

Zur Kenntnis der Produkte der gemeinsamen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf aliphatische Kohlenwasserstoffe im ultravioletten Licht. VI<sup>1)</sup>

## **Über den Einfluß von Disulfonaten auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten<sup>2)</sup>**

VON FRIEDRICH ASINGER, FRANZ EBENEDEK UND GERD RICHTER

Mit 4 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Der störende Einfluß von an sich schlecht wirkenden Disulfonaten auf die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften im Gemisch mit Monosulfonaten gleicher C-Zahl geht mit Verlängerung der Alkylgruppe in den beiden Sulfonaten auffällig zurück.

Die starke Oberflächenaktivität von Oktadekanmonosulfonat, über die Sulfochlorierung von Oktadekan erhalten, gemessen an Hand der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, bleibt bis zu einem Gehalt an 80% Oktadekandisulfonat praktisch konstant, obwohl das Disulfonat für sich allein nur eine schwache Wirkung aufweist. Dies gilt mehr oder weniger auch für die Netz- und Schaumwirkung, wie für das Verhalten in der Weiß- und Wollwäsche. Hingegen wirkt sich bei den Sulfonaten mit kürzerer Alkylgruppe, wie den Mersolaten (C-Zahl etwa C<sub>14,5</sub>), ein Disulfonatgehalt von mehr als etwa 15% bereits deutlich nachteilig aus.

---

Durch frühere Untersuchungen (Pentanfällungsmethode bzw. Sulfofluoriddestillation) wurde am Beispiel des n-Dodekans gefunden, daß bei der Sulfochlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe, z. B. des Mepasins<sup>3)</sup>, bis zur Mersol H-Stufe<sup>4)</sup>, berechnet auf das ölfreie Sulfochlorid, etwa 15% Disulfochlorid gebildet werden, während

<sup>1)</sup> Vgl. V. Mitteilung dieses Journal.

<sup>2)</sup> Diese Arbeit wurde im Jahre 1943 durchgeführt.

<sup>3)</sup> Mepasin ist ein durch katalytische Hydrierung von Kogasin II des Siedebereiches 230–320° abgesättigtes und von sauerstoffhaltigen Verbindungen befreites Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen mit 12–18 C-Atomen.

<sup>4)</sup> Man versteht dabei die Halbsulfochloridstufe, die man erreicht, wenn man in das Kohlenwasserstoffgemisch die für einen 50proz. Umsatz berechnete Menge Chlor und Schwefeldioxyd einleitet.

bei der Sulfochlorierung bis zur Mersol D-Stufe<sup>5)</sup> bis zu 45% Di- und Polysulfochloride entstehen.

Bei der Verseifung solcher Sulfochloride erhält man nach Abtrennung des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffes (Neutralöl) Gemische aus Mono- und Disulfonaten, entsprechend dem Gehalt an Mono- und Disulfochloriden im Ausgangsprodukt. Zu Beginn unserer Arbeiten auf dem Gebiete der Sulfochlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe bzw. von Gemischen solcher, wie sie vorzugsweise im Kogasin II der FISCHER-TROPSCH-Synthese mittels Kobaltkatalysatoren vorliegen, war unsere vordringliche praktische Zielsetzung darauf gerichtet, aus den Verseifungsprodukten der Sulfochloride mit verdünnten Alkalihydroxydlösungen kapillaraktive Substanzen herzustellen. Wir stellten bald fest, daß z. B. die Netz- und Schaumwirkung solcher Sulfonate, aber auch die Wirkung derselben in der Wollwäsche nicht nur vom Sulfochlorierungsgrad des durch katalytische Hydrierung gereinigten Kogasins II vom Siedebereich 230–320° (Mepasin) abhängig waren, sondern daß auch das mittlere Molgewicht, also die Kettenlänge des Kohlenwasserstoffgemisches, diese Eigenschaften ganz beträchtlich einflußten.

Zuerst prüften wir den Einfluß des Sulfochlorierungsgrades eines gegebenen Kohlenwasserstoffgemisches auf die kapillaraktiven Eigenschaften der über die Sulfochlorierung zu erhaltenden Sulfonate an Hand der Netz- und Schaumwirkung solcher Produkte.

Zur vergleichsmäßigen praktischen Bestimmung der Ergiebigkeit von Netzstoffen wurde folgendes Verfahren verwendet<sup>6)</sup>. Man ermittelt die Konzentration an Netzmitteln in g/l, die notwendig ist, damit ein auf die Netzmittellösung aufgelegtes und durch Überstülpen mit einem Trichter in die Lösung eingetauchtes Scheibchen aus Baumwollstoff besonderer Art (3 cm  $\varnothing$ ) in 120 Sekunden zu Boden sinkt. In reinem Wasser, also ohne Zusatz von Netzstoffen, dauert es oft einige Stunden, bis ein Untersinken zu beobachten ist.

Da die Netzwirkung sehr temperaturabhängig ist (man unterscheidet zwischen Kalt- und Heißnetzwerkung, wobei die Kaltnetzwerkung bei 20°, die Heißnetzwerkung bei 70° gemessen wird), wurde sie immer bei 20° bestimmt. Die Werte sind Vergleichswerte, weil sie ja vom Baumwollmaterial, das allerdings bei einer Versuchsreihe ein und dasselbe sein muß, abhängig sind.

<sup>5)</sup> Die Mersol-D-Stufe erreicht man, wenn man in das Kohlenwasserstoffgemisch die für einen 100proz. Umsatz berechnete Menge Chlor und Schwefeldioxyd einleitet.

<sup>6)</sup> Vgl. JOS. STADLER, Textil-Praxis **3**, 128 (1939).

Sulfochloriert man Mepasin zu verschiedenen Gehalten an hydrolysiertbarem Chlor (Sulfochloridchlor), was, wie aus der V. Mitteilung hervorgeht, einen verschiedenen Grad der Di- und Polysulfochloridbildung zur Folge hat, und untersucht die Netz Wirkung der einzelnen durch Verseifung aus solchen Sulfochloriden hergestellten Sulfonate,

Tabelle 1

Abhängigkeit der Netz Wirkung von Mersolaten vom Sulfochlorierungsgrad des Mepasins

% hydrolysiertbares Chlor in den der Sulfonat-herstellung zugrunde gelegten Sulfochloriden aus Mepasin (Mersol)	Netz Wirkung, ausgedrückt in g/l bei 20°
1,73	0,43
6,0 (Halbsulfochloridstufe, Mersol H)	0,5
11,5 (Monosulfochloridstufe, Mersol D)	0,9
17,0 (Disulfochloridstufe)	2,0
22,0 (Trisulfochloridstufe)	12,0

ausgedrückt in g Netzmittel/l, die laut obiger Definition nötig sind, um das Baumwollscheibchen in 120 Sekunden bei 20° zum Untersinken zu bringen, dann findet man, daß mit steigendem Sulfochlorierungsgrad immer mehr Substanz notwendig wird, um das Scheibchen immer in der gleichen Zeitspanne zum Absinken zu bringen.

Man erkennt aus diesen Resultaten, daß die Netz Wirkung der Mersolate sich stark verschlechtert, wenn man von der Mersol H-Stufe zur Mersol D-Stufe übergeht, und darüber hinaus so stark absinkt, daß solche Produkte technisch völlig uninteressant werden. Wissenswert ist es noch, den allmählichen Abfall der Netz Wirkung beim Übergang von Mersol H zu Mersol D kennenzulernen.

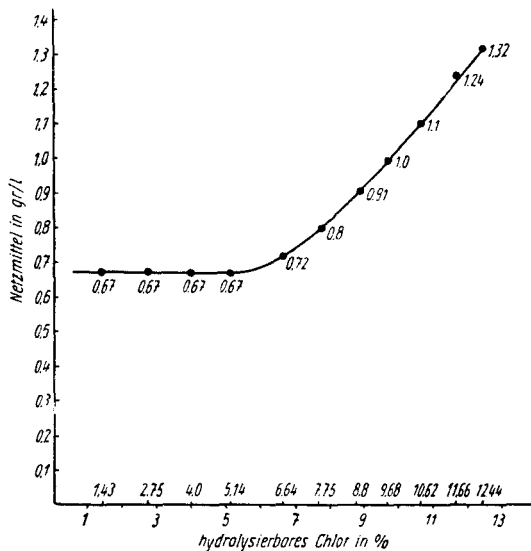


Abb. 1. Abhängigkeit der Netz Wirkung von Mersolaten vom Sulfochlorierungsgrad des Ausgangsmepasins

Aus der Abb. 1, bei dem auf der Abszisse der Prozentsatz an hydrolysierbarem Chlor und auf der Ordinate die Gramm Netzmittel aufgetragen sind, die nötig sind, damit das oben erwähnte Baumwollscheibchen in 120 Sekunden in der Lösung zu Boden sinkt, erkennt man noch einmal, diesmal genauer, daß es tatsächlich unzweckmäßig ist, die Sulfochlorierung fortzusetzen, wenn etwa die Hälfte des Mepasins umgesetzt ist. Das Reaktionsprodukt weist dann etwa 6% Sulfochloridchlor auf<sup>7)</sup>.

Diese Erscheinung rührt davon her, daß, wenn mehr als die Hälfte des Mepasins sulfochloriert wird, dann die Di- und Polysulfochloride fortschreitend sich anreichern und der steigende Gehalt an schlecht netzenden Di- und Polysulfonaten im Verseifungsprodukt sich immer ungünstiger auswirkt. Obwohl, wie wir aus der vorhergehenden Mitteilung wissen, im Mersol H, berechnet auf neutralölfreies Sulfochlorierungsprodukt, bereits 15% Disulfochloride vorhanden sind, stört der Gehalt an Disulfonat im Gemisch mit 85% Monosulfonat die Netzwirkung noch nicht.

Um aus Mepasin zu guten Netzmitteln gelangen zu können, kann man 3 Wege einschlagen, von denen aber nur einer technisch brauchbar ist. Die beiden anderen erwähnen wir, weil sie einen Einblick in die hier vorliegenden Verhältnisse erlauben, die bei einem so komplexen Substanzgemisch, wie sie die Sulfochlorierungsprodukte des Mepasins darstellen, ohnedies leicht unübersichtlich werden.

Der technische Wert ist der, daß man das Mepasin nur bis zur Mersol H-Stufe sulfochloriert, das Sulfochlorid mit verdünnter Natronlauge verseift, das nicht umgesetzte Mepasin (Neutralöl) abtrennt und wieder in den Sulfochlorierungsprozeß zurückführt<sup>7)</sup>.

Andererseits kann man, wenn die Mersol D-Stufe bereits vorliegt, immer noch zu einem guten Netzmittel gelangen, wenn man die Di- und Polysulfochloride durch Zugabe von niedrigsiedenden Paraffinkohlenwasserstoffen ausfällt und so von den Monosulfochloriden trennt<sup>8)</sup>. (Mitteilung V.) Technisch lassen sich die Di- und Polysulfochloride zwar nicht quantitativ, aber mit hinreichender Wirkung ausfällen, wenn man zum höhersulfochlorierten Mepasin reines Mepasin zusetzt und einige Zeit stehen läßt. Setzt man z. B. zu 500 g Mersol D mit 12,5% hydrolysierbarem Chlor, welches aus einem Mepasin vom Siedebereich 200–350° durch Sulfochlorierung erhalten wurde, 500 g des Ausgangsproduktes zu, schüttelt 10 Minuten gut durch und läßt hernach absitzen, dann erhält man 140 g einer viskosen unteren Schicht, die nach der Versei-

<sup>7)</sup> F. ASINGER, DRP. 715 747 (1942), F. P. 853 686 (1940).

<sup>8)</sup> F. ASINGER, DRP. 711 821 (1941), ferner DRP. 734 562.

fung ein Sulfonat mit der Netzwirkung von 2,6 g/l liefert, während die obere Schicht von 850 g nach der Verseifung ein Sulfonat mit der Netzwirkung von 0,6 g/l ergibt. Das ursprüngliche Sulfochlorid bildet bei der Verseifung ein Sulfonat mit der Netzwirkung von 1,1 g/l. Versetzt man die untere Schicht abermals mit 500 g Mepasin, dann erhält man wieder 2 Schichten. Die obere ergibt bei der Verseifung ein Sulfonat mit dem Netzwert von 1,82 g/l, die untere Schicht ein Sulfonat mit der Netzwirkung von 6,7 g/l und bei abermaliger Wiederholung erhält man ein Sulfonat von der Netzwirkung 6 g/l bzw. 15 g/l.

Die dritte Möglichkeit, zu gut netzenden Sulfonaten zu gelangen, trotzdem man von einem Mersol D ausgeht, besteht darin, daß man das Sulfochlorid verseift und die gebildete Sulfonatlösung mit Kochsalz aussalzt, wodurch sich der größte Teil der gut netzenden Monosulfonate als obere Schicht (Sulfonatleim) ausscheidet, während die Di- und Polysulfonate infolge ihres schon mehr anorganischen Charakters in Lösung bleiben.

Versetzt man z. B. 500 g einer 20proz. Sulfonatlösung, wie sie durch Verseifung eines Mersol D mit 5proz. Natronlauge erhalten wurde, mit 100 g feingepulvertem Kochsalz, so erhält man als Aussalzprodukt eine halbfeste Schicht, die beim Trocknen ein Sulfonat mit der Netzwirkung von 0,66 g/l ergibt, während das aus der Unterlauge gewonnene Produkt in kochsalzfreier Form eine Netzwirkung von 2 g/l aufweist. Die ursprüngliche Sulfonatlösung eingedampft, liefert ein Sulfonat mit der Netzwirkung von 1,2 g/l.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Netzwirkung liegen auch bei der Schaumwirkung von Mersolaten vor, wenn der Umsatz bei der Sulfochlorierung des Mepasins ansteigt, wodurch ein ebenso ständiges Ansteigen des Di- und Polysulfonatgehaltes im Mersolat bedingt ist.

Die Tabelle 2 macht deutlich, wie das Schaumvermögen von Mersolaten mit fortschreitender Sulfochlorierung immer mehr abnimmt. Es zeigt sich hier abermals, daß es nicht zweckmäßig ist, wesentlich über einen 50proz. Umsatz bei der Sulfochlorierung von Mepasin hinauszugehen, da die dann sich bildenden Disulfochloride in Form der Disulfonate eine schlechte Schaumwirkung aufweisen.

Neben der Beeinflussung der kapillaraktiven Wirkungen besteht auch ein Einfluß des Sulfochlorierungsgrades des Mepasins auf die Waschwirkung der entsprechenden Mersolate. Man kann auch hier einen Abfall in der Waschwirkung mit steigendem Sulfochlorierungsgrad feststellen, wenn auch die Unterschiede nicht mehr sehr beträchtlich sind. Außerdem sind, wie wir noch später erkennen werden, die Verhältnisse recht unübersichtlich und die Versuchsergebnisse schwierig zu deuten.

Tabelle 2

Abhängigkeit des Schaumvermögens von Mersolaten vom Sulfochlorierungsgrad des Mepasins

% hydrolysierbares Chlor in dem als Ausgangsmaterial für die Sulfonatherstellung verwendeten Mepasinsulfochlorid	Schaumhöhe in cm <sup>3</sup> <sup>9)</sup> , nach 1 Minute abgelesen
1,73	670
5,80 (Halbsulfochloridstufe)	470
12,80 (Monosulfochloridstufe)	260
15,18	200
16,45	110
17,05 (Disulfochloridstufe)	50
21,9 (Trisulfochloridstufe)	20

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse einer Anzahl von Waschversuchen mit Talg, Mineralöl und Straßenschmutz nach bestimmten Verfahren künstlich angeschmutzter Baumwolle (Höchster Tamistra-Anschmutzung) aufgeführt, aus denen ein Absinken der Waschkraft mit steigendem Di- und Polysulfonatgehalt hervorgeht<sup>10)</sup>.

Bei ähnlichen Untersuchungen an Hand einer Paraffinkohlenwasserstoff-Fraktion, die die hochsiedenden Anteile des Mepasins bevorzugt enthielt, fanden wir, daß bei bestimmten Anwendungen der Sulfonate, z. B. bei der Baumwollwäsche, aber auch bei der Prüfung der Sulfonate in bezug auf ihre Wirkung in der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, Resultate erhalten werden, die im Widerspruch zu den oben dargelegten Regelmäßigkeiten stehen. So zeigt sich, daß, wenn das

<sup>9)</sup> Das Schaumvermögen wurde nach der I. G. Schlagmethode bestimmt. Die Werte sind bei diesen wie bei allen in dieser Arbeit angeführten Messungen nur Vergleichswerte und lassen auf die praktische Brauchbarkeit der Produkte keine Schlüsse zu. [Melliands Textilberichte 18, 812 (1937); Seifensieder-Zeitung 73, 41 (1947); vgl. ferner Fette und Seifen 54 Nr. 12, 771 (1952); H. MACHEMER, W. GRIESS u. H. MÜGELE, Melliands Textilberichte 29, 65—69, 105—108 (1948), E. GOTTE.]

<sup>10)</sup> Die Versuche wurden mit verschiedenen Sulfonatkonzentrationen 0,5, 1,0 und 2 g/l bzw. 0,25, 0,5 und 1,0 g/l in destilliertem allein bzw. mit destilliertem Wasser bei Gegenwart von 1 g Soda/l und mit Brunnenwasser von 15° DH, das mit 2 g Soda/l vorenthärtet war, unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Die Mersolate wurden alle als trockenes Pulver mit ein und demselben Prozentgehalt an wirksamer Substanz (78%, Rest Kochsalz) angewendet, um genaue Vergleiche zu ermöglichen.

Die Waschwirkung wurde in Aufhellungsgraden angegeben, wobei das nicht angeschmutzte Gewebe mit 100% Weißgehalt, das angeschmutzte Gewebe mit 0% Weißgehalt angenommen wurde. Die Weißgradmessungen wurden mit einem Zeißschen-Kugelphotometer ausgeführt. Vgl. hierzu H. MACHEMER, Fette und Seifen 54, 324 (1952), 53, 35 (1951); L. PEUKERT, Fette und Seifen 54, 453 (1952).

mittlere Molgewicht des paraffinischen Ausgangsmaterials für die Sulfochlorierung steigt, der Einfluß des Disulfonatgehaltes auf die Weißwaschwirkung bzw. die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers immer weniger in Erscheinung tritt.

Um diese Beobachtungen an Hand von streng definierten Körpern zu erhärten und in diese für das Verständnis der Wirkung der Mersolate wichtigen Zusammenhänge Klarheit zu bringen, wurden an einigen Sulfonaten, denen allen ein Kohlenwasserstoff von einheitlicher Kettenlänge, nämlich Oktadekan zugrunde gelegt wurde, nochmals der Einfluß von Disulfonaten auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten eingehend untersucht. Der Grund für die Wahl des Oktadekans als Paraffinkette lag einmal darin, daß dieses etwa der höchst-

Tabelle 3  
Abhängigkeit der Waschkraft von Mersolaten vom Sulfochlorierungsgrad des Mepasins. Aufhellungsgrade

Mersolate (78proz.)	dest. H <sub>2</sub> O	dest. H <sub>2</sub> O + 1 g/l Soda	Wasser 15° DH mit 2 g/l Soda vorentth.
		0,5 g 1 g	0,25 g 0,5 g
hydrol. Chlor	1 g 2 g	0,5 g 1 g	0,5 g/l 1 g/l
3,67%	22	62,7	64,2°
	48	70,8	64,5
	<u>48,7</u>	<u>77,6</u>	<u>77,4</u>
	61,6	78	79,4
4,08%	23	61	62
	44,6	71,9	62,2
	<u>43,7</u>	<u>77,5</u>	<u>81,5</u>
	64,4	83,2	79
5,15%	25,7	64,1	60,8
	50,8	72	64,5
	<u>46,1</u>	<u>76,2</u>	<u>79,4</u>
	65,5	81,7	79,7
5,8%	25,1	58,6	64,8
	47,5	65,4	66,4
	<u>43,8</u>	<u>76,8</u>	<u>79,8</u>
	55,5	79	80,8
7,1%	23,5	50,1	61,1
	41	64,6	64,7
	<u>40,4</u>	<u>68,3</u>	<u>74,9</u>
	55	74,5	80,5
8,23%	23,5	54,7	60,6
	33,8	60,2	65,3
	<u>33,6</u>	<u>69,8</u>	<u>71,2</u>
	52,7	76,4	78,8
9,85%	22,4	57,1	61,1
	28,6	63,6	64,2
	<u>26,6</u>	<u>70,5</u>	<u>72,4</u>
	52,6	78,6	73,5
11,2%	22,5	44	51
	23,3	50,8	62,7
	<u>22,4</u>	<u>67,1</u>	<u>69,7</u>
	43,2	70,4	71,1

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Mersolate (78proz.)	dest. H <sub>2</sub> O	dest. H <sub>2</sub> O + 1 g/l Soda	Wasser 15° DH mit 2 g/l Soda vorenth.
	0,5 g	0,25 g	0,25 g/l
	1 g	0,5 g	0,5 g/l
hydrol.	1 g	0,5 g	0,5 g/l
Chlor	2 g	1 g	1 g/l
	20	47	51,3
	23	56,7	56,7
12,65%	28,6	64,8	59,1
	52,3	73,4	67,2
	22,2	46	46,6
	22,4	55,9	54,5
12,79%	24,4	64,7	51
	48,4	69,9	63,2

molekulare Paraffin-  
kohlenwasserstoff des  
Mepasins war, und  
zum anderen, daß man  
aus Rizinusöl ein defi-  
niertes Oktadekan-  
disulfonat, nämlich  
das 1,12-Oktadekan-  
disulfonat herstellen  
konnte, das wir als  
Modellsubstanz ver-  
wenden wollten. Der  
Untersuchung wurden  
folgende Substanzen  
zugrunde gelegt:

A. Oktadekanmonosulfonat, welches durch Sulfochlorierung von Oktadekan hergestellt wurde. Es wurde als Oktadekanmonosulfonat (S) (Sulfochlorierung) bezeichnet. Es stellt, da sich bei der Sulfochlorierung von Oktadekan die Sulfochloridgruppe statistisch über sämtlichen Methylengruppen verteilt und die relative Reaktionshäufigkeit des primären Wasserstoffatoms der Methylgruppe etwa 3mal kleiner ist als die des sekundären Wasserstoffatoms der Methylengruppe, ein Gemisch aus etwa 6% Oktadekansulfonat(1) und je 11,7% Oktadekansulfonat(2)—(9) dar.

B. Oktadekandisulfonat durch Sulfochlorierung von Oktadekan gewonnen, welches frei von Mono- bzw. Tri-Sulfonaten war. Es wurde als Oktadekandisulfonat (S) (Sulfochlorierung) bezeichnet.

C. Oktadekandisulfonat(1,12), welches aus Rizinusölsäuremethyl-ester über das Diol(1,12) und das Dimerkaptan(1,12) synthetisch hergestellt wurde.

Oktadekansulfonat(1) erwies sich als so schwer in Wasser löslich, daß es für diese Untersuchungen nicht herangezogen werden konnte. Die Substanzen A—C wurden sowohl für sich als auch in Kombination miteinander in bezug auf ihre kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften vergleichend untersucht.

**Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften der verschiedenen Oktadekansulfonate**  
A) Oberflächenaktivität, gemessen durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers

Die Messung der Oberflächenspannung von Lösungen der einzelnen Oktadekansulfonate wurde nach der Ringabreißmethode mit dem von



SEELICH ausführlich beschriebenen Interfacial-Tensiometer ausgeführt<sup>11)</sup>. Die Lösungen wurden mit Lackmus als Indikator auf  $p_H = 7$  eingestellt. Die Meßtemperatur betrug  $35^\circ\text{C}$  und wurde durch einen Ultrathermostat nach HÖPLER konstant gehalten.

Es wurden die Oberflächenspannungen von Lösungen folgender Sulfonate in Abhängigkeit von der Konzentration (angegeben in Gramm pro Liter Lösung) gemessen.

I. Oktadekanmonosulfonat (S);

II. Oktadekandisulfonat (S);

III. Oktadekantri- und -polysulfonate aus der Sulfochlorierung von Oktadekan;

IV. Oktadekandisulfonat(1,12), ein synthetisch hergestelltes Disulfonat mit bekanntem, weitem Abstand der beiden Sulfogruppen.

Außerdem wurden zur Ermittlung der gegenseitigen Beeinflussung von Mono- und Disulfonaten die Oberflächenspannungen von Kombinationen im Gebiet der praktischen Waschkonzentrationen (3, 2, 1 und 0,5 g/l) gemessen, und zwar:

Kombination A: Oktadekanmonosulfonat (S) mit Oktadekandisulfonat (S);

Kombination B: Oktadekanmonosulfonat (S) mit Oktadekandisulfonat(1,12).

Die Messungen wurden sämtlich erst nach mehrtägigem Stehenlassen der Lösungen ausgeführt, da frisch bereitete Lösungen, wie in der Literatur beschrieben, ihre Eigenschaften ändern und erst nach einiger Zeit reproduzierbare Werte liefern<sup>12)</sup>.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte war im Bereich höherer Konzentrationen (von 0,5 g/l aufwärts), also auch im Bereich der am meisten interessierenden praktischen Waschkonzentrationen, sehr gut. Bei geringeren Konzentrationen ist die Reproduzierbarkeit der Meßwerte trotz Beachtung und Vermeidung aller in der Literatur<sup>13)</sup> angegebenen Störungsmöglichkeiten schlecht. Am besten lassen sich die Resultate der ersten drei Messungen derselben Lösung reproduzieren, deren Mittelwerte im Bereich niedriger Konzentrationen den Kurven zugrunde

<sup>11)</sup> Fette und Seifen **48**, 17 (1941).

<sup>12)</sup> N. TURKLEWICZ, Kolloid-Z. **90**, 208—217 (1940); Chem. Zbl. **1940**, II, 3611.

<sup>13)</sup> A. LOTTERMOSER, Kolloid-Z. **73**, 155—170 (1935); Chem. Zbl. **1936**, I, 4891.

gelegt wurden. Die Kurven in Abb. 2 sind nach folgenden Meßwerten gezeichnet worden:

Sulfonat-Konzentration g/l														
10	5	3	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	g/l
I. Monosulfonat S														
30,5	31,1	31,4	32,2	33,0	33,7	33,9	34,6	36,3	37,5	44,4	52,2	57,0	63,0	Dyn/cm
II. Disulfonat S														
36,5	35,5	36,1	36,5	38,4	42,5	46,2	52,3	62,4	64,5					
III. Trisulfonat S														
36,0	36,9	41,4	50,6	60,4	69,1									
IV. Disulfonate (1,12)														
44,6	43,7	44,3	45,0	45,8	47,7	49,8	51,2	53,8	57,8	62,4				

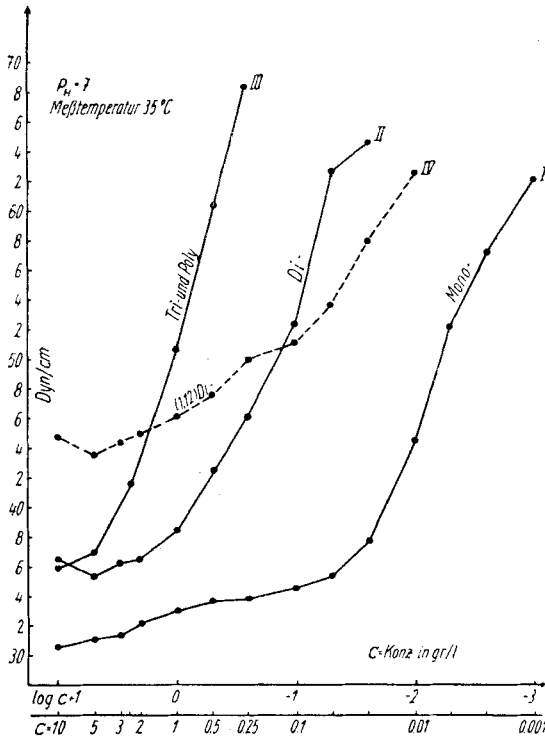


Abb. 2. Die Oberflächenspannung von Okta-  
dekansulfonatlösungen in Abhängigkeit  
von der Konzentration. I. Monosulfonate  
(Sulfochlorierung), II. Disulfonate (Sulfochlorierung),  
III. Tri- und Polysulfonate (Sulfochlorierung),  
IV. (1,12)-Disulfonat (synthetisch)

Wie daraus zu er-  
sehen ist, bewirkt das  
Monosulfonat (S) die  
weitaus stärkste Herab-  
setzung der Oberflächen-  
spannung. So ist z. B.  
die Wirksamkeit vom  
Monosulfonat (S) in einer  
Konzentration von  
0,05 g/l noch die gleiche  
wie die von 5 g/l Disulfo-  
nat (S). Tri- und Poly-  
sulfonate zeigen nur in  
hoher Konzentration (10g  
und 5 g/l) Wirkungen,  
die mit denen von Di-  
sulfonaten (S) vergleich-  
bar sind; mit fallender  
Konzentration tritt aber  
ein äußerst rascher Ab-  
fall der oberflächen-  
aktiven Wirksamkeit ein.

Das Konzentrations-  
gebiet, in dem die Ober-  
flächenaktivität plötzlich  
rasch abzusinken beginnt  
(rascher Anstieg der

Kurven), liegt beim Monosulfonat (S) sehr tief (um 0,025 g/l), beim Disulfonat (S) etwa bei 40mal höherer Konzentration (1 g/l), bei Tri- und Polysulfonaten etwa bei 100mal höherer Konzentration (2,5 g/l).

Das Oktadekandisulfonat(1,12), eine Substanz mit geringem polaren Charakter, zeigt eine außergewöhnlich geringe oberflächenspannungserniedrigende Wirkung, selbst im Vergleich zum Disulfonat (S). Die wesentlich größere oberflächenaktive Wirksamkeit des Disulfonates aus der Sulfochlorierung gegenüber dem Disulfonat(1,12) geht darauf zurück, daß im weitaus größeren Teil der im Gemisch vorliegenden Disulfonate die beiden Sulfogruppen viel näher als 12 Kohlenstoffe beisammen sitzen. Die Entstehung der Disulfochloride hat man sich durch Eintritt einer weiteren Sulfochloridgruppe in bereits vorhandene Monosulfochloride vorzustellen. Wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist, tritt in (1,2)-Stellung keine weitere Sulfochloridgruppe ein<sup>14)</sup>. Wahrscheinlich ist auch die (1,3)-Stellung beim Eintritt einer zweiten Sulfogruppe, falls die Möglichkeit, weiter entfernt einzutreten, besteht, noch benachteiligt. Im übrigen wird aber der Substitutionsverlauf nach statistischen Grundsätzen erfolgen, das heißt, der zweite Substituent wird in die ihm zur Verfügung stehenden CH<sub>2</sub>-Gruppen gleichmäßig

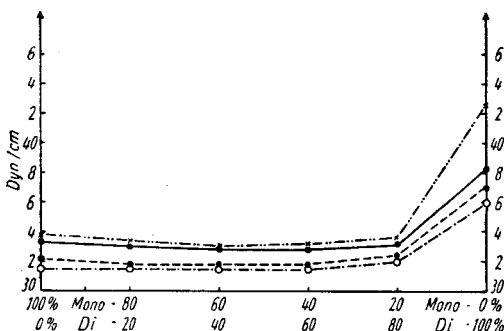


Abb. 3. Die Oberflächenspannung von Oktadekansulfonaten. Temperatur 35° C. A. Kombination: Monosulfonat (Sulfochlorierung), mit Disulfonat (Sulfochlorierung). — · — · — 3 gr/l, — — — — 2 gr/l, — — — — 1 gr/l, — · — · — 0,5 gr/l

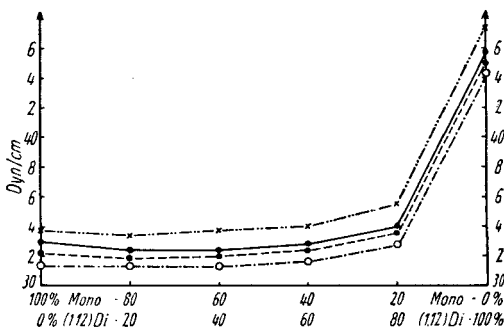


Abb. 4. Die Oberflächenspannung von Oktadekansulfonaten. Temperatur 35° C. B. Kombination: Monosulfonat (Sulfochlorierung), mit (1,12)-Disulfonat (synthetisch). — · — · — 3 gr/l, — — — — 2 gr/l, — — — — 1 gr/l, — · — · — 0,5 gr/l

<sup>14)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 34, 42, 344 (1942).

verteilt eintreten. Es ist also daraus zu schließen, daß bei einer Kettenlänge von 18-Kohlenstoffen nur ein relativ geringer Teil von solchen Disulfochloriden entsteht, in denen die beiden Sulfochloridgruppen 12 oder mehr C-Atome voneinander abstehen.

Die gegenseitige Beeinflussung von Mono- und Disulfonaten in bezug auf ihre oberflächenaktive Wirksamkeit geht aus den Abb. 3 u. 4 hervor. Die Oberflächenspannung der Lösungen von Kombinationen aus Monosulfonaten und Disulfonaten ändert sich nicht nach der Mischungsregel, nach der bei steigendem Disulfonatgehalt ein linearer Anstieg der Oberflächenspannung vom Wert des reinen Monosulfonates bis zum Wert des reinen Disulfonates stattfinden müßte. Es geht vielmehr aus den Messungen hervor, daß selbst die Beimischung von Disulfonat (S) bis zu 80 % keine Verschlechterung der Oberflächenaktivität des Monosulfonates (S) zur Folge hat. Gemische aus 20 % Monosulfonat (S) und 80 % Disulfonat (S) ergeben in Lösungen gleicher Konzentration die gleiche Oberflächenspannungserniedrigung (gegenüber reinem Wasser) wie das Monosulfonat (S) allein. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei Kombination von Monosulfonat (S) mit Disulfonat(1,12). 40 % Monosulfonat (S) mit 60 % Disulfonat(1,12) verhält sich wie reines Monosulfonat (S). Ein Gehalt von 80 % Disulfonat(1,12) bringt bereits eine, relativ geringe, Verschlechterung.

Die Gegenwart von Disulfonaten bewirkt somit eine Steigerung der Oberflächenaktivität der Monosulfonate. Das Disulfonat übt auf das Monosulfonat eine sogenannte Salzwirkung aus, das heißt, es beeinflusst die Adsorption der Monosulfonatmoleküle an der Oberfläche, es drängt sozusagen die Moleküle des stark oberflächenaktiven Monosulfonates zu einer dichteren Besetzung der Oberfläche. Derartige Wirkungen auf verschiedene oberflächenaktive Stoffe hervorgerufen, z. B. durch Kochsalz oder Sulfate, wurden schon öfters beobachtet. Sie können aber im vorliegenden Falle die eigenartigen Erscheinungen nicht voll erklären.

Für die Praxis ist das überraschende Ergebnis von Bedeutung, daß selbst beträchtlich hohe Gehalte an Disulfonaten sich nicht nachteilig auf die Oberflächenaktivität auswirken.

### B) Oberflächenaktivität, gemessen durch das Netzvermögen

In nachstehender Tabelle 4 sind die Mengen an Sulfonaten in g/l angegeben, die notwendig sind, um ein Baumwollscheibchen innerhalb von 2 Minuten bei 20° zum Sinken zu bringen. (Definition siehe S. 204.)

Ergebnis: a) Sulfonate für sich: Das Oktadekanmonosulfonat (S) besitzt, wie erwartet, unter den untersuchten Substanzen die beste

Tabelle 4

1. Oktadekanmonosulfonat (S) . . . . .	0,50 g/l
2. Oktadekandisulfonat (S) . . . . .	2,00 g/l
3. 1,12-Oktadekandisulfonat . . . . .	keine Netzwirkung
Kombinationen:	
4. Oktadekanmonosulfonat (S)/Oktadekandisulfonat (S) 60:40 . . . . .	0,59 g/l
5. Oktadekanmonosulfonat (S)/Oktadekandisulfonat (S) 20:80 . . . . .	0,91 g/l
6. Oktadekanmonosulfonat (S)/Oktadekandisulfonat(1,12) 60:40 . . . . .	0,55 g/l
7. Oktadekanmonosulfonat (S)/Oktadekandisulfonat(1,12) 20:80 . . . . .	0,91 g/l

Netz Wirkung. Oktadekandisulfonat (S) netzt etwa 4mal schlechter, während das reine Oktadekandisulfonat(1,12) überhaupt nicht netzt.

b) Kombinationen: Das überraschende Ergebnis bei der Kombination der Substanzen ist die Tatsache, daß ein Gehalt von 40% Disulfonat (S) bzw. Disulfonat(1,12) die Netz Wirkung des Monosulfonates (S) praktisch nicht verschlechtert und daß bei einem Gehalt von 80% Disulfonat (S) bzw. Disulfonat(1,12) die Netz Wirkung nur etwa auf die Hälfte absinkt.

### C) Schaumvermögen

Das Schaumvermögen charakterisiert durch die  $\text{cm}^3$  Schaum, den die einzelnen reinen Sulfonate bzw. die Sulfonatkombinationen unter gleichen Bedingungen ergeben, ist aus der nachstehenden Tabelle 5 zu ersehen.

Ergebnis: a) Sulfonate für sich: Das Monosulfonat (S) besitzt wiederum die beste Schaumwirkung. Das Disulfonat (S) und das Disulfonat(1,12) sind in der Schaumkraft schwächer als das Monosulfonat (S).

b) Kombinationen: Auch hier liegt wie bei der Oberflächenaktivitätsmessung durch Bestimmung der Oberflächenspannung bzw. der Netz Wirkung das überraschende Ergebnis vor, daß Kombinationen von Monosulfonat mit Disulfonat im Verhältnis 60:40 bzw. 20:80 keine Verminderung der Schaumwirkung gegenüber dem reinen Monosulfonat (S) ergeben, ja, daß sogar eher noch Spitzenwirkungen im Schaumvermögen zu beobachten sind.

### D) Waschvermögen

Hier wurden sowohl in der Baumwollwäsche als auch in der Wollwäsche wieder die einzelnen reinen Sulfonate bzw. Kombinationen derselben miteinander verglichen.

1. *Weißwaschvermögen.* Das Weißwaschvermögen wurde wieder zum Vergleich in Aufhellungsgraden angegeben, die beim Waschen

Tabelle 5

Vergleich der Schaumkraft von Oktadekanmono- und -disulfonaten bzw. von Kombinationen derselben durch die unter bestimmten gleichen Bedingungen entwickelten cm<sup>3</sup> Schaum

Oktadekan-g/l		cm <sup>3</sup> Schaum		
		dest. Wasser	dest. Wasser + 1 g/l Soda	Wasser 15° DH 2 g/l Soda vorenthärtet
Monosulfonat (S)	1	1020	940	720
	2	1120	1080	980
Disulfonat (S)	1	430	600	720
	2	500	830	920
1,12-Disulfonat	1	510	760	900
	2	780	860	980
Monosulfonat (S)/ Disulfonat (S) 60:40	1	1020	1040	1020
	2	1100	1120	1100
Monosulfonat (S)/ Disulfonat (S) 20:80	1	530	620	670
	2	580	680	720
Monosulfonat (S)/ 1,12-Disulfonat 60:40	1	1040	1040	1020
	2	1100	1120	1080
Monosulfonat (S)/ 1,12-Disulfonat 20:80	1	940	920	1000
	2	1040	1040	1120

künstlich angeschmutzter Gewebe unter gleichen Bedingungen erzielt werden. Bei der Wäsche mit Sulfonatkombinationen wurden die einzelnen Komponenten zu Vergleichszwecken wieder mit geprüft, weil die jeweils erzielten Aufhellungsgrade keine Absolutwerte, sondern nur Vergleichswerte darstellen und bei jeder Meßreihe mit ein und demselben Sulfonat die Aufhellungsgrade etwas anders ausfallen.

Ergebnis: a) Sulfonate für sich: In der Weißwäsche ist das Oktadekansulfonat (S), wie zu erwarten, am waschräftigsten und deutlich wirksamer als Oktadekandisulfonat (S). Im Gegensatz dazu überrascht das verhältnismäßig gute Weißwaschvermögen des Oktadekandisulfonates(1,12).

b) Kombinationen: Bei den Kombinationen zeigt sich, daß selbst ein 80proz. Disulfonatgehalt das Weißwaschvermögen kaum oder nur wenig herabsetzt.

2. *Wollwaschvermögen.* Das Wollwaschvermögen der verschiedenen Sulfonate wurde an Hand der Entfettungswirkung gemessen. Zu diesem Zweck wurde ein mit Olivenöl und einem Sudanfarbstoff geschmälzter

Tabelle 6  
 Aufhellungsgrade  
 Reine Sulfonate

Oktadekan	Monosulfonat (S)		Disulfonat (S)		1,12-Disulfonat			
	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g/l		
dest. Wasser	69,9	71,1	39,7	40,8	60,9	61,1°		
	0,5 g	1 g	0,5 g	1 g	0,5 g	1 g/l		
dest. Wasser + 1 g/l Soda	65,9	66,7	57,2	61,9	60,7	63,2°		
Wasser 15° DH mit 2 g/l Soda 30 Min. vorenth.	64,4	70,6	36,8	38,6	45,6	45,9°		
Kombinationen								
Oktadekan	Monosulfonat (S)		Mono:Disulfonat (S) 60:40		Mono:Disulfonat (S) 20:80		Disulfonat (S)	
	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g/l
dest. Wasser	78,7	80,6	82,9	77,5	72,1	80,4	46,3	59
	0,5g	1g	0,5g	1g	0,5g	1g	0,5g	1g/l
dest. Wasser + 1 g/l Soda	80,2	83	80,8	80,9	73,5	76,8	58	68,6
Wasser 15° DH mit 2 g/l Soda 30 Min. vorenth.	72,6	77,5	70,3	81,8	71,3	73,3	39,6	51,5
Oktadekan	Monosulfonat (S)		Mono:Disulfonat(1,12) 60:40		Mono:Disulfonat(1,12) 20:80		Disulfonat (1,12)	
	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g/l
dest. Wasser	77,5	78,4	76,2	76,9	76,1	76,3	71,4	71,2
	0,5g	1g	0,5g	1g	0,5g	1g	0,5g	1g/l
dest. Wasser + 1 g/l Soda	78,3	82,2	80,3	80,6	68,5	78,1	65,8	72,2
Wasser 15° DH mit 2 g/l Soda vorenthärtet	74,8	76,9	69,7	80,3	69,9	73,9	48,7	53,8

Wollstoff bei 45° 5 Min. lang mit einer Sulfonatlösung gewaschen. Der nach dem Trocknen auf dem Gewebe teilweise verbliebene Sudanfarbstoff wurde mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und der Farbstoff auf

kolorimetrischem Wege bestimmt. Der Wert für 100proz. Entfettung ergab sich, wenn der ungewaschene Wollstoff, der noch keinen Sudan-

Tabelle 7

Vergleich der entfettenden Wirkungen der Oktadekansulfonate bei Wolle, gemessen in % Entfettung bei künstlich mit Olivenöl geschmälztem Material

Reine Sulfonate		Entfettung in Prozent dest. Wasser	
Oktadekan-		1 g	2 g/l
Monosulfonat (S)		69,7%	76,7%
Disulfonat (S)		35,6%	49 %
1,12-Disulfonat		30 %	30 %
Wasser 10° DH + 1,5 g/l Soda			
Oktadekan-		1 g	2 g/l
Monosulfonat (S)		58,4%	74,3%
Disulfonat (S)		33,4%	37,6%
1,12-Disulfonat		31 %	32,4%
Kombinationen			
		dest. Wasser	
Oktadekan-		1 g	2 g/l
Monosulfonat (S)		67,7%	72,2%
Disulfonat (S)		40,5%	47,4%
Mono-Disulfonat (S) 60:40		66,5%	70,9%
Mono-Disulfonat (S) 20:80		41,2%	65,5%
Wasser 10° DH + 1,5 g/l Soda			
Oktadekan-		1 g	2 g/l
Monosulfonat (S)		66,8%	69,5%
Disulfonat (S)		41,5%	44,8%
Mono-Disulfonat (S) 60:40		65,8%	68,6%
Mono-Disulfonat (S) 20:80		52,8%	60%
		dest. Wasser	
Oktadekan-		1 g	2 g/l
Monosulfonat (S)		67,7%	71,6%
1,12-Disulfonat		32,4%	32,4%
Mono-1,12-Disulfonat 60:40		65,8%	67,5%
Mono-1,12-Disulfonat 20:80		38,2%	54,2%
Wasser 10° DH + 1,5 g/l Soda			
Oktadekan-		1 g	2 g/l
Monosulfonat (S)		64,3%	69,2%
1,12-Disulfonat		38,2%	41,5%
Mono-1,12-Disulfonat 60:40		54,6%	61,4%
Mono-1,12-Disulfonat 20:80		50 %	54,8%



farbstoff abgegeben hatte, mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wurde<sup>15)</sup>. Die Wirkung der einzelnen Sulfonate und deren Kombinationen ist aus der vorstehenden Tabelle 7 zu ersehen. Bei der Untersuchung der Kombinationen wurden hier wieder die reinen Komponenten mitgeprüft aus Gründen, die bei der Prüfung der Weißwaschwirkung bereits erörtert wurden.

Ergebnis: a) Sulfonate für sich: In der entfettenden Wollwäsche verhält sich Oktadekanmonosulfonat (S) am wirksamsten, während Oktadekandisulfonat (S) und besonders das Disulfonat(1,12) stark abfallen.

b) Kombinationen: Von den Kombinationen verhalten sich Mischungen aus 60 % Monosulfonat (S) und 40 % Disulfonat (S) bzw. 40 % Disulfonat(1,12) ähnlich wie reines Monosulfonat (S). Kombinationen aus 20 % Monosulfonat (S) und 80 % Disulfonat (S) sind merklich schlechter, während Kombinationen aus 20 % Monosulfonat (S) mit 80 % Disulfonat(1,12) noch weiter gegen Monosulfonat (S) allein abfallen.

### E) Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen

Die oben geschilderten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen über den Einfluß von Disulfonaten  $C_{18}$  auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten  $C_{18}$  haben zu einem tieferen Einblick in diese komplizierten Verhältnisse und zu folgenden Erkenntnissen geführt:

1. Die Netzwirkung von Oktadekanmonosulfonat, das über die Sulfochlorierung von n-Oktadekan erhalten wird, wird bis zu einem Gehalt an etwa 40 % Disulfonaten des Oktadekans, die je nach Herkunft für sich entweder eine schlechte oder gar keine Netzwirkung haben, praktisch nicht beeinflußt. Die Oberflächenaktivität des Oktadekanmonosulfonates, gemessen durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, bleibt sogar konstant bis zu einem Gehalt an 80 % Disulfonat, obwohl die Disulfonate für sich allein nur schwache Wirkungen zeigen. Betrachtet man dagegen die Resultate für die Netzwirkung, die bei Mersolaten erhalten wurden, denen ein Kohlenwasserstoffgemisch mit der mittleren C-Zahl von etwa 14,5 zugrunde liegt, so erkennt man, daß z. B. Mersolat D mit etwa 40–45 % Disulfonat eine Netzwirkung zeigt, die etwa um die Hälfte schlechter ist als bei Mersolat H. Daraus geht hervor, daß der störende Einfluß der an sich immer noch

<sup>15)</sup> Diese von H. KUKERTZ ausgearbeitete Methode (Erfahrungsaustausch der Seifen-, Wasch- und Reinigungsmittelindustrie Folge 3, 1943) wurde neuerdings von G. SCHWEN eingehend beschrieben. Melliands Textilberichte 30, 357 (1949).

gering wirksamen Disulfonate auf die oberflächenaktiven Wirkungen der Monosulfonate aus der Sulfochlorierung mit steigender Kettenlänge abnimmt und beim Oktadekanskelett schon so weit zurückgedrängt ist, daß für manche Verwendungszwecke bis zu einem erstaunlich hohen Prozentsatz die Anwesenheit von Disulfonaten in Monosulfonat keine Beeinträchtigung der Aktivität hervorruft.

2. Das gleiche gilt für den Einfluß der Disulfonate auf Monosulfonate in bezug auf die Schaumwirkung.

3. Selbst hoher Gehalt an  $C_{18}$ -Disulfonaten (bis zu 60%) verschlechtert die Weißwaschwirkung der  $C_{18}$ -Monosulfonate nur wenig.

Für ein gutes Weißwaschvermögen ist das Vorhandensein einer starken Netzwirkung und Oberflächenaktivität nicht Bedingung, wie am Beispiel des Oktadekandisulfonates(1,12) deutlich gezeigt werden konnte, eine Tatsache, die auch aus anderen Beispielen schon bekannt ist. Dieser Stoff besitzt trotz des unpolaren Charakters seines Moleküls und trotz des Fehlens einer sichtbaren Netzwirkung eine nahezu an das Oktadekanmonosulfonat (S) heranreichende Weißwaschwirkung, die auch das Disulfonat (S) wesentlich übertrifft.

4. Im Gegensatz zur Weißwäsche ist für eine gute Wollwaschwirkung eine bestimmte Mindestnetzwirkung unbedingt Voraussetzung, eine Erscheinung, die ebenfalls aus zahlreichen anderen Beobachtungen schon bekannt ist. Ein Beweis dafür ist das beträchtlich schwächere Wollwaschvermögen des Oktadekandisulfonates(1,12), welches praktisch keine Netzwirkung besitzt gegenüber dem Oktadekandisulfonat (S). Da Kombinationen von Mono- und Disulfonaten des Oktadekans mit bis zu 40% Disulfonaten etwa die gleichen Netz- und Schaumwirkungen zeigen wie die Monosulfonate, so ist es nicht verwunderlich, daß solche Kombinationen im Zusammenhang mit dem oben Gesagten auch in der Wollwäsche praktisch ebenso gut sind wie die Monosulfonate allein.

## Versuchsteil

### Herstellung der Sulfonate

#### 1. Sulfochlorierung von Oktadekan

Als Ausgangsmaterial diente reinstes Oktadekan, das durch Hydrierung von Oktadecylalkohol erhalten wurde. ( $d_{30} = 0,782$ , Schmpkt.  $28^{\circ}$ .) Die Sulfochlorierung wurde in einer vertikalstehenden Quarzröhre von 5 cm Durchmesser und einer Höhe von 90 cm unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampf Lampe, Type Osram HgHS 5000, 1000 Watt, bei  $30^{\circ} C$  durchgeführt, und zwar wurde bis zur Mersol D-Stufe sulfochloriert, wobei bei einem Einsatz von 1 kg Oktadekan mit einer Strömung von 25 g Chlor und 30 g  $SO_2$  pro Stunde gearbeitet wurde. Das erhaltene Sulfochlorid mit 10,1% hydrolysierbarem Chlor und 12,9% Gesamtchlor stellt ein Gemisch aus Monosulfochloriden, Disulfochloriden und geringen Mengen Tri- und Polysulfochloriden des Oktadekans dar, welches auch noch Neutralkohlenwasserstoff enthält.

## 2. Oktadekanmonosulfonat (S)

## a) Abtrennung der Monosulfochloride

Die rohe Abtrennung der Monosulfochloride zusammen mit dem Neutralkohlenwasserstoff aus dem Oktadekansulfochlorierungsprodukt geschah durch Behandlung mit dem 3fachen Volumen Pentan und dem einfachen Volumen flüssigen  $\text{SO}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren. Aus dem Extrakt der Di- und Polysulfochloride, der nach Abdestillieren des  $\text{SO}_2$  aus der unteren Schicht erhalten wurde, konnte noch durch Behandlung mit dem 5fachen Volumen Pentan bei Zimmertemperatur eine kleine Menge (etwa 10%) Monosulfochloride herausgelöst und mit der Hauptmenge der Monosulfochloride aus der ursprünglichen oberen Schicht (Pentanschicht) vereinigt werden. Durch diese Operationen wurde das ursprüngliche Sulfochlorierungsprodukt roh in zwei Teile zerlegt, von denen der erste Teil (etwa 80% des Sulfochlorierungsproduktes) das Neutralöl und vorwiegend Monosulfochloride enthält, der zweite Teil (etwa 20%) vorwiegend aus Disulfochloriden besteht.

Zur restlosen Entfernung der Disulfochloride wurde der die Monosulfochloride enthaltende Teil so lange immer wieder von neuem mit dem 3fachen Volumen Pentan und dem 2fachen Volumen flüssigen  $\text{SO}_2$  bei  $-20^\circ$  behandelt, bis die Analyse des aus der  $\text{SO}_2$ -Schicht erhaltenen Extraktes praktisch mit der des reinen Oktadekanmonosulfochlorides (10,1% hydrolysierbares Chlor) übereinstimmte. Es waren dazu 6 solcher Extraktionen erforderlich; die Gehalte an hydrolysierbarem Chlor in den einzelnen Extrakten waren folgende: 16,6%; 14,0%; 13,4%; 13,1%; 12,8%; 10,4%. Aus der Pentanschicht wurden dann reine Monosulfochloride im Gemisch mit Neutralkohlenwasserstoff erhalten.

## b) Verseifung und Entfernung des Neutralkohlenwasserstoffes

Das Gemisch aus reinen Monosulfochloriden und Neutralöl mit 0,5% hydrolysierbarem Chlor und 7,0% Gesamtchlor entsprach der Halbsulfochloridstufe. Es wurde mit 2,5proz. wäßriger Natronlauge unter mäßigem Rühren bei  $70^\circ$  innerhalb 24 Stunden vollständig verseift. Der Hauptteil des Neutralöles wurde nach dem Absetzen über Nacht abgeschieden. Er enthielt 3,6% Gesamtchlor, 0% hydrolysierbares Chlor, die Dichte bei  $20^\circ$  betrug 0,803. Die leicht getrübe Sulfonatlösung wurde nach dem Zusatz des gleichen Volumens Methanol durch Ausschütteln mit Pentan vollständig vom Neutralöl befreit. Bei dieser Operation sammelte sich als Zwischenschicht eine kleine Menge einer in silberglänzenden Schuppen kristallisierten Substanz an, die als Oktadekansulfonat(1) erkannt wurde. Das Oktadekansulfonat(1), das bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Alkoholen sehr schwer löslich ist, stammt aus dem Oktadekansulfochlorid(1), das neben allen anderen stellungsisomeren Sulfochloriden bei der Sulfochlorierung von Oktadekan entstanden ist. Das Oktadekansulfonat(1) wurde später dem Gemisch der übrigen isomeren Monosulfonate wieder beigefügt.

Aus der neutralölfreien Sulfonatlösung wurde das Methanol abgedampft und die Sulfonate in einem großen Scheidetrichter durch Sättigung mit Kochsalz in Form einer Paste ausgesalzen. Der abgetrennte Sulfonatleim, der noch kleine Mengen gesättigte Kochsalzlösung eingeschlossen hielt, wurde vollständig im Vakuum getrocknet.

## c) Extraktion mit Isobutanol

Um die Monosulfonate vollständig salzfrei zu erhalten, hat sich die Extraktion mit Isobutanol als sehr vorteilhaft erwiesen. Das Isobutanol wurde dann im Vakuum abdestilliert. Zur restlosen Entfernung des Isobutanols kann man die Sulfonate nochmals im Wasser lösen und wieder eindampfen. Dabei tritt aber meistens Nachsäuerung durch

Abspaltung von Kettenchlor ein, so daß man bei der vor der Trocknung nötigen alkalischen Einstellung wieder geringe Mengen Kochsalz in das Endprodukt bringt. Das Isobutanol läßt sich aber auch in einem heizbaren Vakuum-Exsikkator aus Jenaer Glas restlos entfernen, wenn man auf 100–110° C erhitzt und durch eine Kapillare einen schwachen Luftstrom einsaugen läßt, der das verdampfte Isobutanol mit in die Wasserstrahlpumpe fortführt. Man erspart auf diese Weise das nochmalige Auflösen im Wasser.

Das auf obige Art erhaltene Oktadekanmonosulfonat (S) stellt eine gelbe, glasige, brechbare, kolophoniumartige, hygroskopische Substanz dar, die in Lösung gegen Lackmus neutral reagiert. Von näheren Angaben über die Ausbeuten wurde bei der Herstellung der für die vorliegende Untersuchung verwendeten Präparate abgesehen, da den Ausbeuten zugunsten der Reinheit der Präparate nur untergeordnete Bedeutung zugemessen worden ist.

### 3. Isolierung der Oktadekandisulfochloride und -trisulfochloride

Die Abtrennung reiner Disulfochloride sowie die Isolierung der Tri- und Polysulfochloride des Oktadekans aus dem zweiten Teil der ursprünglichen rohen Trennung wurde durch die starken Löslichkeitsunterschiede der einzelnen Sulfochloride in Pentan allein (ohne flüssiges SO<sub>2</sub>) ermöglicht. Die Oktadekanmonosulfochloride sind selbst bei tiefer Temperatur (–30° C) gut in Pentan löslich, während die Oktadekandisulfochloride wesentlich schlechter löslich sind und schon große Pentanmengen bei Zimmertemperatur für ihre Lösung erfordern. Tri- und Polysulfochloride sind in Pentan praktisch unlöslich.

Es wurde nun das vorwiegend Disulfochloride enthaltende Gemisch unter wechselnden Bedingungen einer Reihe von Extraktionen mit Pentan (insgesamt 14) unterworfen. Dabei wurde jeweils mit einem mehrfachen Volumen Pentan bei den betreffenden Tem-

Tabelle 8

Produkt	Extraktions-temp.	n-faches Volumen Pentan	Gramm	Hydrolysierbares Chlor	Zusammensetzung (Mischregel)		
					Mono-	Di-	Tri-
Ausgangsprodukt	—	—	375	16,6%	—	—	—
1. Pentanextrakt	– 30°	5faches	26	12,0%	67%	33%	—
2. Pentanextrakt	– 30°	10faches	21	13,3%	44%	56%	—
3. Pentanextrakt	– 30°	10faches	15	14,3%	26%	74%	—
4. Pentanextrakt	– 30°	10faches	12	15,6%	3%	97%	—
5. Pentanextrakt	0°	15faches	30	15,6%	3%	97%	—
6. Pentanextrakt	0°	15faches	25	15,8%	—	100%	—
7. Pentanextrakt	0°	15faches	20	15,9%	—	96%	4%
8. Pentanextrakt	– 20°	25faches	11	15,8%	—	100%	—
9. Pentanextrakt	– 20°	25faches	5	15,8%	—	100%	—
10. Pentanextrakt	0°	30faches	10	16,2%	—	89%	11%
11. Pentanextrakt	0°	30faches	9	16,2%	—	89%	11%
12. Pentanextrakt	+ 25°	30faches	9	16,8%	—	72%	28%
13. Pentanextrakt	+ 25°	40faches	7	17,0%	—	67%	33%
14. Pentanextrakt	+ 25°	40faches	4	17,2%	—	61%	39%
Rückstand	—	—	80	19,2%	—	—	prakt. 100%

peraturen eine Stunde lang kräftig gerührt und dann nach 2–3stündigem Absetzen die Trennung der beiden Schichten vorgenommen. Aus den oberen Schichten wurden durch Abdestillieren des Pentans, zum Schluß unter Vakuum bei 50° C, die einzelnen Extrakte erhalten. Über den Verlauf der Extraktionen und die Zusammensetzung der erhaltenen Extrakte gibt die nachstehende Tabelle 8 eine Übersicht. Die theoretischen Gehalte für das hydrolysierbare Chlor der einzelnen Oktadekandisulfochloride sind im folgenden zusammengestellt:

	hydrolysierbares Chlor
Oktadekanmonosulfochlorid	10,1%
Oktadekandisulfochlorid	15,8%
Oktadekantrisulfochlorid	19,4%.

Die ersten drei Extrakte sind noch Gemische aus Mono- und Disulfochlorid, sie wurden verworfen. Es ist nicht anzunehmen, daß etwa bestimmte isomere Monosulfochloride oder Disulfochloride durch diese Maßnahme infolge selektiver Löslichkeit ausgeschieden werden. Die Pentanextrakte 5, 6, 7, 8 und 9 wurden vereinigt und stellten reines Oktadekandisulfochlorid aus der Sulfochlorierung von Oktadekan dar, aus dem dann das Oktadekandisulfonat (S) hergestellt wurde. Die Extrakte 10–14, Gemische aus Disulfochlorid und Trisulfochlorid, wurden ebenfalls verworfen. Der Rückstand stellt ein Gemisch aus Tri- und Polysulfochloriden, frei von Disulfochlorid, dar. Er wurde in das entsprechende Sulfonat überführt.

#### 4. Oktadekandisulfonat (S)

Das durch Pentanextraktionen isolierte Disulfochloridgemisch wurde in dem 25-fachen Volumen Methanol gelöst und durch 24stündiges Kochen unter Rückfluß quantitativ in die entsprechende Disulfosäure überführt, wobei das an SO<sub>2</sub> gebundene Chlor in Form von Methylchlorid entweicht<sup>16)</sup>. Da bei dieser Reaktion aber stets auch etwas Chlorwasserstoff entsteht, der im Methanol gelöst bleibt und dann bei der Neutralisation einen Kochsalzgehalt von einigen Prozenten zur Folge hätte, wurde das Methanol unter Unterdruck bei 50° C abdestilliert. Die Oktadekandisulfosäure wurde als gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten und dann wieder in reinem Methanol gelöst und mit methanolischer Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert. Der größte Teil des Disulfonates fiel sogleich aus, da alle Disulfonate in Methanol, Äthanol sowie Isobutanol schwer löslich sind. Nach Abdampfen des Methanols wurde im heizbaren Exsikkator in gleicher Weise wie bei der Herstellung des Oktadekanmonosulfonates (S) getrocknet.

Die obige Maßnahme der Verkochung des Disulfochlorides mit Methanol zur Disulfosäure und nachträglicher Neutralisation wurde deswegen durchgeführt, weil das bei der alkalischen Verseifung des Disulfochlorides entstehende Kochsalz vom Disulfonat infolge der schweren Lösung des Disulfonates in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht mehr abgetrennt werden kann. Für die Ausprüfungen mußten aber völlig reine salzfreie Präparate verwendet werden, um jeden „Salzeinfluß“ auf die kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Sulfonate, der unter Umständen sehr beträchtlich und zu falschen Resultaten Anlaß sein kann, auszuschließen.

#### 5. Oktadekantri- und -polysulfonat (S)

Aus dem bei der Trennung der Oktadekansulfochloride durch Pentanextraktion erhaltenen Rückstand, der praktisch nur aus Oktadekantri- und -polysulfochlorierung bestand, wurde auf ganz analoge Weise wie bei der Herstellung des Oktadekandisulfo-

<sup>16)</sup> Vgl. DRP. 742927.

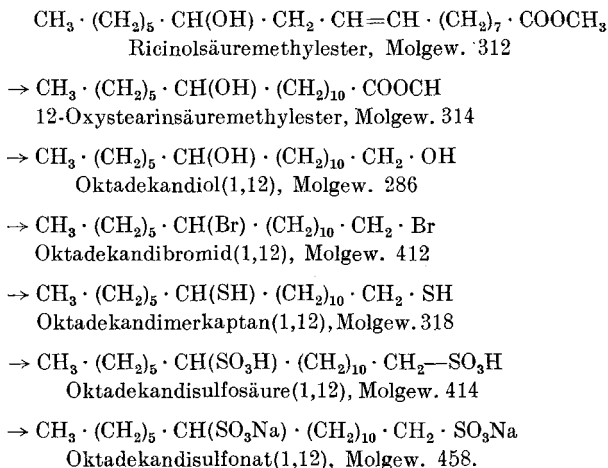
nates (S) über die entsprechenden Sulfosäuren das Oktadekantri- und -polysulfonat hergestellt. Dieses wurde nur bezüglich seiner Oberflächenaktivität mit den übrigen Substanzen verglichen (siehe Abb. 2).

### 6. Oktadekandisulfonat(1,12)

Als Ausgangsprodukt für Oktadekandisulfonat(1,12) diente Ricinolsäuremethylester mit folgenden Kennzahlen.

OH-Zahl	ber. 180	gef. 235 (durch Methanolgehalt)
Jod-Zahl	ber. 81,4	gef. 83
Verseifungszahl	ber. 180	gef. 173
Säurezahl	ber. 0	gef. 11
Esterzahl	ber. 180	gef. 162
Dichte/20°	ber. —	gef. 0,938.

Weg der Synthese:



#### a) Hydrierung der Doppelbindung

Die Hydrierung der Doppelbindung und die Reduktion der Estergruppe zum Alkohol ließen sich nicht in einem Arbeitsgang durchführen; es kam dabei auch zur Reduktion der sekundären OH-Gruppe am Kohlenstoff 12. Wie in der Literatur beschrieben ist<sup>17)</sup>, wird die sekundäre Hydroxylgruppe durch das Vorhandensein einer Doppelbindung wesentlich aufgelockert, so daß sie bei einer Reduktion der Carboxylgruppe zum Alkohol wegreduziert wird. Hingegen wird die ungeschützte sek. OH-Gruppe an einer gesättigten Kette bei einer derartigen Reduktion nicht gefährdet.

Aus diesen Gründen wurde erst eine Reduktion der Doppelbindung im Ricinolsäureester unter milden Bedingungen vorgenommen<sup>18)</sup>. 10 Teile Ricinolsäuremethylester, 1 Teil RANEY-Nickel und 50 Teile Methanol wurden in einem Drehautoklaven bei Raumtemperatur (20° C) unter 10 atü Elektrolytwasserstoff durchgemischt. Sobald der Wasser-

<sup>17)</sup> Sigmund & Has, Chem. Zbl. **1929**, I, 742.

<sup>18)</sup> Vgl. BICKFORD, DOLLEAR u. MARKLEY, Oil and Soap, **15**, 256—259 (1938); Chem. Zbl. **1939**, II, 762.

stoffdruck auf 4 atü gesunken war, wurde wieder auf 10 atü aufgepreßt. Die Hydrierungsdauer (bis zur Druckkonstanz) betrug 15–20 Stunden. Der hydrierte Ester ergab folgende Analyse:

OH-Zahl	ber. 178	gef. 197 (Methanolgehalt)
Jodzahl	ber. 0	gef. 3
Verseifungszahl	ber. 178	gef. 168
Säurezahl	ber. 0	gef. 11
Esterzahl	ber. 178	gef. 157.

#### b) Reduktion der Carboxylgruppe

Die Reduktion des 12-Oxystearinsäuremethylesters nach BOUVEAULT-BLANC mit Natrium in Propylalkohol ergab trotz Anwendung der 5fachen theoretisch erforderlichen Menge Natrium nur einen geringen Umsatz (30% d. Th.). Das Umsetzungsprodukt besaß eine V. Z. = 112, S. Z. = 7 und Esterzahl = 105.

Hingegen konnte die Reduktion mit einem Barium-Kupfer-Chromitkontakt mit Erfolg durchgeführt werden<sup>19)</sup>.

Die Reduktion des 12-Oxystearinsäureesters wurde in einem mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven von 1,23 Liter Inhalt in mehreren Ansätzen durchgeführt. Es wurden jeweils 250 g Ester und 25 g Kontakt eingefüllt, dann bei Zimmertemperatur (20° C) 100 atü Leitungswasserstoff aufgepreßt. Nach Erhitzen auf 254° C wurde der Wasserstoffdruck auf 220 atü erhöht. Sobald der Druck durch Wasserstoffaufnahme auf 170 atü gesunken war, wurde von neuem auf 220 atü gepreßt, so lange, bis innerhalb von 2 Stunden keine weitere Druckabnahme mehr erfolgte und die Reaktion als beendet angesehen werden konnte. Die Reduktionsdauer betrug 8–10 Stunden. Das Umsetzungsprodukt wurde nach dem Abkühlen auf 50–60° in Methanol aufgenommen, vom Kontakt filtriert und dieser mehrmals mit heißem Methanol ausgewaschen. Das erhaltene Oktadekandiol(1,12) wies noch eine Verseifungszahl von 17 gegenüber 168 des Ausgangsproduktes und eine Säurezahl von 10 auf (letztere ist praktisch gleich geblieben). Es enthielt also noch etwa 10% nicht umgesetzten Oxystearinsäureester bzw. freie Oxystearinsäure.

#### c) Reinigung des Oktadekandiol(1,12) von Oxystearinsäure

Ein vorteilhafter Weg für eine Abtrennung der Oxystearinsäure aus dem Oktadekandiol besteht in der Überführung desselben in das Kalziumsalz und Extraktion des trockenen Gemisches aus diesem und dem Oktadekandiol mit Essigester, in dem das Kalziumsalz der Oxystearinsäure völlig unlöslich ist.

Zur methanolischen Lösung des Oktadekandiols wurde gleich nach der Filtration vom Kontakt so viel Natronlauge zugegeben, daß die Lösung ~2% freies Alkali enthielt. Dann wurden durch 3stündiges Kochen unter Rückfluß die Reste des Esters und die Oxystearinsäure in das Natriumsalz übergeführt. Die methylalkoholische Lösung wurde nun in etwa die 30fache Volumenmenge einer verdünnten, kalten Chlorkalziumlösung unter Rühren langsam einfließen gelassen, wobei das Oktadekandiol zusammen mit dem oxystearinsäuren Kalzium in feinen Flocken ausgefällt wurde. Durch Erhitzen auf 90° schmolzen die Flocken zu einer Ölschicht zusammen, die nach dem Erkalten erstarrte und leicht von der Lösung abgetrennt werden konnte. Das auf diese Weise erhaltene Gemisch aus etwa 90% Oktadekandiol und etwa 10% oxystearinsäurem Kalzium wurde im heizbaren Exsikkator unter Vakuum sorgfältig getrocknet und dann im Soxhlet-

<sup>19)</sup> Der Kontakt wurde nach Lazier & Arnold, Org. Synthesis **19**, 31–35, hergestellt.

Apparat mit Essigester extrahiert. Aus den Extraktlösungen kristallisierte reines Oktadekandiol vom Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  mit einer OH-Zahl von 356 und mit der Verseifungszahl Null aus.

Aus der OH-Zahl 356 (berechnet 392) geht hervor, daß das erhaltene Produkt nicht reinstes Oktadekandiol darstellt, sondern daß noch Oktadekanol(1) enthalten ist. Letzteres stammt aus der Ölsäure, welche bekanntlich in kleineren Mengen neben Ricinolsäure im Ricinusöl vorkommt. Ein kleiner Teil davon kann auch einer Reduktion der sekundären OH-Gruppe seine Entstehung verdanken. Aus der OH-Zahl ergibt sich nach der Mischregel für das vorliegende Produkt eine Zusammensetzung aus 80% Oktadekandiol(1,12) mit der OH-Zahl 392 und 20% Oktadekanol(1) mit der OH-Zahl 207. Wie aus dem Bromgehalt des aus dem Alkoholgemisch in quantitativer Umsetzung erhaltenen Gemisches der Bromide hervorgeht, besteht das Alkoholgemisch zu etwa 88% aus Oktadekandiol(1,12) und nur zu etwa 12% aus Oktadekanol(1). Diese letztere Zusammensetzung kann als die richtigere angesehen werden, da die Bestimmung des Bromgehaltes mit viel größerer Genauigkeit durchzuführen ist als die OH-Zahlbestimmung.

#### d) Überführung in das Oktadekandibromid

Je 200 g des Alkoholgemisches wurden bei  $120^{\circ}\text{C}$  mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt, wozu etwa 20 Stunden notwendig waren, und dann noch weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur begast. Weitere Begasung auch unter Erhöhung der Temperatur auf  $140^{\circ}$  führte zu keiner Steigerung des Bromgehaltes mehr. Das Umsetzungsprodukt wird zur Entfernung des gelösten überschüssigen Bromwasserstoffes mit kaltem Wasser gewaschen und in einem Rundkolben mit Kapillare unter Wasserstrahlvakuum bei  $50\text{--}60^{\circ}$  entgast, wobei man nach kurzer Zeit ein klares, trockenes Öl erhält. Der maximal erreichbare Bromgehalt des Bromidgemisches betrug 37,0%. Es lag somit ein Gemisch aus 88% Oktadekandibromid(1,12) mit einem Bromgehalt von 38,8% und 12% Oktadecylbromid(1) mit einem Bromgehalt von 24,0% vor.

#### e) Die Herstellung des Oktadekandisulphydrates

100 Teile des obigen Dibromides (Bromgehalt 37,0%) wurden mit einer Lösung von Natriumsulphydrat in Äthylalkohol, welche durch Lösen von 20 Teilen Natrium in  $400\text{ cm}^3$  absolutem Äthylalkohol und Sättigung mit trockenem Schwefelwasserstoff bei  $0^{\circ}\text{C}$  bereitet worden war, in einem Druckrohr aus Jenaer Glas erhitzt. Es wurde etwa die doppelte Menge Natrium bzw. Natriumsulphydrat angewendet als dem Bromgehalt entsprach. Die Umsetzung erfolgte im inhomogenen System, weil das in Äthanol zwar gut lösliche Dibromoktadekan durch das Natriumsulphydrat wieder ausgefällt wurde. Man schüttelte 20 Stunden bei einer Temperatur von  $130^{\circ}\text{C}$ , wobei der Druck maximal 5 Atmosphären erreichte.

Das Umsetzungsprodukt wurde nach Abdestillieren des größten Teiles des Alkohols im Vakuum mit Wasser versetzt und das Öl (Dimerkaptan) in Pentan aufgenommen und salzfrei gewaschen. Das Dimerkaptan war praktisch frei von Brom. Der Schwefelgehalt lag immer etwas tiefer (17,8%—18,0%) als aus dem Bromgehalt des Bromidgemisches zu erwarten war (nämlich 19,0%). Dies scheint auf eine in geringem Maße stattgefundenen Bromwasserstoffabsaltung zurückzuführen sein.

#### f) Die Oxydation zur Disulfosäure

Die Oxydation des Merkaptans zur entsprechenden Disulfosäure konnte quantitativ durch Ozon bewirkt werden. Als geeignetes Lösungsmittel, in welchem auch die bei der



Oxydation entstehende Disulfonsäure gut löslich ist, wurde Chloroform gefunden, und zwar wurde zur Lösung von 100 g Mercaptangemisch 1 Liter Chloroform verwendet. Für die Oxydation der Mercaptane wurden im Durchschnitt nur 50% der aus dem Schwefelgehalt nach der Gleichung  $RSH + 3 O_3 \rightarrow RSO_3H + 3 O_2$  berechneten Menge Ozon verbraucht, weil sich auch der Sauerstoff an der Oxydation mit beteiligte.

Nach der Entfernung des Chloroforms bei Zimmertemperatur im Vakuum (zur Vermeidung einer Dunkelfärbung) wurde die Disulfosäure als hellgelbes, hochviskoses Öl erhalten, das nach klarer Lösung in Wasser neutralisiert wurde. Nach Zusatz von Methanol wurden geringe Mengen Neutralöl durch Ausschütteln mit Pentan entfernt. Die Lösung wurde eingedampft und das Disulfonat im Vakuum bei 110° getrocknet. Es enthielt 8,0% Natrium und 12,6% Schwefel und lag somit als 80–90proz. Produkt vor, welches noch Oktadekanmonosulfonat als Verunreinigung enthielt.

#### g) Herstellung von reinstem Oktadekandisulfonat(1,12)

Vorerst seien die theoretischen Analysenwerte der Oktadekansulfonate angeführt:

	Molgew.	Na	S
Oktadekandisulfonat	458	10,05%	13,98%
Oktadekanmonosulfonat	356	6,46%	8,99%

Die Entfernung des Monosulfonates aus dem Disulfonat wurde durch die Tatsache ermöglicht, daß Monosulfonate höherer Kettenlänge eine wesentlich bessere Löslichkeit in Alkoholen, wie Methanol, Äthanol und vor allem Isobutanol, aufweisen als die entsprechenden Disulfonate, welche praktisch unlöslich sind.

Das zu reinigende Disulfonat wurde nun zur Auflockerung mit etwa der 2fachen Gewichtsmenge sorgfältig gereinigten Seesandes vermischt und im Soxhlet-Apparat einer fraktionierten Extraktion mit Isobutanol unterworfen. Der Verlauf der Extraktion, die natürlich nur unter erheblichen Disulfonatverlusten mit den Zwischenfraktionen vor sich gehen konnte, wurde durch Bestimmung des Natrium- und Schwefelgehaltes kontrolliert. Die Bestimmung von Natrium und Schwefel in Sulfonaten läßt sich nicht mit großer Genauigkeit ausführen, man findet meist etwas zu hohe Werte.

Als Rückstand einer solchen Extraktion im Soxhlet wurde ein Oktadekandisulfonat mit 11,1% Na und 13,4% S erhalten. Die Extraktion wurde besonders vorteilhaft unter Rührung in einem Kolben durchgeführt. Das reinste Oktadekandisulfonat(1,12) wurde auf diese Weise erhalten. Es wurden 150 g des Ausgangssulfonatgemisches 5mal hintereinander mit je 4 Liter frischem Isobutanol unter kräftigem Rühren jeweils 6 Stunden lang ausgekocht. Es blieben nach der Filtration als Rückstand 70 g Disulfonat mit 11,0% Na und 14,2% S frei von Natriumchlorid und von Sulfat zurück. Dieses Produkt wurde für die vergleichenden Untersuchungen verwendet.

*Leuna, Hauptlaboratorium der Leuna-Werke.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1955.