

I.G.Ludwigshafen
Untersuchungslaboratorium

8407

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

über die Besprechung der Analytik der Produkte des Oxo-Verfahrens

am 7.12.1942 in Ludwigshafen a.Rh.

Teilnehmer:

Vorsitz:	Dr. Wurzschnitt,	Ludwigshafen
	Dr. Landgraf,	Oxo-Gesellschaft
	Dr. Burgdorf,	Böhme-Fettchemie
	Dr. Blaser) Henkel
	Dr. Hintermaier,	
	Dr. Wolter	
	Dr. Roelen	
	Dr. Büchner	Ruhrchemie
	Dr. Zepf) Leuna
	Dr. Asinger	
	Dr. Gemassmer	
	Dr. Eckardt	
	Dr. Grassner) Oppau
	Dr. Scheuermann	
	Dr. Müller	
	Dr. Amende) Ludwigshafen
	Dr. Eilbracht	
	Dr. Kerckow	

Sitzungsbeginn: 10,05 Uhr.

Wurzschnitt begrüsst die Teilnehmer im Namen von Direktor Dr. Ambros und dankt ihnen für ihre Mitarbeit bei der Ueberprüfung der Methoden.

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

Olefine: Primäröl C_{11/12} und C₁₇.

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

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

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

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

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

Einwaage Bedacht zu nehmen, es sollen aber mindestens $\frac{4}{5}$ des angewandten Essigsäureanhydrids wieder zurückeritriert werden. Es wird auf die von Kaufmann in Fette u. Seifen 1939 S. 513 veröffentlichte Methode hingewiesen, die als vereinbarte Methode gelten und in Streitfällen massgebend sein soll.

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

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

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

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

Roelen berichtet ferner über seine neu ausgearbeitete Oxo-Modell-Synthese, die die Bestimmung der anlagerungsfähigen Olefine bezweckt. Ein Stahlzylinder von etwa 80 ccm Inhalt wird mit 40 ccm Primäröl und dem Katalysator beschickt und mit reinstem Wassergas bei 140°C $\frac{3}{4}$ Stunde unter Schütteln erhitzt, wonach mit Wasser gekühlt und dann nach 20 Minuten bei 180°C mit Wasserstoff hydriert wird. Aus der OH.Z des Reaktionsproduktes wird die J.Z. des ursprünglichen Primäröles berechnet, die den anlagerungsfähigen Olefinen entspricht. Die Methode ist noch im Versuchsstadium und wird von Roelen nach endgültiger Ausarbeitung und Bewährung mitgeteilt werden.

Landgraf teilt mit, dass die betriebliche Ueberwachung des Verlaufes der Oxoreaktion im wesentlichen durch die Bestimmung physikalischer Konstanten, namentlich des Brechungsindex und der Dichte erfolgt.

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

Alkohole: C_{12/13} und C₁₈.

Bezüglich der physikalischen Daten wird vereinbart zu bestimmen:

Dichte $D_{\frac{50}{4}}$ pyknometrisch,

Erstarrungspunkt unter Trocknen mit bei 160°C entwässertem Gips-

(Anlage).

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

Beschluss: Alle Werke prüfen die Molekulargewichtsbestimmung nach Ueberführung in den Essigsäureester und die Bestimmung des Molekulargewichts des ursprünglichen Alkohols durch Ermittlung der Gefrierpunktniedrigung in Naphtalin nach.

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

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

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

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

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

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

Die Bestimmung des Verzweigungsgrades nach der von Oppau vorgeschlagenen Methode wird allgemein als noch nicht vereinbarungsreif empfunden und nur zur Kenntnis genommen. Henkel hat bei Nacharbeitung derselben im C₁₇-Olefin gute Uebereinstimmung mit Oppau, dagegen beim C_{11/12}-Olefin um rund 17% höhere Werte gefunden. Besonders wichtig ist, dass das Antimopentachlorid kurz vor Gebrauch frisch destilliert wird. Teilweise wurden die abgetrennten Paraffine als chlorhaltig nachgewiesen.

Verschiedenes:

Roelen hat zur Ermittlung der endständigen Doppelbindungen die Ozonisierung und darauffolgende Spaltung mit Silberoxyd nach Merseburg angewandt. Er hofft demnächst die Methode mitteilen zu können.

Ueber die Isomerisierung der Olefine mit weitgehender Wanderung der Doppelbindung vom Kettenende nach der Mitte gibt Asinger ausführliche Beispiele, nach denen namentlich Cobaltcarbonyl solche Wanderungen der Doppelbindung verursacht. Im Gegensatz hierzu ruft Nickelcarbonyl Isomerisation dieser Art nicht hervor. Er macht wahrscheinlich, dass diese Isomerisation und die Oxydation in Konkurrenz zueinander stehen, wovon ab die Oxo-Synthese rascher verlaufe. Zum grössten Teil entstehen -Mehy- verzweigte Oxo-Produkte. Auch Baumgarten hat nachgewiesen, dass bei der Sulfonierung von Dodecylen (1) selbst bei 0°C alle Isomeren entstehen.

Beschluss: Die festgelegten Methoden werden an erneuten Austauschmustern von allen bisher am Austausch beteiligten Werken überprüft, ebenso die durch die Spaltung der Sulfonierungsprodukte gegebenen analytischen Möglichkeiten. Die Ruhrchemie wird hierzu je 5 kg Muster von C_{11/12} und C₁₅ Primäröl C_{12/13}-C₁₆-Alkohol rund senden. Ein Austauschtermin für die Ergebnisse wird nach Eingang dieser Austauschmuster vereinbart werden. Landgraf bittet, ihn auch für die Oxo-Gesellschaft in den Erfahrungsaustausch mit einzubeziehen, was zugesagt wird.

Sitzungsschluss 13 oo Uhr.

gsg.

Wurzschmitt Kerckow

Anlage 1

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

Verinbarte Analysenmethode für die Untersuchung der

Oxo-Produkte.

1.) Erstarrungspunkt.

In einem dickwandigen Reagensglas von etwa 2,5 cm lichter Weite und 15 cm Länge werden etwa 50 g Probe mit Hilfe eines Bades, dessen Temperatur etwa 10-15°C über dem erwarteten Erstarrungspunkt liegt, aufgeschmolzen. In die Schmelze werden zur völligen Trocknung einige Gramme Kalziumsulfat-Hydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) eingetragen, das vorher durch mehrstündiges Trocknen bei 170°C entwässert wurde (in gut verschlossener Flasche aufbewahren). Sie werden mittels des Thermometers eingeehrt, als welches zweckmässig ein abgekürztes in 1/10°C geteiltes Thermometer benutzt wird. Das Reagensglas mit der Schmelze wird nunmehr mittels eines Korkringes in ein weiteres Reagensglas als Luftmantel eingesetzt, das in ein Kühlbad eintaucht, dessen Temperatur etwa 5°C unter dem erwarteten Erstarrungspunkt liegt. Nach Unterkühlung der Schmelze um etwa 2°C wird geimpft und das Thermometer in der kristallisierenden Masse langsam auf- und abbewegt, wobei die jetzt einsetzende Temperatursteigerung verfolgt und die erreichte höchste Temperatur als Erstarrungspunkt gewertet wird.

Bei Bestimmung von Erstarrungspunkten, die wenig über Zimmertemperatur liegen, ist ein besonderes Kühlbad entbehrlich. Zu beachten ist, dass das Thermometer bis zum Skalenbeginn in die erstarrende Schmelze eintaucht.

2.) Dichte.

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

3.) Molekulargewicht.

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

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

4.) Säurezahl.

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

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

5.) Verseifungszahl.

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

Blindversuch durchgeführt. Werden für a g Probe als Unterschied zwischen Blind- und Hauptversuch b ccm 0,1 n Lauge verbraucht, so beträgt die Verseifungszahl:

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

6.) Esterzahl.

Der Unterschied zwischen Verseifungs- und Säurezahl ist die Esterzahl:

$$E.Z. = V.Z. - S.Z. \text{ mg KOH/l g.}$$

7.) Hydroxylzahl:

Das zur Bestimmung erforderliche Acetylierungsgemisch wird hergestellt, indem 25 g Essigsäureanhydrid im 100 ccm Messkolben mit reinem trockenem Pyridin zur Marke verdünnt werden. Das Reagens verfärbt sich beim Stehen am Licht und wird deshalb zweckmässig jeweils frisch bereitet:

Die Einwaage hat sich nach der zu erwartenden Hydroxylzahl zu richten, und zwar sind anzuwenden:

Hydroxylzahl	20 g bei einer Hydroxylzahl bis 14 mg KOH/l g
10 g	" " " " " "
5 g	" " " " " "
2 g	" " " " " "
1 g	" " " " " "
0,75 g	" " " " " "
0,6 g	" " " " " "

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

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

8.) Carbonylzahl.

Zur Herstellung des zur Bestimmung erforderlichen Oximierungsgemisches werden 40 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 80 ccm Wasser gelöst, mit 800 ccm (auch benzolvergälltem) Alkohol verdünnt, unter Rühren mit 600 ccm 0,5 n alkoholischer Kalilauge gemischt, mit 10 ccm Indikatorlösung versetzt und vom ausgefallenen Salz abfiltriert. - Die Indikatorlösung wird hergestellt, indem 0,1 g Tetrabromphenolsulfophthalein (Bromphenolblau) mit 3 ccm 0,05 n Natronlauge unter Verreiben gelöst und mit Wasser auf 25 ccm verdünnt werden. (Als Indikator kann auch Methylorange verwendet werden.)

10 g der Probe (bei den ziemlich niedrigen Carbonylzahlen der Olefine und Alkohole ist eine so grosse Einwaage zweckmässig) werden mit 75 ccm des Oximierungsgemisches auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 15 Minuten im schwachen Sieden erhalten und nach einiger Abkühlung mit 0,5 n Salzsäure titriert. Gleichzeitig und in gleicher Weise wird ein Blindversuch durchgeführt. Werden für a g Probe im Hauptversuch b ccm 0,5 n

Salzsäure verbraucht, während der Blindversuch c ccm 0,5 n Salzsäure erfordert, so beträgt die Carbonylzahl:

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

9.) Jodzahl.

Zur Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich:

- a) Bromlösung: 120 g wasserfreies Natriumbromid werden mit 1 Ltr. reinem Methanol gelöst und mit 5,2 ccm elementarem Brom versetzt. Die entstehende Lösung ist wenig schwächer als 0,2 n und fast titerbeständig.
- b) 0,1 n Natriumarseniklösung: 5 g reines Arsentrioxyd werden mit 2 ccm 35%iger Natronlauge und Wasser kochend gelöst, nach Abkühlung mit 1 n Schwefelsäure gegen Lackmuspapier eben angesäuert, mit 20 g Natriumbicarbonat versetzt und mit Wasser zum Liter verdünnt. Die Lösung wird mit 0,1 n Jodlösung auf einen Titer von genau 0,1 n eingestellt. (Die Titerstellung kann auch in saurer Lösung mit 0,1 n Bromatbromidlösung gegen Indigokarmin oder Methylorange erfolgen.)
- c) 0,2%ige wässrige Indigocarmin- oder Methylorangelösung als Indikator.

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

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

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

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

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

in 100 ccm conc. Schwefelsäure gelöst) versetzt und unter Kühlung in Eiswasser gemischt, worauf zentrifugiert und die unlösliche Oelschicht abgelesen wird. Der Unterschied gegen die eingemessene Menge Probe stellt das PSL dar, das in Volumprozent ausgedrückt wird. Um auf den Olefingehalt zu schließen, ist vom PSL noch die der OH.Z., CO.Z. und V.% entsprechende Menge Alkohol, Carbonylverbindung und Ester abzusetzen, die mit Hilfe des in den Olefinen gefundenen Molekulargewichtes aus diesen Kennzahlen errechnet wird.

11.) Nichtalkoholanteil in Fettalkoholen.

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

50 g wasserfreier Fettalkohol¹⁾, dessen Hydroxylzahl zu H bestimmt worden sei, werden in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer ausgestattet ist, mit 100 ccm über Natrium getrocknetem Aether gelöst und der Kolben äusserlich mit Eiswasser gekühlt. Ist die Temperatur der Lösung auf 10°C gesunken, so werden unter Rühren durch den Tropftrichter H · 0,12 g Chlorsulfonsäure so langsam (innerhalb 5 - 10 Minuten) zutropfen gelassen, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 150° steigt, worauf noch der Tropftrichter mit etwas absolutem Aether nachgespült wird. Nunmehr wird der Rührkolben mit einem Wasserbad von 25°C umgeben und noch 1/2 Stunde weitergerührt, wonach an Stelle des Tropftrichters die Saugleitung einer Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird und Chlorwasserstoff und Aether abgesaugt werden.

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

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

Alkohol dann zweimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, mit geblühtem Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration und Nachspülen mit Petroläther aus einem mit Siedesteinen gewogenen Siedekolben, in den sie nach und nach mittels eines Tropftrichters eingebracht werden, auf dem Wasserbad abdestilliert, worauf aus dem Destillationsrückstand die letzten Reste Petroläther mittels Vakuum entfernt werden und der Rückstand gewogen wird.

In diesem Rückstand wird anschliessend die Hydroxylzahl bestimmt.

Würden a g Fettalkohol von der Hydroxylzahl H angewandt und b g Rückstand von der Hydroxylzahl Z gefunden, so enthält der Fettalkohol:

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

gez.
Wurzschmidt Kerckow