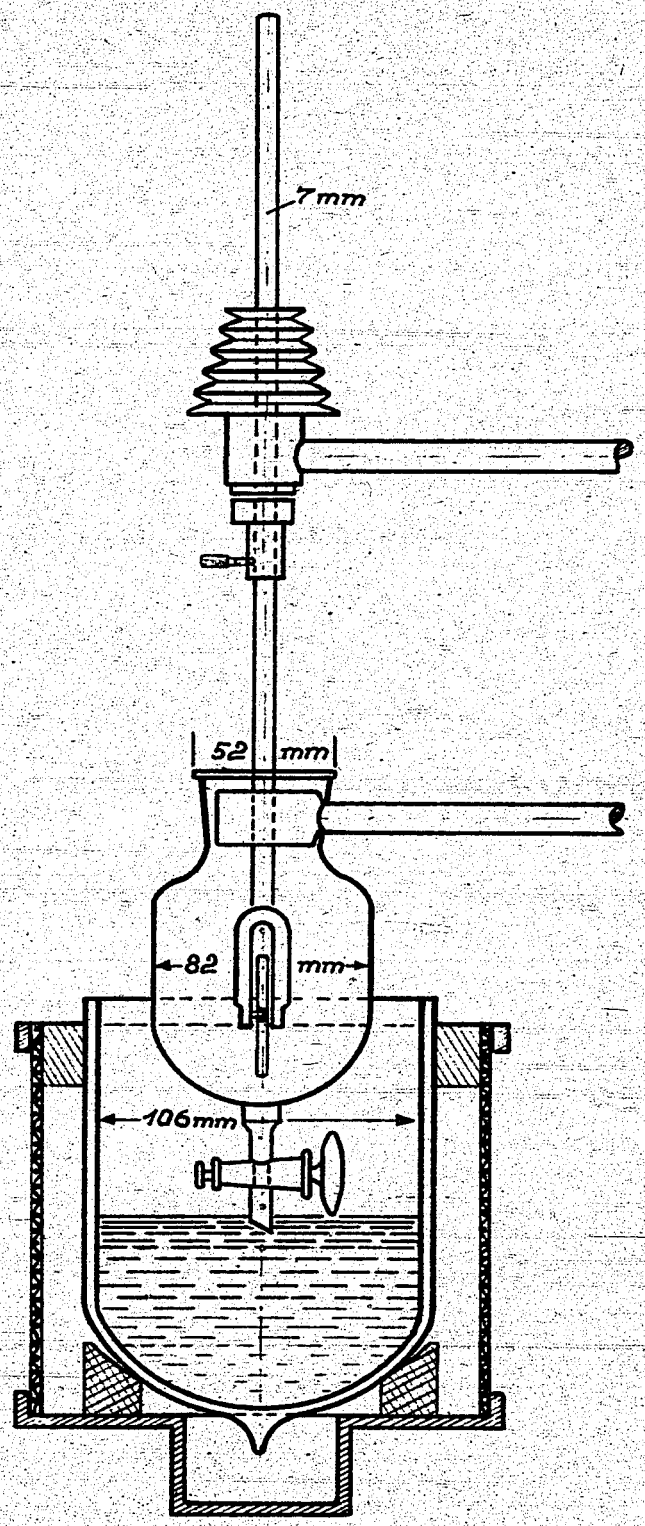
20 g Mersol werden in 200 ccm Pentan (oder Petroläther, Kp. 30-60°) gelöst und unter stetem Rühren auf -12° (bei Mersol D) bezw. -15° (Mersol H) abgekühlt. - Nach 30 Min. wird die Pentanschicht abgegossen und das zurückbleibende zähflüssige Öl in Äther aufgenommen. Die Pentanschicht wird erneut unterkühlt und eine etwa auftretende 2. Abscheidung ebenfalls in Äther aufgenommen. Die vereinigten Ätherauszüge werden eingedampft, der Rückstand im Vakuum getrocknet und gewogen. Wurden a g eingewogen und b g Rückstand gefunden, so beträgt der Disulfochloridanteil

$$\frac{100 \cdot b}{a} \ \%\ .$$

In dem isolierten Disulfochlorid wird das hydrolysierbare Cl in bekannter Weise durch Titration mit Methylat bestimmt. (Vgl. I.G.-Analyse 625).

Apparatur zur Ausfällung von Disulfochloriden aus Mersol durch Fällung mit Pentan bei tiefen Temperaturen.

00002129



0002130

Analytical
Methods
30/4.02
Box 4-6

Vertraulich

Dr. Reinhardt

Bag Target
3043 - 0/4.02

Nr. 233

00002131

Dr. Rumscheidt

Über die Flüchtigkeit von H_2S in Lösungen mit verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.

00002132

Über die Flüchtigkeit von H_2S in Lösungen mit verschiedener Wasserstoffionenkonzentration.

Zweck der Untersuchung.

Zur Beurteilung der im Rückkühlwasserklärbetrieb umlaufenden Wässer (Rohwasser) ist es von Wichtigkeit, neben dem Gesamt-Sulfid-Gehalt auch denjenigen Anteil zu kennen, der sich in Berührung mit Luft z.B. im Kühlturm verflüchtigt. Bei der Bearbeitung des Problems der Beseitigung von H_2S aus Rohwasser wurde die Frage nach der Bestimmbarkeit dieses "flüchtigen" Sulfid-Schwefels aufgeworfen und eine Bearbeitung dieser Frage angeregt.

Theoretischer Teil.

Die Bestimmung von Sulfid-Schwefel erfolgt in der Regel mit Cadmium- oder Zinkacetat und anschliessenderTitration des entstandenen CdS bezw. ZnS. Eine Bestimmungsmethode für sogenannten freien oder flüchtigen nicht ionisierten Sulfid-Schwefel konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Der qualitative Nachweis von gebundenem Sulfidschwefel soll mit gewissen Einschränkungen mit Hilfe von Nitroprussidnatrium möglich sein.

Über den Zustand gelöster Sulfide.

Auf der Suche nach einer Methode zur Bestimmung von fl. Sulfidschwefel ist es notwendig, sich über den Zustand eines in wässeriger Lösung befindlichen Sulfids klar zu werden. Praktisch löslich sind allein die Sulfide der Alkalien; die Erdalkalisulfide lösen sich nur in dem Maße wie Hydrosulfid gebildet wird; Magnesium- und Aluminiumsulfide liefern bei der Behandlung mit Wasser die entsprechenden Hydroxyde und einen mehr oder minder lebhaften Schwefelwasserstoffstrom (Darstellung von reinem H_2S).

Entsprechend der Tatsache, daß H_2S eine schwache Säure ist, werden ihre Salze - die löslichen Sulfide - durch Wasser mehr oder minder stark hydrolisiert, ein Vorgang der folgendermaßen formuliert werden kann:

I $(Me_2)S + H_2O \quad \text{---} \quad (Me)OH + (Me)SH$

$S'' + HOH \quad \text{---} \quad (OH)' + (SH)' \qquad (1)$

II $(Me)SH + H_2O \quad \text{---} \quad (Me)OH + H_2S$

$(SH)' + HOH \quad \text{---} \quad (OH)' + H_2S \qquad (2)$

In der wässrigen Lösung eines Sulfids ist also <u>stets</u> naben S'' und $(SH)'$ H_2S vorhanden.

Der Umfang der Hydrolyse (Hydrolysengrad) wird bestimmt durch die Hydrolysenkonstante:

$$k_H = \frac{(OH)' \cdot (SH)'}{(S'')} = 10 \qquad (3)$$

Mit Hilfe dieser Formel kann bei bekannter Hydroxylionen - konzentration jederzeit das Verhältnis $(SH') : (S'')$ berechnet werden. Für eine Reihe von (OH')- Werten sind in der folgenden Tabelle die entsprechenden (S'')-Werte zusammengestellt:

<u>Tabelle 1</u>

Lösung			
1 n	sauer : $(OH)'$	$= 1{,}1 \cdot 10^{-14}$	: $(S)'' = 1{,}1 \cdot 10^{-15} \cdot (SH)'$
	neutral: $(OH)'$	$= 1{,}1 \cdot 10^{-7}$	: $(S)'' = 1{,}1 \cdot 10^{-8} \cdot (SH)'$
1 n	basisch: $(OH)'$	$= 1$	: $(S)'' = 0{,}1 \cdot (SH)'$
10 n	basisch: $(OH)'$	$= 10$	: $(S)'' = (SH)'$

Über die bei der Hydrolyse entstehende H_2S - Konzentration gibt die Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs:

$$k_{H_2S} = \frac{(SH') \cdot (H^+)}{(H_2S)} = 9{,}1 \cdot 10^{-8} \qquad (4)$$

in Verbindung mit k_H-Aufschluss.

00002134

Bei bekannter (H') - Konzentration läßt sich auf Grund dieser Formel das Verhältnis (SH') : (H_2S) berechnen. Es gilt für die folgenden Flüssigkeiten:

Tabelle 2

1 n sauer	: (H') = 1 ;	(H_2S) = 1,1 . 10^{+7} . (HS')
neutral	: (H') = $1{,}1 \cdot 10^{-7}$;	H_2S = 1,2 . (SH')
n/100 basisch	(H') = $1{,}2 \cdot 10^{-12}$	H_2S = 1,3 . 10^{-5} (SH')
1 n basisch	(H') = $1{,}2 \cdot 10^{-14}$	H_2S = 1,3 . 10^{-7} . (SH')

Über die Berechnung der Konzentration von Hydrolyseprodukten.

Durch Kombination von k_H u. k_{H_2S} kann die Konzentration der bei der Hydrolyse entstehenden Produkte berechnet werden; dies sei an folgenden Beispielen erläutert:[1]

A. Gegeben sei eine 1 molare Na_2S-Lösung, gesucht wird der Hydrolysengrad a.

Da bei der Hydrolyse x_ninmolekulare Mengen OH' und SH' entstehen - s.Gl.(1) - ist

(OH') = (SH') = x; dann ist (S") = 1 − x und man erhält:

$$k_H = \frac{x^2}{1-x} = 10 \qquad x = 0{,}92$$

(OH') = (SH') = 0,92; (S") = 0,08.

Eine 1 molare Na_2S-Lösung besteht also zu 91 % aus Hydrosulfid.

B. Gegeben sei eine 1 molare Na_2S-Lösung; gesucht: (OH'), (SH'), (S") und (H_2S).

Setzt man unter Berücksichtigung der Beziehung (H').(OH') = k_w = $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ für (H') k_w : (OH') in Formel (4) ein, so ergibt sich

1) vgl. J.Knox, Z.elektr.Ch. 12 477 . (1906)

$$\frac{k_{H_2S}}{k_W} = \frac{(SH')}{(H_2S)\cdot(OH')}$$

Nun entstehen gemäß (2) äquimolekulare Mengen OH^- und H_2S; bezeichnet man diese mit x, so ist

$$\frac{k_{H_2S}}{k_W} = \frac{1 - x}{x^2} \qquad x = 3{,}64 \cdot 10^{-4}$$

$(OH') = (H_2S) = 3{,}64 \cdot 10^{-4}$ (SH') etwa = 1

$(H^+) = k_W : (OH') = 3{,}3 \cdot 10^{-11}$.

Unter Benutzung von k_H und der Werte für (SH') und (H^+) findet man

$(S'') = 3{,}6 \cdot 10^{-5}$.

Die gesuchten Werte sind also:

$(H_2S) = (OH') = 3{,}6 \cdot 10^{-4}$ $(SH') = 1$ $(H^+) = 3{,}3 \cdot 10^{-11}$.

In ähnlicher Weise wurden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte gefunden:

Tabelle 3

Lösung	(S'')	(SH')	(H_2S)	(H^+)	(OH')
n mol. Na_2S	0,09	0,91	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	0,91
1 mol. NaHS	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	1	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-11}$	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$
1 mol. NH_4HS	$< 2{,}3 \cdot 10^{-6}$	1	$> 5{,}6 \cdot 10^{-3}$	$> 5{,}1 \cdot 10^{-10}$	$< 2{,}3 \cdot 10^{-5}$
gesätt. H_2S	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$	$0{,}95 \cdot 10^{-4}$	0,1	$0{,}95 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$
gesätt. H_2S + 1 n/HCl	$1{,}1 \cdot 10^{-23}$	$0{,}91 \cdot 10^{-8}$	0,1	1	$0{,}2 \cdot 10^{-14}$

00002136

Die für NH_4SH angegebenen Zahlen wurden erhalten unter Annahme, daß die Dissociation des bei der Hydrolyse entstehenden NH_4OH durch das vorhandene NH_4HS nicht beeinflusst wird. Diese Annahme ist nicht ganz zutreffend. In Wirklichkeit wird also der Wert für $(OH') \cdot (SH')$ kleiner; für (H_2S) u. (H') größer als angegeben.

Für eine 1 n $Ca(SH)_2$-Lösung gelten die gleichen Angaben wie für eine 1 n NaHS-Lösung.

Ergebnis der Berechnungen.

Aus Tabelle 3 und den oben gemachten Ausführungen ist zu entnehmen

1.) die wässrigen Lösungen der reinen Sulfide sind sämtlich stark hydrolisiert (gegenüber der Konzentration an Hydrosulfid spielt die S''-Konzentration eine nur untergeordnete Rolle).

2.) mit zunehmender OH-Konzentration wird die Hydrolyse zurückgedrüngt, aber erst bei $(OH') = 10$ ist $(S'') = (SH')$.

3.) In der Lösung eines Sulfids ist stets H_2S vorhanden, dessen Konzentration von der OH' bezw. $H^{\cdot}$-Konzentration abhängt - ausserdem in geringem Maße von der Temperatur.

4.) Je größer die OH'-Konzentration ist, umso kleiner wird der H_2S-Wert. In der sehr stark alkalischen 1 mol. Na_2S-Lösung $(H^{\cdot}) = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$ ist die H_2S-Konzentration gegenüber (SH') und (S'') verschwindend klein, aber schon in einer 1 mol. NaHS-Lösung ist (H_2S) 10 mal so groß wie (S'') und in einer 1 mol (NH_4HS)-Lösung übertrifft (H_2S) (S'') um ein vielfaches. Bei dieser Lösung ist die durch Hydrolyse gebildete H_2S-Konzentration unter Berücksichtigung der überhaupt möglichen schon recht beträchtlich.

Nach Maßgabe wie H_2S aus dem Hydrolysengleichgewicht $(H' + H_2O = OH' + H_2S)$ entfernt wird, wird H_2S auf Kosten von Hydrosulfid nachgebildet bis praktisch die Konzentration an (SH') und damit auch an S'' gleich null ist. Aus der wässrigen Lösung eines Sulfids läßt sich also der gesamte Sulfidschwefel in Form von Schwefelwasserstoff austreiben.

Da also einerseits ein chemisch-analytisches Unterscheidungsmerkmal für flüchtigen(nichtionisierten) und nicht flüchtigen (ionisierten) Sulfid-Schwefel fehlt, andererseits der gesamte Sulfid-Schwefel auf physikalischem Wege als H_2S - Gas verflüchtigt werden kann, ist <u>der Versuch eine Bestimmungsmethode für die beiden Sulfidarten zu finden aussichtslos</u>.

<u>Folgerungen f.d.Analyse techn. Sulfidgemische.</u>

Diese Folgerungen sind natürlich auch auf die in dem schwach alkalischen Rohwasser vorliegenden Sulfid-Schwefelwasserstoffmischungen anzuwenden. Entsprechend der Dissoziationskonstanten k_H und k_{H_2S}, der Temperatur und der Konzentration an H und physikalisch gelöstem H_2S sind hier die Werte für ($S^{"}$) und ($SH^{'}$) und die aus der Hydrolyse stammende H_2S-Konzentration gegeben. Leitet man nun ein inertes Gas durch das Gemisch, so wird Schwefelwasserstoff verflüchtigt. Mit der Menge des durchgeleiteten Gases nimmt entsprechend dem sinkenden H_2S Partialdruck des Gemisches die Menge des verflüchtigten H_2S ab. Trägt man also die zum Austreiben angewandte Gasmenge und die gefundenen H_2S -Mengen ausgedrückt in Gewichtseinheiten oder Prozenten in ein Koordinaten-System ein, so wird sich eine parabel-ähnliche Kurve ergeben. <u>An Stelle der fehlenden Analysenmethode kann diese Kurve zur Charakterisierung eines H_2S-S Gemisches dienen</u>. Sie sei im folgenden H_2S-Kurve genannt. Zu Vergleichszwecken empfiehlt sich die Angabe der abgetriebenen H_2S-Mengen in Prozent der Gesamt $S^{'}$-Konzentration der Lösung.

Es ist zu beachten, daß die an verschiedenen Wässern gewonnenen Kurven nur dann einen Vergleichswert besitzen, wenn genau die gleichen Versuchsbedingungen bei der Untersuchung eingehalten wurden: nämlich gleiche Temperatur, gleiche Gasart, Gasgeschwindigkeit und Verteilung des Gasstromes in der Flüssigkeit.

Bei der Berechnung der Konzentrationen von Hydrolyseprodukten einer reinen Sulfidlösung wurde gezeigt, daß eine zwangsläufige Abhängigkeit zwischen ($H^{'}$) bezw. ($OH^{'}$) und (H_2S) besteht. Ist aber, wie z.B. beim Rohwasser neben Sulfid auch noch Schwefelwasserstoff gelöst - d.h. liegt ein Gemisch vor - dessen Konzentration an H_2S größer ist,

00002138

als dem Hydrolysegleichgewicht entspricht - so kann auf Grund der H- und der Gesamt-Sulfid-Konzentration die H_2S-Konzentration nicht mehr eindeutig bestimmt werden. Stark gepufferte Lösungen nämlich vermögen eine beträchtliche Menge H_2S aufzunehmen, ohne daß der p_H Wert nennenswert beeinflusst wird. Zwei Lösungen mit gleichem p_H u. gleicher gesamt S Konzentration können sich also unter Umständen in Bezug auf die H_2S-Konzentration erheblich von einander unterscheiden. Durch die gleiche Gasmenge wird also aus der einen Lösung mehr H_2S verflüchtigt als aus der anderen und der Verlauf der H_2S-Kurve ist im I.Falle steiler als im II. Es ist daher nicht angängig, von der H_2S-Kurve eines H_2S-Sulfid Gemisches im Sinne der oben gegebenen Definition auf die H_2S-Konzentration eines Gemisches mit gleichem p_H u. bekannter Gesamt-S-Konzentration zu schliessen. Der p_H Wert eines Sulfidgemisches kann nur nährungsweise zur Beurteilung der H_2S-Konzentration benutzt werden. Stets ist zu bedenken, daß - ausgenommen für reine Sulfid-Lösungen - die H_2S-Kurve einen ganz individuellen Wert besitzt.

Es ist u.E. nicht dienlich zur Charakterisierung des Sulfid-Zustandes der Lösung nur den von einer bestimmten Gasmenge übergetriebenen Schwefelwasserstoff, also nur einen Punkt der Kurve anzugeben. Mit der Kenntnis dieses Punkte ist ja nichts über den Verlauf der H_2S-Kurve und damit auch nichts über das Verhalten der Lösung etwa bei schwankender Belüftung im Kühlturm gesagt. An Hand der Kurve dagegen kann die Belüftung der Lösung innerhalb weiter Grenzen beurteilt werden.

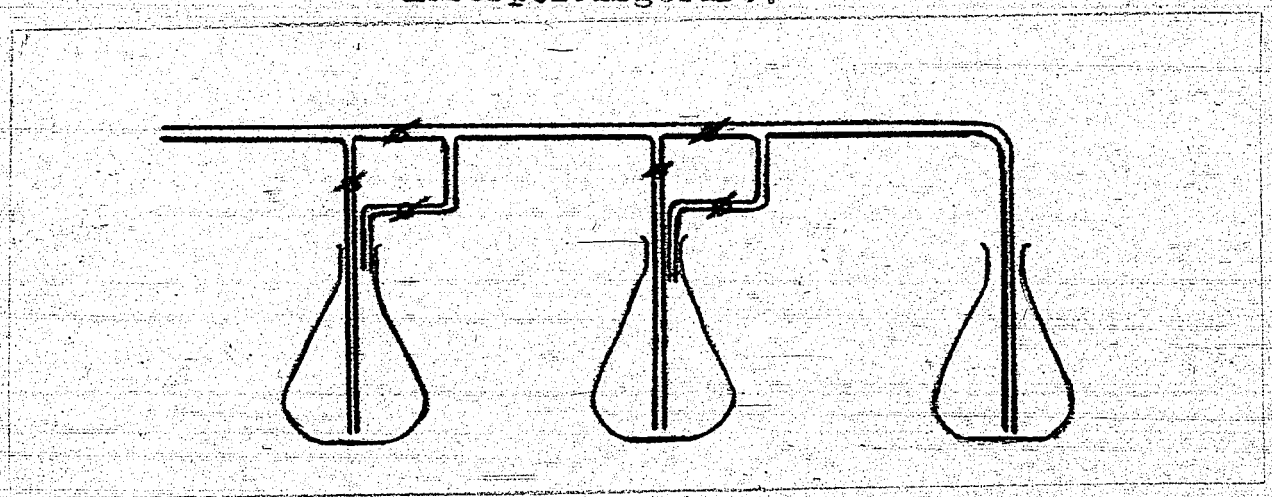
KODAK SAFETY

Experimenteller Teil.

An einer Reihe von H_2S-Sulfid-Gemischen mit bestimmtem p_H und $S^{=}$-Gehalt und an verschiedenen aus dem Neustädter Becken entnommenen Rohwasserproben sind die H_2S-Kurven aufgenommen worden.

Methode. Zur Durchführung der Bestimmungen wurde eine abgemessene Menge Lösung mit bestimmtem S-Gehalt und bestimmtem p_H-Wert in eine Waschflasche mit Glasfilterplatte abgefüllt und in ein Wasserbad gestellt. Dann wurde ein gemessener Strom von sauerstoff-freiem Stickstoff bezw. H_2S durchgeleitet. Das austretende Gas passierte eine ammoniakalische Cadmiumacetatlösung die sich in 2 hintereinandergeschalteten Erlenmeyerkolben befand. Um kontinuierlich arbeiten zu können, war noch ein 3.Kolben vorhanden: bei Abschaltung des 1. diente dieser als Absorptionsgefäß. Die Anordnung sei an folgendem Schema erläutert:

H_2 Bombe → 2 Waschflaschen mit alkal. Pyrogall.Lösung → Strömungsmesser → Waschflasche mit der zu untersuchenden Lösung → Absorptionsgefäße:



x) bedeutet Glas = oder Schraubenquetschhahn.

00002140

Über die Flüchtigkeit von H_2S in Lösungen mit verschiedenem pH.

Die rote Skala gilt für die ausgezogenen Kurven.