

Analyse von Petroleum Sulfonaten

A.S.T.M. Designation D 255-95T
Ausgabe 1965, S. 245.

Na-Sulfonate, Mineralöl, Na-Carboxylate, Wasser, Spurengew.,
Sulfonate, Anorganische Salze und NaOH

Probe in 50 ml. 1% Lösung in Ethanol (60:40), Nitrobenzol, Dichtometer, Wasser best.
Gruppengleichheit NaOH Wasser

Extraktion mit
Petroläther

Petrolätherphase

Mineralöl
Spuren von
Na-Sulfonate

Wische mit 50%igem
n-Propylalkohol

Petrolätherphase

Filtriert, und wagt
bis zum Trocknen

Rückstand
Mineralöl
Spuren v. Na-Sulfonate

Verdichte

Spuren v. Na-
Sulfonate

Korrektion

Mineralöl

Alkoholphase

Na-Sulfonate
Na-Carboxylate
Na-Hydroxyd
Anorganische Salze

Neutralisieren
Volumen messung

Alkohol

Verdampfe
zur Trockne

Rückstand (A)
Na-Sulfonate
Na-Carboxylate
NaOH
Anorg. Salze

Salze mit wassrige. Na₂CO₃

Alkoholphase

Volumen messung

Na-Sulfonate
Na-Carboxylate

Wässrige Phase

Wird verworfen

Alkohol

Verdampfe zur Trockne

Rückstand (B)
Na-Sulfonate
Na-Carboxylate

Reinigen
HCl (1:10) behandeln
Extraktion in Äthylalkohol

Ätherphase

Pulver saure
Carboxylsäure

Wässrige Phase

Wird verworfen

Carbonat
reifest

Korrektion

Abgeschiedenes
H. Na-Sulfonate

Frei waschen von HCl
mit Na₂SO₄ solution

Ätherphase

Schütteln mit wassrige. Na₂SO₄
Filtrieren und kochen bis zur Trockne

Rückstand
Na-Sulfonate
Carboxylsäure

Säurezahl

Carboxyl-Sojfen

Korrektion

Na-Sulfonate

Wässrige Phase

Wird verworfen

Rückstand (A)
Na-Sulfonate
Na-Carboxylate
NaOH
Anorg. Salze

Na-Sulfonate
im Mineralöl

Korrektion

NaOH

Korrektion

Rückstand (B)

Anorg. Salze

Die Methode umfasst die Bestimmung von Mineralöl, N₂-sulfonat, Carboxylat, sauren, anorg. Salz, freies Alkali nebeneinander. Mit geringen Abänderungen ist sie auch auf H- und NH₄-sulfonate anwendbar.

^{Kohlensäureprobe 5)}
Vorbereitung: a) Annähernd 10 g der Probe, auf 0,01 g genau werden in ein 150 cm Recherglas eingewogen. Zugf. 100 cm 50%igen Isopropylalkohol zu und rühre, um das N₂-sulfonat zu lösen und das Öl zu zerlegen, event. erwärmen, um das zu beschleunigen. Überführe quantitativ in einen 500 cm Scheide trichter. Recherglas und Rührstab werden mit 25 cm Isopropylalkohol (50%ig) nachgespült. Ein zweites Mal nachspülen mit 25 cm Isopropylalkohol (81%ig) 20 cm ^{dest.} Wasser werden darauf ⁱⁿ dem Scheide trichter nachgefüllt.

Angesetzte Mengen möglichst genau einhalten, so dass die endgültige Konzentration des Isopropylalkohols im Scheide trichter nicht weniger als 48 Vol% und nicht mehr als 52 Vol% ist.

b) Spüle das Probe Recherglas mit 30 cm Petroläther (30-35°C) und benutze diese P.äther menge um die verbleibende Alkohol Lösung zu extrahieren, die Lösung nicht wird zur Äther phase genommen. Weitere 5 Extraktionen der Alkohol Lösung mit je 30 cm Petroläther unter Verwendung von 2 250 cm Scheide trichtern, wobei die Petroläther extrakt in dem oben genannten 500 cm Scheide trichter gesammelt werden. Überführe die ölfreie Alkohol sulfonat Lösung in die Ausseig bürrette.

Die beiden 250 cm Scheide trichter werden mit 2 Portionen von je 10 cm Isopropylalkohol (50%ig) ausgespült und die des Ausseig bürrette zugeführt werden. Die verbleibende Petr. Äther extrakt werden mit 50 cm Isopropylalkohol (50%ig) ausgewaschen, die auch in die Ausseig bürrette übergeführt werden.

c) Filtriere die kombinierten ^{Petr.} Äther extrakt durch einen kleinen Wollgipspfropfen, der in einem Filter trichter steht, in einen konischen Messzylinder (Gewicht d. Messzylinder voll unter 20 g sein). Wasche Scheide trichter und Filter mit 20 bis 30 cm Petroleum

Petroläther, der gleichzeitig diese Mischgüte der Gesamtheit wird. Verdampfe die Ätherlösung zur Trockne auf einem Dampfbad, wech. Verdamp. der ferner von Petr. Äther oder Alkohol wird noch 15 min weiter getrocknet, wobei kleine Mengen von 99% Isopropylalkohol zugesetzt werden, um das Wasser leichter zu verdampfen. Auf Raumtemp. abkühlen lassen und in einem Vakuumexsiccator bei 3 oder weniger mm Hg Druck auf konstantes Gewicht bringen. Rückstand wird weiterhin mit R. begutachtet.

Wenn es bekannt ist, daß die Probe für flüchtige Kohlenwasserstoffe enthält, ist es vorzuziehen, die gesamten anderen Bestandteile von 100 abzugießen, um den Gehalt an Kohlenwasserstoffen zu erhalten.

d) Eine 1-2g Probe (V) des Ölrückstandes von Abstinenz 5) wird in einem tarierten, ausgeglühten Platin Tiegel gewogen. Mit Bunsenbrenner heizen, bis der Inhalt von Kohlen und Asche, dann heizen, so daß nur Asche u. Kohlenstoff nach Schmelzen d. Asche u. Kohlenstoff übrig bleiben. Weiterheizen im Muffel oder über Brenner bei 600-800°C bis aller Kohlenstoff verbrannt. Abkühlen und 3-4 Tropfen H_2SO_4 (1,84) zugeben. Abschieben und endlich im Muffel bei $800 \pm 50^\circ C$ zu konstantem Gewicht (As).

Ölfreier festgesetzt an festen Bestandteilen

6.9) Prüfe auf Alkalität, ^{gemäß Abstinenz 9b)} wenn alkalisch füge 4-5 Tropfen Phenolphthalein in der ölfreien alkoholischen Lösung von Abstinenz 5.6) und titriere mit 0,5% H_2SO_4 Lösung. Verminde den Verbrauch an H_2SO_4 = Volumen T.)

Falls neutral gemäß Abstinenz 9b, kann verglichen mit

b) Lies das feste Volumen V_1 der ölfreien Alkohol-Lösung ab von Abstinenz 5.6) in der verschalteten Messzylinder ab. Pipettiere in aliquoten Teile von 25 cm in einem tarierten 150 cm-Rechenplan u. verdampfe zur Trockne auf einem Dampfbad.

Werner

904

10. Bestimme den Wassergehalt der Originalprobe nach einer der üblichen Methoden (z.B. Xygoldmethode, Durchschmelzen, oder gewicht des Sulfonats).
11. a) Pipettiere 25 ml einer der enthaltenen und ent-sähten Ethoxylsulfonat-Lösung (7 c) in einen konstanten, ausgeglichenen Platinbech. Verdampfe zur Trockene auf ei-nem Dampfbad und zugebe kleinen Mengen von Iso-propylalkohol oder Aceton. Daim Trockene zu konstantem gewicht im Vakuumofen bei 80° oder bei Atmosphären-druck bei 120°C.

b) Vorsichtig erhitzen u. verschieben in den Muffel bei 400-600°C und abkühlen mit 3-4 Tropfen ^{3-4 Tropfen} Mischung von 36 g H₂SO₄ u. 16 g HNO₃. Anschließend mit 2 HNO₃ mehrmals abkühlen, bis sauren riecht, bis die Asche frei von C ist. Abkühlen und 3-4 Tropfen H₂SO₄ (2-3) zugeben. Abkühlen unter Vermeidung des Verdamp-fens, anschließend in Muffelofen bei 800 ± 50°C zur Gewichtskonstante erhitzen. Gewicht (A2).

12. Spezifisches gewicht der Originalprobe durch übliche Pyknometerbestimmung. Der sp. gew. ist mit WS bezeichnet.

13. Berechnungen

a) Mineralölgehalt.

Berechne den Mineralölgehalt d. Probe wie folgt

$$M. \text{ Ölgehalt } \% = \frac{100 R}{W_1} - \frac{200 A_1, RC}{192.1 + W_1}$$

W₁ = gew. der Probe in Gramm (5 g)

R = gew. d. Ölrückstandes in gr. (5 c)

r = gew. d. Öl rückstandes der für die Berechnung (5 d) genommen wurde

A₁ = gew. d. H₂SO₄-Asche für Ölrückstand in Gramm

C = Äquivalent gew. d. Sulfonate (wenn nicht bestimmt nimmt 865 für den H₂SO₄ nach 5 d)

b) Ölfreier Jersengehalt an Festbestandteilen:

$$\text{Ölfreier Jersengehalt an Solids } \% = \frac{4 S_1 V_1}{W_1} - \frac{3.97 N}{W_1}$$

S_1 : gew. d. Ölfreier Rückstandes in gr. 6 b)

V_1 : Volumen d. alkohol. Sulfonatlösung in cem 6 b)

W_1 : gew. d. Originalprobe in gr. 5 a)

T_1 : Vol. der ^{verbraucht} Schwefelsäure in cem 6 e)

N : Normalität d. Schwefelsäure.

c) Ölfreie u. sahfreie Seifen u. Natrium sulfonategehalt

$$K\% = \frac{2 S_2 V_2 V_1}{(V_1 - 25) W_1}$$

$$\text{Natriumsulfonategehalt } \% = K + \frac{200 A_1 R C}{142.1 r W_1} - D$$

S_2 : gewicht der Sulfonate u. Carboxylatseifen in gr.

V_2 : Vol. d. entw. Alkoholschicht in cem 7 b)

V_1 : Vol. d. alkohol. Sulfonatlösung in cem 6 b)

W_1 : gewicht d. Probe in gr. 5 a)

R : gewicht d. Ölrückstandes in gr.

r : gew. d. Ölrückstandes für d. Veransch. (in gr. 5 d)

A_1 : gew. d. Na₂SO₄-einde von Ölrückstand in gr. 5 d)

C : Äquivalentgew. d. Sulfonats (wenn nicht bestimmt, nimmt man 465 für d. Na₂seife)

D : % gehalt an Na carboxylate der Probe (siehe d)
(Wenn die Probe die H- oder N.H₄-seife der Sulfonsäure und das Äquivalentgewicht nicht bestimmt wird, wird 481 für das H-Seife und 460 für das Natriumseife angenommen)

d)

Carboxyl Seifen.

Berechne den Carboxylseifengehalt der Probe wie folgt:

$$\text{Na carboxylat } \% = \frac{1.07 B K}{180}$$

B : Säurezahl des Rückstandes Seife in 8 c) ausgedrückt als Wirtigung KOH per gr.

K: Prozentgehalt an ölfreiem u. seifreiem Laugen- und Sulfonategehalt (siehe unter c)

e) Anionensiche Lage u. Freies Alkali

Berechnung der anionensichen Lage + Freies Alkali wie folgt:

$$\text{Anion. Lage + freie Alkali } L \% = J - K$$

J = Prozentgehalt der gesamten Festbestandteile ohne H_2O in der Originalprobe (siehe b))

K = Prozentgehalt an ölfreiem, seifreiem Laugen- u. Sulfonategehalt. (siehe unter c))

$$\text{Freies Alkali als NaOH } M \% = \frac{V \cdot N}{W_2}$$

V = Menge verbrauchter Schwefelsäure in cm.

N = Normalität der Schwefelsäure.

W_2 = Gewicht der Probe in gr. (siehe Anleitung 8.6))

$$\text{Anionensiche Lage } \% = L - M$$

f) Durchschnitts Äquivalentgewicht von Sulfonaten
Berechnung der Carboxylat-Laugen-Korrektur für den peroxidierten Sulfonate wie folgt:

Na aufst. äquivalent zu Carboxylat-Lauge G %:

$$0,127 B$$

B = Säurezahl des Rückstandes (Anleitung 8.6))

Berechnung der Asche der emulsierten und emulsierten Laugen wie folgt:

$$\text{Aschegehalt } F \% = \frac{100 A_2}{S_3}$$

907
unter Einwirkung kleiner Menge von Propagator 99% oder Aceton
Trocknen zu konstantem Gewicht (S_1) in einem Vakuumofen
bei 80°C unter weniger als 3 mm Hg Druck oder bei Atmosphärendruck
bei 120°C (Erhöhen der Druck gew. 3-4 bar., Leffores 4-8 bar.)
Der ölfreie Rückstand (S_1) besteht aus Sulfonate, Carboxylat,
u. anorg. Salzen.

Sulfonate

7 a) Pichre den Stopfen der Kesselfläsche und wärme
in einem Wasserbad auf $40-50^\circ\text{C}$ an. Für je 100 ccm der
in der Bürette verbleibenden Alkohol Lösung werden 18 g
wasserfr. Na_2CO_3 zugegeben. Füge vorsichtig davon einige
Körner dem Büretteninhalt bei, unter langsamem Verdampfen
des überschüssigen Petroläthers. Wenn fester der Überkochen vorhe,
gib den Rest des Na_2CO_3 zu. Kräftig schütteln. Lass die beiden
Schichten sich absetzen. Pich ab u. vermenge die ungelöst gebliebenen
festen Teile so schnell wie sie sich am Boden der Sulfonatschicht
absetzen. Die Bürette wird dann in das Wasserbad gebracht
bracht bei $40-50^\circ\text{C}$, bis Trennung der beiden Schichten vollständig
ist. Pich die Sulfonatlösung fast ganz ab.

b) Lass abkühlen auf Raumtemp. (3-4 bar.) Pich die
untere Schicht ganz ab. Dann das Volumen (V_2) der
oberen (Alkohol) Schicht ablesen. Wenn die obere Schicht krümelig
ist, lass sie ein Nacht stehen oder filtriere durch ein Papier-
filter in einen Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen.

c) Pipettiere 50 ccm oder als aliquoten Teil der klaren
Alkoholschicht in ein kalibriertes 150 ccm Reaktionsglas.
Verdampfe zur Trockene auf dem Dampfbad, unter Einwirkung
von wenig Propenol 99% wie oben beschrieben. Trockne zu
konstantem Gewicht im Vakuum von weniger als 3 mm
oder bei Atmosphärendruck bei 120°C , Gewicht des
Rückstandes = $2 S_2$, der Rückstand dient für die Be-
stimmung des Carboxylat reife.

Perborzolat Seife

a) Löse den Rückstand 2) von Abschnitt 7c) in 2 100ccm portions Wasser und überführe die Lösung quantitativ in einen 500ccm Scheidetrichter. Der Bodensatz wird 2 mal mit 25ccm Wasser nachgewaschen. Dann werden 50ccm 12n HCl in den Scheidetrichter gegeben und heftig geschüttelt. Abkühlen lassen und dann die freien Fettsäuren mit 2 mal 100ccm Äthyläther extrahieren. Vereinige die Ätherextrakte in einem 500ccm Scheidetrichter. Wasche die vereinigte Ätherextrakte HCl frei durch Schütteln mit 2 oder mehr 50ccm portions von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ Lösung (20%) die Methyl orange enthält. Die wässrige Lösung wird verworfen.

b) Ziehe so viel Wasser wie möglich von dem gewaschenen Ätherextrakt ab. Lege den Scheidetrichter auf waagrecht und führe vorsichtig ohne Berührung des Schließers f. den Glasstopfens ca. 10g wasserfreies $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ein. Schüttle das Gemisch kräftig 3-4 Minuten lang, unter häufigerem Lüften. Die Ätherlösung wird dann filtriert durch einen kleinen Wollstopfen in einen separierten Erlenmeyer kolben. Scheidetrichter u. Wollstopfen werden mit 20ccm Äthyläther nachgespült. Der Äther wird dann am Dampfbad abdunstet. Dann wird unter 3 mm Hg im Vakuum exsiccator bei Zimmertemp. zur Trockene gedampft.

c) Bestimme die Säurezahl des Rückstandes von b

Anorganische Salze und freies Alkali

1) 2) Anorganische Salze + freies Alkali. Bestimme die anorganischen Salze + freies Alkali Gehalt aus den Daten in Abschnitt 6 u. 7c)

b) Freies Alkali. Wiege etwa 10g der Probe in einen 250ccm Erlenmeyer kolben ein, lege 50ccm Äthylalkohol u. 50ccm Bismut zu und schüttle bis zur Auflösung. Dann wird mit 0.5n H_2SO_4 in Gegenwart von Phenolphthalein titriert.