

1192

Tabelle 3.

Substanz	Menge	Miau- tea	Blind ccm $\frac{n}{10}$ +)	Singe- leitot ccm $\frac{n}{10}$ +)	+) Vorlage ccm $\frac{n}{10}$	Ozon- Verbr. ccm $\frac{n}{10}$ +)	ber. Verbr. +)
Cyclohexan	50 ccm	2	8,9	17,8	11,5	6,3	0
"	50 "	4	8,3	33,2	18,2	15,0	
Palmitinsäure	4 g	2	8,9	17,8	5,3	12,5	0
"	4 "	3	8,9	26,7	9,4	17,3	
"	4 "	4	8,7	34,8	13,6	21,2	
Oktadecylalkohol	2 g	2	8,9	17,8	6,7	11,1	0
"	2 "	3	9,0	27,0	9,4	17,6	
"	2 "	4	8,2	32,8	11,5	21,3	
Seisäure	4 g	29	8,4	255,0	5,6	249,4	25,3
"	4 "	33	8,2	270,5	10,2	260,3	25,3
"	1 " "	13	6,0	78,0	8,3	69,7	63,2
"	0,5 " "	7	6,4	44,8	7,4	37,4	31,6
"	0,1 " "	3	6,7	20,1	6,9	13,2	6,3
Seisac. Palmitars.							
1,0	3,0	4 g	5,9	76,7	5,4	71,3	63,2
0,5	3,5	4 "	6,5	45,5	4,9	40,6	31,6
0,5	3,5	4 "	8,3	49,8	6,7	43,1	31,6
0,5	3,5	4 "	5,6	52,8	7,7	45,1	31,6
0,5	3,5	4 "	8,1	56,7	8,9	47,8	31,6
0,4	3,6	4 "	8,2	49,8	7,9	41,9	25,3
0,4	3,6	4 "	8,2	49,2	6,4	40,6	25,3
0,3	3,7	4 "	8,4	50,4	12,1	38,3	19,0
0,2	3,7	4 "	8,4	37,0	7,2	29,8	19,0
0,2	3,8	4 "	8,8	35,2	7,2	28,0	12,6
0,1	3,9	4 "	6,6	26,4	7,5	18,9	6,32
0,1	3,9	4 "	8,4	33,6	9,9	23,7	6,32
0,05	3,95	4 "	8,5	34,0	10,5	23,5	3,08
0,05	3,95	4 "	8,4	33,6	10,7	22,9	3,08

+) Angaben in  $\frac{1}{10}$  Thiosulfat.

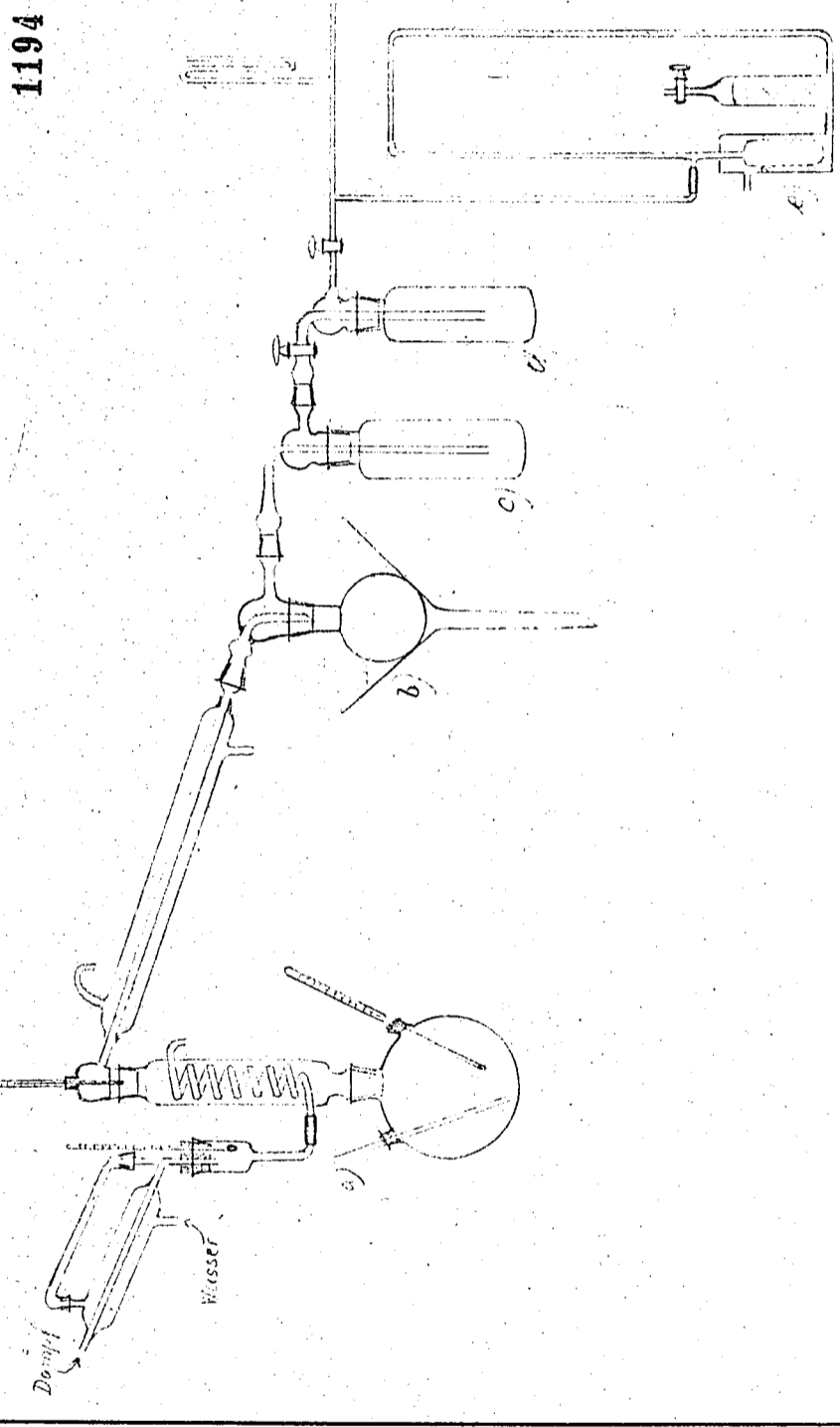
1193

Tabelle 4.

Substanz	Menge g	Mi- neral	Blind- wert 10 )	Einige- leitet ccm n )10	Vorlage ccm 10 )	Oxon- Verbr. ccm n )10	berechn. Ver- brauch )
Oxydationsprodukt Nr. 2475	4	3	7,6	22,2	6,7	18,5	19,6
	4	3	7,2	28,8	13,1	19,7	19,6
Rohsäure I	4	3	8,5	25,5	5,7	18,8	17,6
	4	3	8,3	25,2	6,1	18,1	17,6
	4	3	7,9	31,6	8,1	20,5	17,5
Rohsäure II	4	3	7,1	28,4	7,4	21,0	12,0
Rückfluss- destillat I 200°	4	3	8,3	33,2	7,8	23,4	25,6
	4	3	8,2	32,8	7,5	23,3	25,6
Rückfluss- destillat II 250°	4	3	9,2	36,8	5,1	27,7	61,5
	4	3	9,3	46,5	9,6	30,7	61,5
	4	3	9,0	54,0	12,9	33,1	61,5
Destillation 4 Fraktion 5	4	17	3,4	142,8	9,4	123,4	120,0
	4	17	3,2	138,4	8,1	121,3	120,0
Destillation 5 Fraktion 4	4	13	3,2	106,6	4,9	101,7	151,0
	4	13	7,2	136,8	8,5	108,3	151,0
Destillation 5 Fraktion 3 100 ccm Cyclohexan!	10	9	6,6	59,4	6,0	53,4	31,0

\*) Van an  $\frac{2}{10}$  Thioacetat

L. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.  
[DIN Formel A 4 - 0223]



1194

Donnerstag  
Wasser

Stickstoff-Bücherei Op.

~~Maximilian J. Witzel 79 Jähr.~~

Ammoniaklaboratorium  
Oppau

Laboratoriumsbericht **1195**

Nr.: 1455

vom 14. Dezember 1936/Hfm.

Dr. Harder u. Dr. Luther.

Die Destillation der Rohsäuren aus der Paraffin-  
oxydation nach dem Wecker- und nach dem Lurgi-Verfahren.

Die Destillation der Rohsäuren aus der Paraffin-  
oxydation nach dem Wecker- und nach dem Lurgi-  
Verfahren.

1.) Vorbemerkungen.

Bei dem Verfahren der Lurgi <sup>1)</sup> zur Destillation der Fettsäuren im Vakuum sollen Fettsäuren hinsichtlich ihres Geruches und ihrer Farbe eine ganz besondere Verbesserung erfahren. Es war daher von Interesse, einen Vergleich des Lurgi-Verfahrens mit dem bisher für die Destillation der rohen Paraffinfettsäuren angewandten Wecker-Verfahren <sup>2)</sup> zu ziehen, um, für den Fall des Baues einer größeren Paraffinoxidationsanlage, die Unterlagen für eine Entscheidung, nach welchem Verfahren am besten destilliert werden kann, zu erhalten. An die Lurgi wurden nach einer Vereinbarung drei Sendungen von Rohfettsäuren für z.T. halbertechnische Versuche gesandt. Mit denselben Rohfettsäuren wurden auch in Op.143 in der kleinen Wecker-Versuchsanlage Destillationen ausgeführt. Es wurden nach einem Vorversuch im wesentlichen stets drei Fraktionen gewonnen: Vorlauf, Hauptfraktion und Rückstandsdestillat. Da weder Lurgi noch Op.143 für die Destillation des Rückstands über 275 bzw. 280° technisch eingerichtet waren, wurde dieser Rückstand im kleinen bis 320° weiterdestilliert. Diese Temperatur soll aber in einer mit entsprechender Sattdampf-Heizung betriebenen Großapparatur erreichbar sein. Nähere Angaben über das Destillationsverfahren

1) Dampfstrahler für die Vakuumherzeugung gemäß DRP. 545 764 (AP. 1 713 431) und Destillationsapparatur gemäß AP. 1 771 561 (Deutsche Priorität).

2) DRP. 397 332 und DRP. 566 915 (Nachdampf-Vakuumdestillation.)

gehen aus den Anlagen 1 bis 3 (Patentzeichnungen zu Fußnote 1, Seite 1 und Besuchsbericht vom 16.9.36) hervor.

2.) Ausgangsmaterial.

Die Analysen der angewandten Rohsäuren sind in folgender Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Kennzahlen der an Lurgi gesandten Rohsäuren.

	1. Sendung	2. Sendung	3. Sendung
Oxydationstemperatur	140°	115°	115°
Oxydationsprodukt von	Baton Rouge	Op. 143 (Riebk. paraff. + R.W.)	Op. 143 (Riebeckparaffin)
Verseifungstemperatur	320°	120°	320°
Verseifungsprodukt von	Op. 143 (Hd. 13)	Op. 300 (P25-85)	Op. 143 (Hd. 45)
Entfernung d.U.V. durch	Extraktion	Extraktion	Destillation
Säurezahl	211	183	225
Verseifungszahl	219	219	236
Esterzahl	8	36	11
Jodzahl	31	--	11
Carbonylzahl	56	31	45
Unverseifbares	3 %	5,4 %	2,2 %
Oxysäure		1,6 %	0,1 %
Weckerrückstand (280°C, 2 mm Hg) im Labor. Best.	22 %	15,0 %	13,5 %
Farbe in Zoll Wanne			
gelb		21,0	80,0
rot		7,0	23,0
spezif. Gewicht 90°	0,858	0,858	0,864

### 3.) Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Destillationen, d.h. Ausbeuten an Fraktionen sowie die Kennzahlen und Beschaffenheit der destillierten Säuren sind in folgenden Tabellen 2, 3, 4 und 5 vergleichsweise zusammengestellt. <sup>1)</sup>

Hierzu ist im einzelnen folgendes zu bemerken:

#### Zu Tabelle 2 und 3:

Auffällig sind bei den Destillationen der Lurgi die hohen Rückstände, die trotz des erheblich besseren Vakuums erhalten wurden. Dies ist vielleicht auf die verhältnismäßig hohe Verweilzeit in der Destillierblase <sup>2)</sup> der Lurgi zurückzuführen, wobei Polymerisationen stattfinden. Weiterhin fällt gegenüber den Weckerdestillaten eine Zunahme des Unverseifbaren auf.

#### Zu Tabelle 4:

Die Verwendung einer geeigneten Rohsäure scheint den Nachteil der längeren Verweilzeit bei der Lurgi hinsichtlich Rückstände ausgeglichen zu haben. Außerdem ist zu bemerken, daß durch die Restbrüdenkondensation (Sammelvorlage) bei der Lurgi noch 2,7 % Destillat anfiel, das bei der noch mangelhaften Kondensation der Weckerapparatur in Op.143 zu Verlust ging. Auch in Tabelle 4 fällt eine leichte Erhöhung des Unverseifbaren bei der Lurgi gegenüber der Weckerdestillation auf; vgl. Bemerkung zu Tabelle 2 u. 3.

#### Zu Tabelle 5:

Nach Einbau eines Dampfstrahlers von Wiegand-Merseburg wurde das Vakuum in der Weckerapparatur in Op.143 von 14 auf 4 mm verbessert. Die Ausbeute an Destillaten wurde dadurch erhöht und der Rückstand wurde geringer als bei der Lurgi. Die Kondensation der Restbrüden in dieser Anlage bedarf indessen noch der Ausarbeitung.

<sup>1)</sup> Die Angaben der Lurgi sind enthalten in deren Schreiben vom 6.5.36, sowie in unseren Besuchsberichten vom 1.7., 16.9., 7.10. und 15.11.36.

<sup>2)</sup> Vergl. Anlage 1.

1199

Tabelle 2.

Vergleichsdestillation mit 1. Sendung.

Lurgi-Verfahren								Wecker-Verfahren (Op.143 W 1)							
Einsatz 4 kg; 2 mm Hg								Einsatz 148 kg; 15-18 mm Hg							
Siedebereich	%	SZ.	VZ.	EZ.	CO-Z	JZ.	% UV.	Siedebereich	%	SZ.	VZ.	EZ.	CO-Z	JZ.	% UV.
bis 180°C	30,0	267	284	17	37	21	0,8	bis 180°C	10,2	352	362	10	14	20	
180-275°C	24,8	191	214	23	76	32	3,0	180-280°C	57,0	211	225	14	56	19	1,9
Sammelvorlage	7,2							--	--						
	62,0								67,2						
Destillations- rückstand	28,8	79	118		93	41	4,5	Wecker- rückstand	21,5						
Verluste	9,2							Verluste	11,3						
	100,0								100,0						







1202

Tabelle 5.

Ausgangsmaterial; Rohsäure aus Hd 45 (entspr. Sendung 3).

Lurgi-Verfahren (Op.143, W 3)			Wecker-Verfahren (Op.143, W 3)			Lurgi-Wecker- Verfahren (Op.143, W 4)		
Einsatz 250,5 kg; 3 mm Hg			Einsatz 634 kg; 7-14 mm Hg			Einsatz 359 kg; 4 mm Hg		
Siedebereich	Menge%	UV.%	Siedebereich	Menge%	UV.%	Siedebereich	Menge%	UV.%
88-157°	16,3	1,7	bis 200°	16,4	0,1	bis 150°	14,0	0,6
157-235°	43,6	1,5	200-280°	59,6	1,6	150-270°	66,0	0,9
235-276°	16,1	3,3						
Rückstand	19,7	10,2	Rückstand	19,7	9,0	Rückstand	15,0	9,8
Sammelvorlage (Restbrüden)	2,7		Sammelvorlage (Restbrüden)	--		Sammelvorlage (Restbrüden)	--	
Verluste	1,6		Verluste	4,3		Verluste	5,0	
	100,0			100,0			100,0	

- 7 -

4.) Waschprüfung.

Die Prüfung der Seifen aus den destillierten Fettsäuren hat ergeben, daß bezüglich Wasch- und Schaumwirkung keine Qualitätsunterschiede bestehen (vgl. Aktennotiz Dr. Heinze vom 15. I. 37 betr. "Ergebnisse der Schaum- und Waschprüfung von Seifen", Teil II).

Zusammenfassung.

Es wurden mit drei verschiedenen Rohsäuren aus oxydiertem Paraffin Destillationen sowohl bei der Lurgi als auch in der Wecker-Apparatur in Op. 143 ausgeführt. Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes:

Vorteile des Lurgi-Verfahrens gegenüber dem Wecker-Verfahren sind höheres Vakuum (2-3 mm), das eine niedrigere Destillationstemperatur ermöglicht, und bessere Kondensation der Brüden.

Ein Nachteil des Lurgi-Verfahrens gegenüber dem Wecker-Verfahren ist eine zu lange Verweilzeit in der Blase.

(Die nach Lurgi destillierten Säuren enthalten mehr Unverseifbares als die nach Wecker destillierten Säuren. Außerdem ist bei der Lurgi-Destillation, zum mindesten bei den Versuchen mit Sendung 1 und 2, die Ausbeute wegen des Destillationsrückstandes geringer.)

Zweckmäßig scheint uns für die Destillation der Rohsäuren eine Kombination der Wecker-Kammer mit Lurgi-Kondensations- und Vakuum-Anlage zu sein. Ueber eine solche Vakuum-Anlage (ähnlich

der in Baton Rouge) verfügen wir seit kurzem in Op.143.  
Die Anlage arbeitet im Hinblick auf Ausbeute wesentlich  
besser als eine normale Wecker-Anlage.

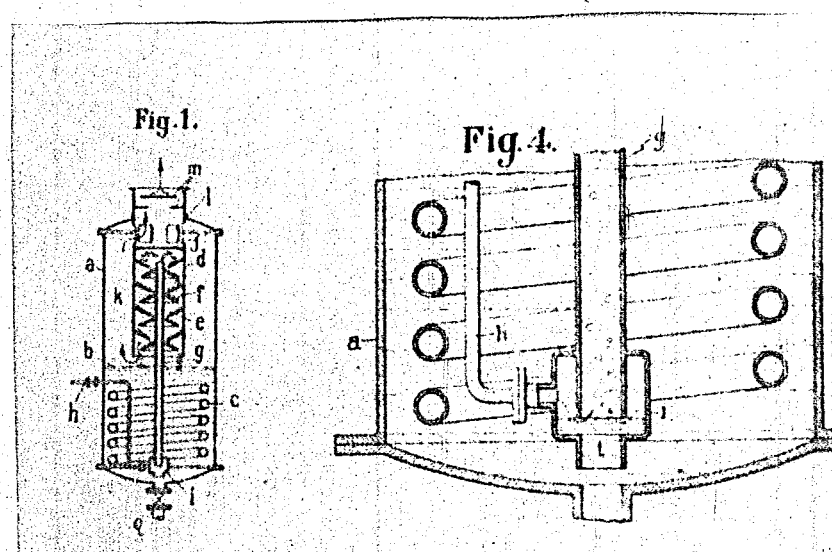
*Luther*  
*Sussex*

Lez.: Wietzel.

Die Versuche wurden neben anderen Arbeiten in der Zeit  
vom 6. April bis 17. November 1936 in der Gruppe Dr. Luther aus-  
geführt.

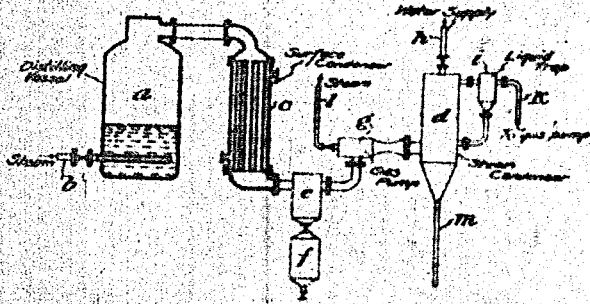
Anlage 1.Destillationsvorrichtung  
nach dem Verfahren der Lurgi.

(Zeichnung aus A.P. 1 771 561)



Anlage 2.Vakuum- und Kondensationsvorrichtungnach dem Verfahren der Lurgi.

(Zeichnung aus A.P. 1 713 431)



Anlage 3.I.G. Ludwigshafen, Werk Oppau, den 18./28.9.1936/Hfm.  
-----Besuchs-Bericht vom 16. Sept. 1936.

Ort der Besprechung: Frankfurt a/M., Lurgihaus

Anwesend waren

Von der Firma: "Lurgi" Gesellschaft für Wärmetechnik  
m.b.H.die Herren Brücke, Morlock, Milbers,  
später Prof. Gensecke

Von der IG-Op.: Dr. Luther, Dr. Kunze.

Betr.: Fettsäure (2. Sendung).

Die "Lurgi" hatte zu einer Besprechung über die vorläufigen Ergebnisse ihrer Destillationsversuche mit der mit Schreiben vom 4.8.36 übersandten Rohfettsäure eingeladen.

1.) Versuchsergebnisse.

Herr Milbers berichtete an Hand von Proben über die Probedestillationen, die teils im Glasapparat, teils in der Versuchsanlage (mit 127 kg Einsatz) vorgenommen worden waren. Er wies zunächst darauf hin, daß der Destillationsverlust erheblich höher festgestellt wurde als bei natürlichen Fettsäuren (etwa 0,2 bis 0,3 %), nämlich zu rund 7 %. Er ist bedingt zunächst durch den Wassergehalt der Rohsäure (2-3 %); ferner durch leicht flüchtige und schwer kondensierbare Bestandteile, wobei vermutet wurde, daß hierbei z.T. auch bei der Gewinnung der Fettsäure benutzte niedrigsiedende Lösungsmittel eine Rolle



spielen (Benzin!); schließlich durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung beim Destillieren der höchsten Fraktion.

Im einzelnen wurden folgende Werte erhalten:

a) Versuche in der Glasapparatur.

(Die Apparatur ist genau der Großapparatur entsprechend konstruiert.)

Bereich	Menge %	Aussehen	Verlust der betr. Fraktion
73-170°C, 2 mm Hg	18,7	hellgelb, flüssig	2,70 %
171-270°C, 2 mm Hg	43,7	fest, hell	1,60 %
270-322°C, 2 mm Hg	15,6	fest, gelblich	4,35 %
Rückstand	15,1	dunkelbraun	-
Verlust	6,9	-	-

Wir bemerkten hierzu, daß uns die Höhe des Verlustes mit dem Wassergehalt von 2-3 % und der bei höheren Temperaturen nicht vermeidbaren  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erklärbar scheine. Die Herren schätzten die letzteren, also die wirklichen Destillationsverluste, auf 2-3 %. Die Verluste an flüchtigen schwer kondensierbaren Bestandteilen können vielleicht durch andere Fahrweise des Fettsäurekondensators (niedrigere oder wahrscheinlich höhere Temperatur des Kühlwassers) verringert werden.

b) Großversuch (127 kg).

Herr M. bemerkte, daß die Versuchsanlage etwas veraltet sei und nicht gestatte, über 270°C hinauszugehen. Auch sei die Leistung

der Kondensation nicht ganz ausreichend, ferner betrage das Vakuum nur 3 mm. Aus diesen Gründen waren die Ergebnisse des Großversuchs nicht ganz einwandfrei, die erste (flüssige) Fraktion war außerdem trübe. Es wurden erhalten:

Bereich	Menge	Aussehen
90 - 170,5°, 3 mm Hg	18,2 %	flüssig, hellgelb, trübe
170,5 - 270°C, 3 mm Hg	38,5 %	fest, hell

Es wurde also nur eine 1. und 2. Fraktion hergestellt. (Die Menge der 2. Fraktion war hier scheinbar geringer als im Glasversuch, weil das Destillat nicht vollständig gesammelt werden konnte.) Der Rückstand wurde in der Glasapparatur weiter ausdestilliert, wobei aber nur 30,7 % Destillat gegen 60,9 % Rückstand bei 8,4 % Verlust erhalten wurden, während im Versuch unter a) etwa 50 % Ausbeute bei der 3. Destillation erhalten wurde. Die Herren führten dies darauf zurück, daß beim Ablassen des Rückstands von Fraktion 1 + 2, das nicht unter Vakuum erfolgen konnte, eine Schädigung desselben (Polymerisation und dgl.) eingetreten war. Im Hinblick auf die verschiedenen Störungsquellen, die nach Angabe der Lurgi nur bei der derzeitigen Versuchsanlage auftreten, war also ein klares Bild nicht zu erhalten. Die Herren baten jedoch vor Vornahme weiterer Versuche mit der noch vorhandenen Fettsäure (etwa 1 Trommel) um Richtlinien.

2.) Neuer Versuchsplan.

Es sollen unter Verbesserung der Kondensation mit der Versuchsanlage größere Mengen der 1. und 2. Fraktion hergestellt werden, wobei die 1. Fraktion mit einer S.Z. von 300 anfallen, die 2. Fraktion sich bis 270° erstrecken soll. Der Rückstand soll nach Oppau zurückgeschickt und dort ausdestilliert werden; die Lurgi soll zum Vergleich eine kleine Probe des Rückstands im Glaskolben ausdestillieren.

3.) Technische Fragen.

- a) Die Vornahme der Fraktionierung soll nach Vorschlag von Herrn Brücke im Großen so ausgeführt werden, daß eine Anzahl der gewünschten Fraktionen entsprechende Anzahl von Blasen hintereinander geschaltet werden, die jede mit getrennter Kondensation ausgestattet sind. Das zu destillierende Gut läuft kontinuierlich durch diese Blasen durch, wobei Vorsorge getroffen ist, dass das in die Blase einlaufende frische Material sich nicht mit schon ausdestilliertem Material mischt und nur bei der betr. Temperatur fertig ausdestillierter Rückstand die betr. Blase verläßt. Der Siedebereich der Fraktionen kann durch Einstellung der Temperaturen der verschiedenen Blasen beliebig gewählt werden. Jede Blase steht unter einem Vakuum von 2 mm. (Eine derartige Anlage, die zur Fraktionierung von Kokosfettsäure bestimmt ist, soll Henkel bestellt haben.)
- b) Eine Geruchsverbesserung der einzelnen Fraktionen ist noch möglich, in dem durch entsprechende Wahl der Kondensationstemperatur ein kleiner, die Geruchsstoffe enthaltender Anteil der jeweiligen Fraktion nicht mit der Hauptmenge des Destillats, sondern getrennt kondensiert wird. (In dieser Weise wird z.B. bei Procter & Gamble, Cincinnati, aus Garbage Grease ein fast geruchloses Destillat erhalten.)
- c) Wassergehalt der Rohfettsäuren bis etwa 5 % stört bei der Großanlage nicht, da das Material vor Einbringen in die Blase unter Vakuum entwässert wird.

- d) Kühlwassertemperatur soll möglichst nicht über  $25^{\circ}\text{C}$  liegen, und das Kühlwasser sollte mit höchstens  $30^{\circ}\text{C}$  ablaufen, andernfalls wird der Dampfverbrauch für die Vakuumdüse zu hoch. Es soll möglichst kein rückgekühltes Wasser verwendet werden.
- e) Betriebsdauer der Anlage.  
Es wurde angegeben, daß eine regelmäßige Reinigung der Anlage in kurzen Zeitabständen nicht erforderlich ist, diese kann vielmehr  $\frac{1}{2}$  Jahr und länger in Betrieb bleiben.
- f) Materialfragen.  
Für die Blasen und Heizschlangen hat sich Kupfer und seine Legierungen bewährt. Für die in unserem Fall in der letzten Stufe erforderliche höhere Temperatur muß jedoch, da Kupfer die nötige Festigkeit nicht mehr aufweist,  $\text{V}_4\text{A}$  und dgl. für die Heizschlangen genommen werden.  
Remanit ist nach Angabe der Herren zwar an sich geeignet, aber besonders bei niederen Temperaturen zu spröde (geringe Kerbzähigkeit) und schwer schweißbar. Eine galvanische Korrosion (durch Kupferseifen aus der 1. und 2. Blase) soll nach den Erfahrungen der Lurgi bei der letzten Stufe nicht eintreten (größere Zähigkeit des Produkts, Schutzfilm?).  
Für die Kondensation wird Aluminium und dessen Legierungen gewählt.
- g) Beheizung.  
Die Blasen werden grundsätzlich durch Heizschlangen beheizt. Der für die höchste Destillationstemperatur erforderliche hochgespannte Dampf ( $170-180 \text{ atü}$ ) wird nach Angabe der Lurgi am besten in einem Spezialofen, den die Lurgi mitliefert, erzeugt.
- h) Betriebs- und Anlagekosten.  
Für eine normale Anlage (eine Blase) wurden die Betriebskosten unter Zugrundelegung der üblichen Energiepreise (Dampf  $\text{RM } 3.-/\text{t}$ , Wasser  $3 \text{ Pfg./cbm}$ , Lohnstunde  $\text{RM } 1.-$ ) mit  $\text{RM } 7,50/\text{t}$  Einsatz angegeben. Für die in unserem Fall erforderliche fraktionierte

Destillation schätzt die Lurgi die Betriebskosten zu RM 10.-  
je t Einsatz.

Die Anlagekosten für die normale Destillation wurden

für 25 Tonn. Einsatz mit	RM 140 000.-	(1 Blase)
" 50 " " "	" 220 000.-	(2 parallel geschaltete Blasen)

angegeben. Für die in unserem Fall erforderliche fraktionierte  
Destillation müssen die Anlagekosten, sobald unsere Wünsche  
über Anzahl der Fraktionen, Temperaturen usw. feststehen, erst  
ermittelt werden.

gez.: Kunze  
" Luther  
" Grimm

Ø Herrn Dr. Wietzel  
" Dipl. Ing. Enderlein  
" Dr. v. Nagel  
" " Luther  
" " Keunecke  
Dir. Büro d. Sparte I (2x).

Ammoniaklaboratorium  
Oppau

1213

15.I.37/Hfn.

Aktennotiz.

*ift. Dr. Luther Nr. 1458  
W. L. Hoff*

Ergebnisse der Schaum- und Waschprüfung von Seifen.

(Fortsetzung zu der Aktennotiz vom 5.11.36.)

I. Vergleich der früher untersuchten Rohseifen mit den  
entsprechenden Seifen aus Weckersäuren.

A) Waschprüfung.

Aus den in der Aktennotiz vom 5.11.36 (Tab.1) aufgeführten Rohseifen wurden die Weckersäuren (Fraktion 150-280°C) hergestellt <sup>1)</sup>, durch halbstündiges Kochen mit wässriger Natronlauge in geringem Ueberschuß verseift und nach der früher beschriebenen Methode in ihrem Weißwaschvermögen (W) mit den entsprechenden Rohseifen (R) und Nurpleiseife verglichen. Da die Versuche auf einer anderen Stoffsorte durchgeführt wurden, die eine bessere Auswaschbarkeit aufwies, können die erhaltenen Zahlen für den Reinigungsgrad nicht mit den früheren Werten (Tab.2), sondern nur unter sich verglichen werden. Die relativen Unterschiede sind aber die gleichen wie früher.

1) Ausgeführt von Herrn Dr.Luther.

Tabelle 3.

% Waschwirkung in 80 hartem Wasser bei:	3 g/l		5 g/l		% Unverseifbares in den Rohseifen (Mittelwerte)
	R	W	R	W	
Gr. I Hd.34	50	60	60	70	1,2
Hd.36	60	70	70	80	1,6
Gr. II Partie 91	70	75	80	85	2,0
Hd.43	65	75	70	80	1,0
Gr. III Partie 92	70	80	80	90	1,4
Hd.44	70	75	75	85	3,0
Nurpurseife	75		89		

Aus der Tabelle 3 ergibt sich,

- 1.) daß die Seifen aus Weckersäuren durchweg um 5-10 % besse<sup>re</sup> Reinigungsgrade erzielen als die entsprechenden Rohseifen (Vergleich der Spalten R und W) und damit Nurpurseife erreichen oder sogar etwas übertreffen; weiterhin die gleichen Feststellungen wie früher, nämlich
- 2.) daß die Vorbehandlung des Oxydationsproduktes eine gewisse, allerdings nur geringe, Verbesserung bewirkt (vgl. Hd.36 - Hd.43 - Hd.44, Partie 91 - 92);
- 3.) daß die nach dem Harder-Verfahren gewonnenen Seifen im Durchschnitt etwas niedriger liegen als die extrahierten Parallelproben (vgl. Hd.43 - Partie 91, Hd.44 - Partie 92);
- 4.) daß eine Erhöhung der Oxydationstemperatur eine Verschlechterung der Qualität bedingt (vgl. Hd.34 - Hd.36). Hierbei ist nachzutragen, daß das Ausgangsmaterial für Hd.34 Crude Scale Wax, für Hd.36 und die übrigen Proben Riebeck-Hartparaffin war.

B) Schaumprüfung.

Verfahren (vgl. Labor.-Ber. Nr. 1386: Schaummessungen an Alkoholsulfonaten):

In gleichgroßen Schüttelzylindern werden je 100 ccm der Seifenlösungen von 4 verschiedenen Konzentrationen (2, 3, 4, 8 g/l) bei 55° unter Zugabe von Lappchen eines angeschmutzten Baumwollstoffes auf der Maschine 10-mal geschüttelt und nach 1 Minute die Schaumvolumina abgelesen. Außer den üblichen Bestimmungen in destilliertem und in 8° hartem Wasser (aus  $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$  im Molverhältnis 2:1 hergestellt) wurden gemäß einer Anregung von Procter & Gamble auch Messungen in zwei weiteren Sorten von 8° hartem Wasser durchgeführt, das entweder nur  $\text{CaCl}_2$  oder nur  $\text{MgCl}_2$  als Härtebildner enthielt.

Statt einer Wiedergabe sämtlicher Einzelwerte bzw. der erhaltenen 48 Kurven soll eine annähernde Bewertung der verschiedenen Proben in der Weise durchgeführt werden, daß die Summe der aus den Kurven entnommenen Schaumvolumina bei 3 g/l und 5 g/l in den 4 Wassersorten mit der entsprechenden Summe von Nurpleuseife (= 100 gesetzt) verglichen wird (auf 5 % abgerundet).

Tabelle 4.

Prozentverhältnis der Schaumvolumina gegen Nurpleuseife in:	destill. Wasser		8° hartem Wasser						Durch- schnitt	
	R	W	(Ca+Mg)		(Mg)		(Ca)		R	W
			R	W	R	W	R	W		
Hd. 34	65	85	30	65	10	35	25	65	30	65
Hd. 36	80	90	50	80	55	05	65	85	60	85
Partie 91	65	65	55	65	40	45	55	70	55	60
Hd. 43	70	80	50	80	35	70	60	85	55	80
Partie 92	70	75	50	65	35	40	45	70	50	65
Hd. 44	65	75	30	70	10	70	55	70	40	70



Aus Tabelle 4 kann man folgende Schlüsse ziehen:

- 1.) Seifen aus Weckersäuren (W) schäumen durchweg besser als die entsprechenden Rohseifen (R); besonders große Unterschiede zeigen hierbei die nach Harder behandelten Seifen in hartem Wasser, speziell bei Magnesiahärtigkeit. Für die Ursache dieser Instabilität des Schaumes von Harder-Rohseifen gibt es noch keine sicheren Anhaltspunkte.
- 2.) Das Waschen des Oxydationsproduktes wirkt sich auf das Schaumvolumen, sowohl bei Roh- wie bei Wecker-Seifen, ungünstig aus (vgl. Hd.36 - Hd.43 - Hd.44, Partie 91 - 92). Die besten Werte der Reihe werden mit Hd.36 erreicht. Der Grund hierfür kann einerseits im verschiedenen Gehalt an Unverseifbarem, andererseits in einer Entfernung gut schäumender Anteile bei der Vorreinigung des Oxydationsproduktes liegen.
- 3.) Merkwürdigerweise schäumen die Seifen aus Weckersäuren der Harder-Seifen besser als die der extrahierten Parallelproben (vgl. Hd.43 - Partie 91, Hd.44 - Partie 92).
- 4.) Das schlechteste Schaumvermögen hat die Rohseife aus bei 140°C oxydiertem Crude Scale Wax, besonders in hartem Wasser.(Hd.34.)

## II. Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren.

Folgende Seifen aus destillierten Säuren, die zum Teil in der Weckerapparatur Op.143 (Fraktion 150-280°C),<sup>1)</sup> zum Teil von der Lurgi-Gesellschaft nach eigenem Verfahren destilliert worden waren, wurden nebeneinander, gemeinsam mit Nurpleuseife, nach den angegebenen Methoden auf Wasch- und Schaumvermögen geprüft. Die Ergebnisse:

- A) Prozent Waschwirkung,
- B) Verhältnis der Schaumvolumina gegen Nurpleuseife in Prozenten (vgl.oben) sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

1) Ausgeführt von Herrn Dr.Harder.

Tabelle 5.

1217

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Probe	Ausgangsmaterial	Oxydat. Temp. °C	Versfg. Temp. °C	Entfernung d. Unverseifbarem	Gehalt an Unverseifbarem	A % Waschwir-tem Wasser		B Prozent-Verhältnis der Schaumvolumina zu dest. Wasser (Summe 8° u. 8°)	Verhältnis von 3 g/l u. 5 g/l (Ca+Mg) (Mg) (Ca) in Durchschnitt			
							3 g/l	5 g/l		8° (Ca+Mg)	8° (Mg)	8° (Ca)	Durchschnitt
a)	W I	Crude Scale Wax	140	300	extr.	3,0	50	70	70	15	0	20	30
b)	W II	Riebeck-Hartparaffin	115	125	"	4,2	75	80	80	70	50	90	70
c)	W III	"	115	300	dest.	1,6	80	85	80	70	65	90	80
d)	Lurgi 2. Sendung	"	115	125	extr.	6,4	50	65	75	30	10	45	40
e)	Lurgi 3. Sendung Fr. 2 (157-235°)	"	115	300	dest.	1,5	75	85	95	80	90	95	90
f)	Lurgi 3. Sendung Fr. 3 (235-276°)	"	115	300	"	3,3	65	80	30	25	5	30	20
g)	Mischung von e) u. f)	"	115	300	"	2,0	75	85	70	55	55	60	60
	Nurpurseife	-	-	-	-	<1	75	85	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)

A) Ergebnis der Waschprüfung.

Während die Proben b), c), e) und g) Seifen von sehr guter Qualität (gleich Nurpleiseife) geben, zeigen die Proben a) und d) den schädlichen Einfluß einerseits der hohen Oxydationstemperatur, andererseits einer bei der Destillation eingetretenen Zersetzung. Probe f) fällt zwar gegen e) schon etwas ab (zu hohe Kettenlänge, Anstieg des Unverseifbaren), die Mischung e) + f) = g) wird dadurch aber nicht beeinträchtigt.

B) Ergebnis der Schaumprüfung.

Auch in der Schaumentwicklung fallen die Produkte a) und d) sehr stark ab, besonders in den drei Arten von hartem Wasser; auffallend ist vor allem die Magnesia-Empfindlichkeit der aus bei 140° oxydiertem Crude Scale Wax hergestellten Probe a)<sup>1)</sup>. Die hochsiedende Fraktion f) gibt erwartungsgemäß durchweg sehr wenig Schaum, die Mischung g) ist deshalb auch deutlich schlechter als Probe e), die die besten Werte zeigt. Es ist dies eine Folge der bekannten Tatsache, daß das Maximum der Schaumentwicklung bei kürzeren Ketten liegt als das Maximum der Waschwirkung.

III. Verwendbarkeit der Vorlauf-Fettsäuren.

Um die Frage zu prüfen, welcher Anteil des bei der Wecker-Destillation bis 150° abgetrennten Vorlaufs zur Seifenherstellung noch brauchbar ist, wurde eine größere Partie dieser Fettsäuren durch sorgfältige Vakuum-Destillation in 10 gleiche Fraktionen zerlegt<sup>2)</sup>, von denen Nr. 5-10, wie oben beschrieben, verseift und

- 1) Wie durch Ergänzungsversuche festgestellt wurde, ist hieran hauptsächlich der hohe Gehalt an Unverseifbarem schuld, denn nach dessen Entfernung erreichten die Schaumvolumina wesentlich höhere Werte (besonders bei Probe d)).
- 2) Ausgeführt von Herrn Dr. Luther.

durchgeprüft wurden.

Fraktion	% Waschwirkung in 8° hartem Wasser bei		% -Verhältn. der Schaum- volumina in 8° hartem Wasser (Ca+Mg) gegen Nurpurseife. Summe von 3 g/l und 5 g/l
	3 g/l	5 g/l	
5	25	30	0
6	25	30	0
7	35	50	40
8	55	60	80
9	65	70	90
10	70	75	95
Nurpur	75	85	(100)

Wie die Auswertung zeigt, sind die letzten 30 Prozent (ab Fraktion 8) des Vorlaufs gut verwendbar, bezüglich des Schaumes sogar besonders wertvoll. Da andererseits die niedermolekularen Anteile ihres Geruches wegen möglichst restlos entfernt werden müssen, jedoch das Weckerverfahren nur eine schlechte Fraktionierwirkung besitzt, wäre die Abtrennung eines reichlichen Vorlaufs, der dann (ohne Wasserdampf) nochmals fraktioniert wird, empfehlenswert.

Ø Herrn Dr. Wietzel  
 " " Luther  
 " " Harder  
 " " v. Reibnitz  
 " " Keunecke  
 " " Schiller  
 " " Berger  
 " " Schellmann.

*Keunecke*  
 gez.: Luther  
 " Wietzel

Ammoniaklaboratorium Op.

Herrn Dr. Hummel 3. Geb.  
Laboratoriumsbericht Nr. 1454  
vom 4. Februar 1937.

1220

Dr. Hummel:

Über ein neues oxydatives Abbauprodukt der Kohlenhydrate.

16

Über ein neues oxydatives Abbauprodukt der Kohlenhydrate.  
 =====

Bei der oxydierenden Behandlung von Kohlenhydraten und solche enthaltenden Stoffen, wie Glukose, Stärke, Cellulose, Oxycellulose und Holz mit Salpetersäure entstehen komplizierte Gemische von Abbauprodukten, von denen Oxalsäure und Tetraoxyadipinsäuren, wie Zuckersäure und Schleimsäure am bekanntesten sind.

Um einen Einblick in die Zusammensetzung dieser Oxydationsprodukte zu erhalten und chemische Individuen aus diesen zu isolieren, versuchte Herr Dr. Pauckner die Methylester der bei der Salpetersäureoxydation von Holz und Oxycellulose erhaltenen Säuregemische ( "Holzzuckersäuren"<sup>1)</sup> mittels Methanol-Chlorwasserstoff darzustellen und gegebenenfalls durch Vakuumdestillation voneinander zu trennen. Es zeigte sich dabei, daß nach Vertreiben des Methanols bei der Destillation des als Rückstand verbleibenden öligen Methylestergemisches im Vakuum sich an den kühleren Stellen der Apparatur langnadelige, weiße Kristalle in Mengen von 5-10% des Gewichtes der zur Veresterung verwendeten Holzzuckersäuren abschieden. Dieselben Kristalle wurden auch bei der Veresterung der durch Oxydation von Glukose mittels Salpetersäure gewonnenen Säuregemische erhalten.

In dem vorliegenden Laboratoriumsbericht soll nun über die chemische Zusammensetzung und die Bildungsmöglichkeit dieses Körpers berichtet werden.

Die Substanz wird mehrmals aus Chloroform umkristallisiert, bis sie einen konstanten Schmelzpunkt von 219° besitzt. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung und entfärbt Kaliumpermanganat; als besonderes Charakteristikum zeigt sie mit Ferrichloridlösung, eine tiefviolette Färbung, welche auf Zusatz von Pottasche nach gelbrot umschlägt.

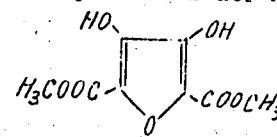
Zur Analyse wird die Substanz nochmals aus Benzol umkristallisiert. Die Analyse ergibt Werte, welche auf die Formel  $C_8H_8O_7$  stimmen:

$C_8H_8O_7$ (198):	Ber.	Gef.
C	44,44%	44,21; 44,26%
H	3,73%	3,76; 3,78%
OCH <sub>3</sub>	28,72%(2 OCH <sub>3</sub> !)	28,26; 28,29%
M.G.	198	216

Unter Berücksichtigung, daß die beiden nachgewiesenen Methoxyle von der Veresterung der vorhandenen Carboxylgruppen herrühren und auf Grund des Verhaltens der Substanz gegen Ferrichlorid, welches durch enolische Hydroxylgruppen bedingt ist,

1) O.Z. 7988

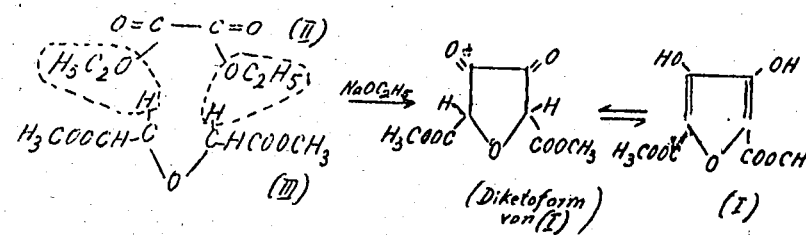
ergibt sich als wahrscheinlichste Konstitution dieses oxydativen Abbauproduktes der Kohlenhydrate die Formel:



2,4-Dioxyfuran-3,5-dikarbonsäure dimethylester  
(Dioxydehydio-schleimsäure-dimethylester)

(I)

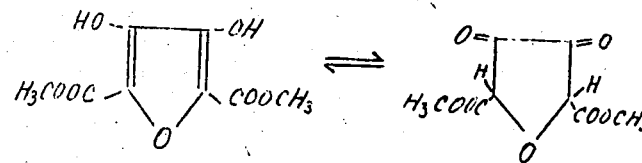
Bei der Durchsicht der Literatur ergab sich, daß ein Körper von dieser Konstitution, welcher denselben Schmelzpunkt und dieselbe Farbreaktion gegen Ferrichloridlösung zeigt, wie das beim oxydativen Abbau von Kohlenhydraten mittels Salpetersäure gewonnene Produkt im Jahre 1912 von O. Hinsberg<sup>2</sup> durch Kondensation von Diglykolsäuredimethylester (II) mit Oxalsäurediäthylester (III) in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten worden war!



(Diketoform von (I))

(I)

Das so synthetisch dargestellte Produkt (I) zeigt mit dem durch oxydativen Abbau gewonnenen keine Schmelzpunktsdepression, ebenso verhalten sich die entsprechenden Diäthylester (F.P. 189°). In dem Dioxyfuranätkarbonsäureester (I) liegt mit aller Wahrscheinlichkeit ein Gemisch der desmotroper Formen vor:



Darauf weist die Titration des Methylesters mit Lauge hin: In wäßriger Lösung gegen Phenolphthalein titriert, ergibt sich eine Säurezahl von 318 (~62% Enol), während in alkoholisch-benzolischer Lösung sich diese zu 518 (~100% Enol) ergibt. Diese Befunde stimmen sowohl für den durch Abbau, als auch für den durch Synthese erhaltenen Ester.

Wenn sich auch der Dioxyfuranätkarbonsäuredimethylester

<sup>2</sup>) B. 45, 2414 (1912); siehe auch T.B.Johnson u. C.O.Johns Am. 36, 290 (1906).





Diese Anschauung von der intermediären Bildung unbeständiger Di-Enol-karbonsäurederivate vermag für die Aufklärung der durchgreifenden, bis zur Oxalsäure als Endprodukt führenden Oxydation von Kohlenhydraten von Wert sein.

Das in der Anlage dargestellte Schema soll den mutmaßlichen Abbauweg zeigen, wobei die Oxydation der Kohlenhydrate mit Salpetersäure bis zur Oxalsäure als Endprodukt nicht ausschließlich nach einem der angezeigten Wege erfolgen wird, sondern sowohl Oxydationen an der Doppelbindung der Di-Enolgruppierung, als auch Dekarboxylierungsreaktionen an den der Di-Enolgruppen benachbarten Karboxylgruppen erfolgen können.

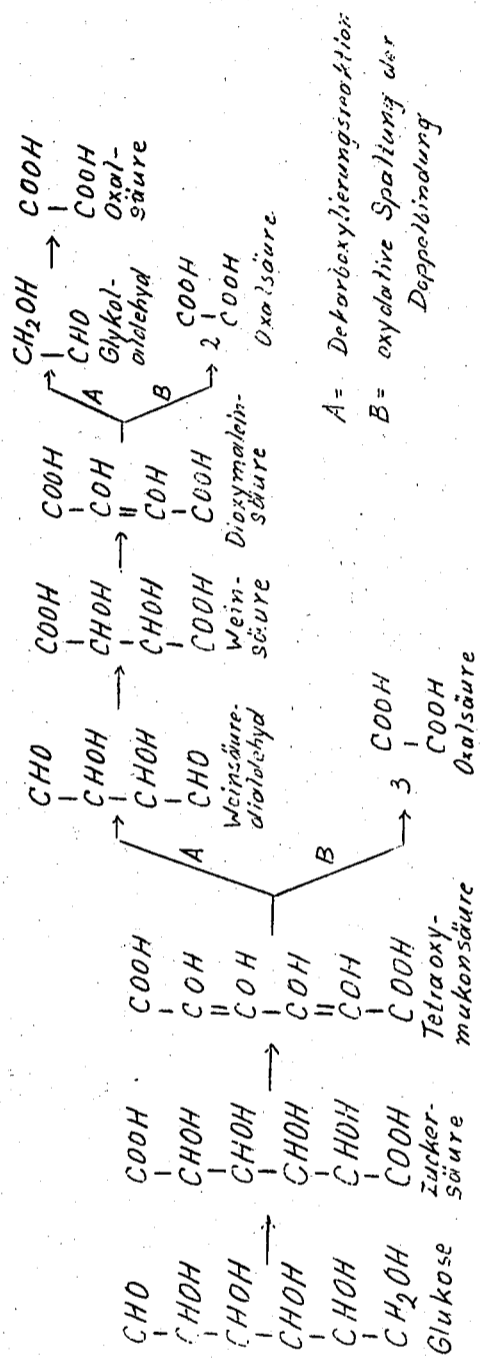
Zusammenfassung.

Der bei der Veresterung von "Holzzuckersäuren" von Herrn Dr. Pauckner gefundene, kristallisierte Körper ist 3,4 Dioxyfuran-2,5 Dikarbonsäuremethylester. Es wird versucht, auf Grund der Bildung dieses Körpers ein Bild des vermutlichen Verlaufes des oxydativen Abbaues der Kohlenhydrate mit Salpetersäure zu entwerfen.

Diese Arbeit wurde neben anderen Arbeiten in den Monaten März und April 1935 in der Gruppe Dr. Jahrstorfer ausgeführt.

*Dr. Hummel*

Oxydation von Glukose mittels Salpetersäure  
bis zur Oxalsäure.



Ber. 1937

Laboratoriums-Bericht Nr. 1458

*Me.*

1226

vom 21. Januar 1937.

Hieke

Dr. H i e k e

Untersuchungen über den Acetylgehalt in der  
Ansaugluft für die Stickstoff-Fabrik Oppau.

---

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein.  
Analytisches Laboratorium Oppau.

Untersuchungen über den Acetylengehalt in der Ansaugluft  
für die Stickstoff-Fabrik Oppau.<sup>1)</sup>

Veranlassung zu den Versuchen war die Notwendigkeit der Schaffung einer neuen Stelle zum Ansaugen der Luft für die Stickstoff-Fabrik Oppau, deren Luft zum mindesten nicht mehr Verunreinigungen (Acetylen) enthalten sollte, wie sie in der Luft der bisherigen Ansaugstelle vorhanden waren. Als neue Stelle zum Ansaugen der Luft war das Kamin in Op. 3 vorgesehen; es waren also Parallelversuche auszuführen, durch welche die Verunreinigungen der Ansaugluft in Op. 119 und in Op. 3 festgestellt werden sollten. Bevor jedoch diese Versuche in Angriff genommen werden konnten, musste eine einwandfreie Methode der Bestimmung des Acetylens gefunden werden. Diese Versuche wurden mit verschiedenen Apparaturen und unter verschiedenen Bedingungen in Op. 119 ausgeführt. Die Versuche gliedern sich deshalb in zwei grosse Abteilungen:

- 1) Versuche mit der Ansaugluft von Op. 119.
  - a) an der Ansaugleitung
  - b) an der Druckleitung
- 2) Vergleichsversuche am Kamin Op. 3 und in Op. 119.

1) Lab. Journ. Dr. Wisko Nr. 15, S. 8 ff.

1) Versuche mit der Ansaugluft von Op.119a) An der Ansaugleitung.

Es wurden Parallelversuche mit der Ansaugluft an zwei Leitungen ausgeführt, wobei die Luft in beiden Fällen in Glasgefäßen, die mit Aceton-Kohlensäure gekühlt waren, getrocknet wurde. Die getrocknete Ansaugluft wurde beim ersten Versuch durch Kondensationsgefäße aus Glas geleitet, die mit Silberwolle beschickt waren und mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurden. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die trockene Luft durch eine oder mehrere, mit Silberwolle gefüllten Kupferschlangen geschickt, die ebenfalls mit flüssigem Sauerstoff gekühlt waren. Hinter den Kupfergefäßen war der Sicherheit halber ein mit Silberwolle gefülltes, gekühltes Kondensationsgefäß geschaltet, um die letzten Reste von Acetylen aus der Ansaugluft festzuhalten, doch war in keinem Falle mehr Acetylen darin nachzuweisen. Die Luftmenge selbst in jedem Versuch wurde mit einer Gasuhr gemessen und betrug zwischen 80 und 200 Ltr/Std. Je nach der angewandten Luftmenge war die Versuchsdauer auf 48 bis 96 Stunden bemessen, sodass für einen Versuch etwa  $8 \text{ m}^3$  Luft verarbeitet wurden. Dabei erwies es sich als notwendig, die Versuche bei ihrer langen Dauer im Betrieb aufs Genaueste zu überwachen, da schon die allergeringste Abweichung von dem vorgeschriebenen Arbeitsgang ganz wesentliche Fehler mit sich bringt. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass sowohl in den Glasgefäßen als auch in den Kupferschlangen die gleichen geringen Mengen Acetylen (0,0008 bis 0,0016 ccm pro cbm Luft) gefunden wurden. (Siehe Fig. I)

Da die Glasgefässe beim Nachfüllen von Sauerstoff öfters zersprangen und ausserdem nur wenig, manchmal sogar gar kein Acetylen gefunden wurde, musste eine grössere Luftmenge verwandt werden. Sie wurde durch eine Oelpumpe durch die Apparatur gepumpt, betrug ca. 1000 Ltr/Std. und wurde mit einer Messscheibe gemessen. Die Versuchsdauer betrug 24 Stunden, sodass also für einen Versuch rund 25 cbm Luft verwandt wurden. Bei dieser Geschwindigkeit des Luftdurchganges erwies sich das Auskühlen der Feuchtigkeit der Luft durch zwei mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Gefässe als ungenügend; es wurden deshalb in einer Versuchsreihe vor die Gefässe noch zwei Chlorcalciumtürme eingeschaltet, die von vornherein die Hauptmenge des Wasserdampfes aufnahmen, sodass nachher die geringer, noch mit hindurchgehenden Mengen Wasserdampf durch die mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Gefässe zurückgehalten wurden und keine Verstopfungen der Zuleitungen mehr eintraten. Eine parallele Versuchsreihe wurde nur mit den mit Aceton-Kohlensäure gekühlten Kondensationsgefässen ausgeführt, wobei mehrmaliges Auswechseln der Gefässe nötig war. In beiden Fällen ging die getrocknete Luft nachher durch zwei mit Silberwolle gefüllte, Sauerstoff-gekühlte Kupferschlangen. Es erwies sich, dass bei diesem Parallelversuch die gleichen Mengen Acetylen gefunden wurden, wodurch bewiesen war, dass durch das Chlorcalcium kein Acetylen zurückgehalten worden war. Bei diesen Versuchen wurden zwischen 0,022 und 0,103 ccm  $C_2H_2$  pro cbm Luft festgestellt.

Bei den nächsten Versuchsreihen wurden in einem Versuch hinter der Trocknung nur eine mit flüssigem Sauerstoff

gekühlte Kupferschlange, im Parallelversuch vier Kupferschlangen verwandt, um festzustellen, wieviel Kupferschlangen zum vollständigen Ausfrieren des Acetylen nötig sind. Die Luft wurde mit Ausnahme eines Falles mit Oelpumpen durch die Apparaturen gepumpt und sofern nur 300 bis 400 Ltr/Std. verwandt wurden, wurde die Luftmenge mit der Gasuhr, bei 1000 Ltr. mit der Messscheibe gemessen. (Siehe Fig.II). Bei der letzten Versuchsreihe vom 6./7.Nov.1936 wurde der eine Versuch ohne Oelpumpe gemacht, um zu sehen, ob das Oel der Pumpe einen Teil des in der Luft vorhandenen Acetylen aufnimmt; dies war nicht der Fall.

Die quantitative Bestimmung des Acetylen erfolgt durch Fällung des Acetylen mit Ilosvay'schem Reagenz als Acetylenkupfer<sup>1)</sup> und nachheriger massanalytischer Bestimmung desselben nach Willstätter u.Maschmann<sup>2)</sup>. Darnach wird das Acetylen eines Gasgemisches als Acetylenkupfer ausgeschieden, auf einem Filter quantitativ gesammelt, mit hydroxylaminhaltigem Wasser und nachher mit reinem Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen, sodass alles anhaftende Hydroxylamin wohl entfernt, aber Oxydation durch Luftsauerstoff vermieden wird, wobei das Filter mit Waschwasser immer möglichst bedeckt sein soll. Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet sich im Laboratoriumsbericht Nr.377 (Ammoniaklaboratorium Oppau).

Die Versuche sind nachstehend tabellarisch zusammen gestellt:

- 1) Ber.32, 3 (1899) S.2697.  
Hempel, Gasanalytische Methoden 1913, S.208.  
Ber.53, 1 (1920), S.1034. Arnold, Möllney u.Zimmermann.
- 2) Ber.53, 1 (1920), S.939. Willstätter u.Maschmann.

1231

-5-

Versuchsdatum	Zahl der vorgelegt. Kupferschlangen	Luftdch. gang Ltr/Std.	Angew. Luftmenge Ltr	Gefund. ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pro cbm	Gefunden in Kupferschlange				Bemerkung
					1	2	3	4	
29./31. Okt. 1936	4	300	13 100	0,01	alles	∅	∅	∅	
desgl.	1	300	13 260	0,01					
3. Nov. 36	4	1000	6 360	0,017	alles	∅	∅	∅	
desgl.	1	1000	5 980	0,022					
4. Nov. 36	4	1000	11 040	0,010	alles	∅	∅	∅	
desgl.	1	1000	9 760	0,009					
6./7. Nov.	2	400	9 920	0,013	alles	∅			
desgl.	3	400	10 120	0,017	alles	∅	∅		ohne Oelpumpe

b) An der Druckleitung.

Die Versuche wurden ohne Chlorcalciumtürme und ohne Oelpumpe ausgeführt, weil dazu auf  $-40^{\circ}$  vorgekühlte, unter entsprechendem Druck stehende Luft verwandt wurde. Bei den Parallelversuchen wurden einzal drei Kupferschlangen mit Silberwolle, beim anderen Versuch die im Leunawerk zur Acetylenbestimmung benutzte Apparatur verwandt, im folgenden kurz als Leunaapparatur bezeichnet. Da der erste Versuch dieser Reihe mit 1000 Ltr. Luftdurchgang pro Stunde zeigte, dass zwischen dem Acetylengehalt der Leunaapparatur und dem der drei Kupferschlangen eine ziemliche Differenz sich zeigte, wurde bei allen folgenden Versuchen der Luftdurchgang pro Stunde auf 400 Ltr gehalten und mit der Gasuhr während 24 Stunden ge-



messen.

Versuchs-	Art der vorgelegten Kupfergefäße	Luftdch. gang Ltr/Std.	Angew. Luftmenge Ltr	Gefunden ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pro cbm	Gefunden in Schlange		
					1	2	3
10./11. Nov. 36	3 Schlangen	1000	24 520	0,009	alles	∅	∅
desgl.	Leunaapp. I	1000	24 420	0,006			
13./14. Nov. 36	3 Schlangen	400	9 580	0,014	alles	∅	∅
desgl.	Leunaapp. I	400	9 570	0,023			
17./18. Nov. 36	3 Schlangen	400	10 060	Spur	alles	∅	∅
desgl.	Leunaapp. I.	400	9 860	0,038			
20/21. Nov. 36	3 Schlangen	400	10 210	0,015	alles	∅	∅
desgl.	Leunaapp. I	400	10 120	0,076	(App. undicht)		

Aus den vorstehenden Versuchen ist zu sehen, dass in der Leunaapparatur das Acetylen besser ausgekühlt wird wie in den Kupferschlangen. Für die folgenden Versuche wurden nur noch zwei Leunaapparaturen an zwei Hähnen derselben Druckleitung unter denselben Versuchsbedingungen wie vorher (ca. 10 000 Ltr in 24 Stunden) verwandt.

25/26.11.36 Leuna-App. I, Hahn 1 = 0,066 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/cbm Luft  
 " " " II, " 2 = 0,009 " " " "

Da die Werte ganz wesentlich differieren, wurden die Apparaturen auch an den Hähnen vertauscht:

27/28.11.36 Leuna-App. I, Hahn 2 = 0,061 ccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/cbm Luft  
 " " " II, " 1 = 0,014 " " " "

Die Differenz kann durch einen Fehler in einer der Apparaturen vielleicht zu erklären sein; um dies zu beweisen, wurde im Parallelversuch einmal vier Kupferschlangen, das andere Mal

1233

-7-

die beiden Leuna-Apparaturen hintereinander verwandt, und zwar wurde die Leuna-Apparatur II, die weniger Acetylen ergab, vor die Leuna-Apparatur I geschaltet.

1/2.12.36 4 Kupferschlangen : nirgends  $C_2H_2$  zu finden  
" Leuna-App.II : 0,007 ccm  $C_2H_2$ /cbm Luft  
" " " I : 0

Dabei wurde alles Acetylen in der Leuna-App.II gefunden, in der beim vorhergehenden Versuch nur wenig Acetylen sich gezeigt hatte; die Leuna-App.I enthielt überhaupt kein Acetylen; demnach konnte auch die Differenz im Acetylengehalt der Luft beim Versuch vom 27/28.Nov.1936 nicht in einem Fehler einer der beiden Apparaturen liegen; sie blieb vorderhand ungeklärt.

4/5.12.36. Bei diesem Versuch wurde an zwei Stellen der Druckluftleitung mit beiden Leuna-Apparaturen, an einer dritten Stelle mit drei Kupferschlangen das Acetylen ausgefroren. Mit keiner Apparatur war Acetylen nachzuweisen.

Leuna-App.I : 0,00 ccm  $C_2H_2$   
" " II : 0,00 " "  
3 Kupferschlangen : 0,00 " "

## 2. Vergleichsversuche am Kamin Op.3 und in Op.119.

Durch die vorhergehenden Versuche war festgestellt worden, dass die Ansaugluft für die Stickstoffabrik durch Chlorcalcium getrocknet und mit einer Ölpumpe durch die Apparatur zum Ausfrieren des Acetylen gepumpt werden konnte, ohne dass das Chlorcalcium oder das Öl der Pumpe einen Teil des in der Luft vorhandenen Acetylen aufnahmen; ferner hatte

sich bei den Versuchen an der Druckleitung in Op.119 gezeigt, dass die Leuna-Apparatur das Acetylen vollständig auskühlte als die angewandten Kupferschlangen. Bei den folgenden Versuchen die zur gleichen Zeit an der Ansaugleitung in Op.119 und in einer Leitung am Kamin in Op.3 ausgeführt wurden, wurde die Luft durch eine Ölpumpe über einen Chlorcalciumturm, dann durch ein Wasserkondensationsgefäß und die Leuna-Apparatur, die beide durch flüssigen Sauerstoff gekühlt wurden, gepumpt und hinterher der Luftdurchgang mit einer Gasuhr gemessen. Die Versuchsdauer betrug 24 Stunden (siehe Fig.III).

Versuchsdatum	Vers. Bau	Leuna-App.	Luft-durch-gang Ltr/Std.	angew. Luft-menge Ltr	Gefund. ccm $C_2H_2$ pro cdm	Bemerkungen
9/10.12. 1936	Op.119	I	420	9 560	0,034	
desgl.	Op.3	II	420	9 250	0,012	
11/12.12. 1936	Op.119	I	420	9 680	0,020	
desgl.	Op.3	II	420	9 050	Spur	
15/16.12. 1936	Op.119	I	420	9 785	0,011	
desgl.	Op.3	II	420	9 250	0,100	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Kondensgefäß undicht. Von nun an wurden nach jedem Versuch die Kondensationsgefäße auf Dichtigkeit geprüft.						
18/19.12. 1936	Op.119	I	420	9 670	Spur	
desgl.	Op.3	II	420	9 007	ganz schwache Spuren	
22/23.12. 1936	Op.119	I	420	9 885	Spur	
desgl.	Op.3	II	420	10 104	ganz schwache Spuren	

Versuchsdatum	Vers. Bau	Leuna-App.	Luft-durchgang. Ltr/Std.	angew. Luftmenge Ltr	Gefunden ccm C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> pro cbm	Bemerkung
28/29.12.1936	Op.119	I	650	14 400	0,0045	
desgl.	Op. 3	II	650	13 400	0,0065	
Von diesem Versuch an wurden wegen des grösseren Luftdurchgangs zwei Chlorcalciumtürme zum Trocknen vorge-schaltet.						
30/31.12.1936	Op.119	I	600	13 100	0,0540	
desgl.	Op.3	II	600	12 700	0,0156	
5./6.1.37	Op.119	II	600	13 940	0,006	
desgl.	Op. 3	I	600	13260	0,006	
Die Leuna-Apparaturen wurden in Op.119 und Op.3 ver-tauscht, da im vorhergehenden Versuch die C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Gehalte in Op.119 und Op.3 grosse Differenzen zeigten. Wie das Ergebnis zeigt, waren die Differenzen nicht auf Fehler in den beiden Apparaturen, sondern nur auf die verschie-denen C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Gehalte an beiden Ansaugstellen zurückzu-führen. Für die folgenden Versuche wurden die Apparaturen wie vorher belassen.						
7/8.1.37	Op.119	I	600	14 795	ganz schwache Spuren	
desgl.	Op.3	II	600	14 350	∅	
12/13.1.37	Op.119	I	600	13 400	0,019	
desgl.	Op.3	II	600	12 900	0,015	

## Z u s a m m e n f a s s u n g .

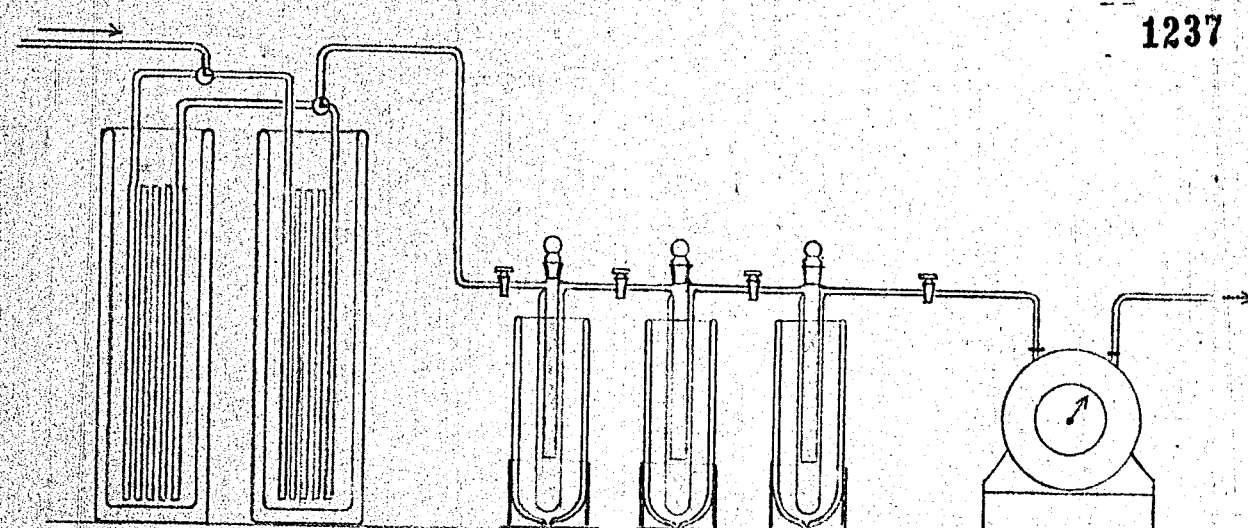
Infolge betrieblicher Veränderungen wurde es nötig, eine neue Stelle zur Entnahme der Ansaugluft für die Stickstoff-Fabrik in Oppau zu finden, welche die Gewähr bot, dass die Luft an dieser Stelle nicht mehr Verunreinigungen enthielt, wie an der bis jetzt benutzten Stelle. Es wurde unter Anwendung verschiedener Apparaturen die brauchbarste Methode der Bestimmung von Acetylen festgestellt und dann in der Ansaugluft in Op.119 und in der am Kamin in Op.3 angesaugten Luft vergleichende Versuche ausgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Ansaugluft in Op.3 zum mindesten nicht mehr Verunreinigungen enthielt, wie die in Oppau 119.

*Hecke.*

Analytisches Laboratorium Oppau, 21.Jan.1937.

*Rusas.*

151 Fabrikstraße Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.  
DIN-Norm 4 170237



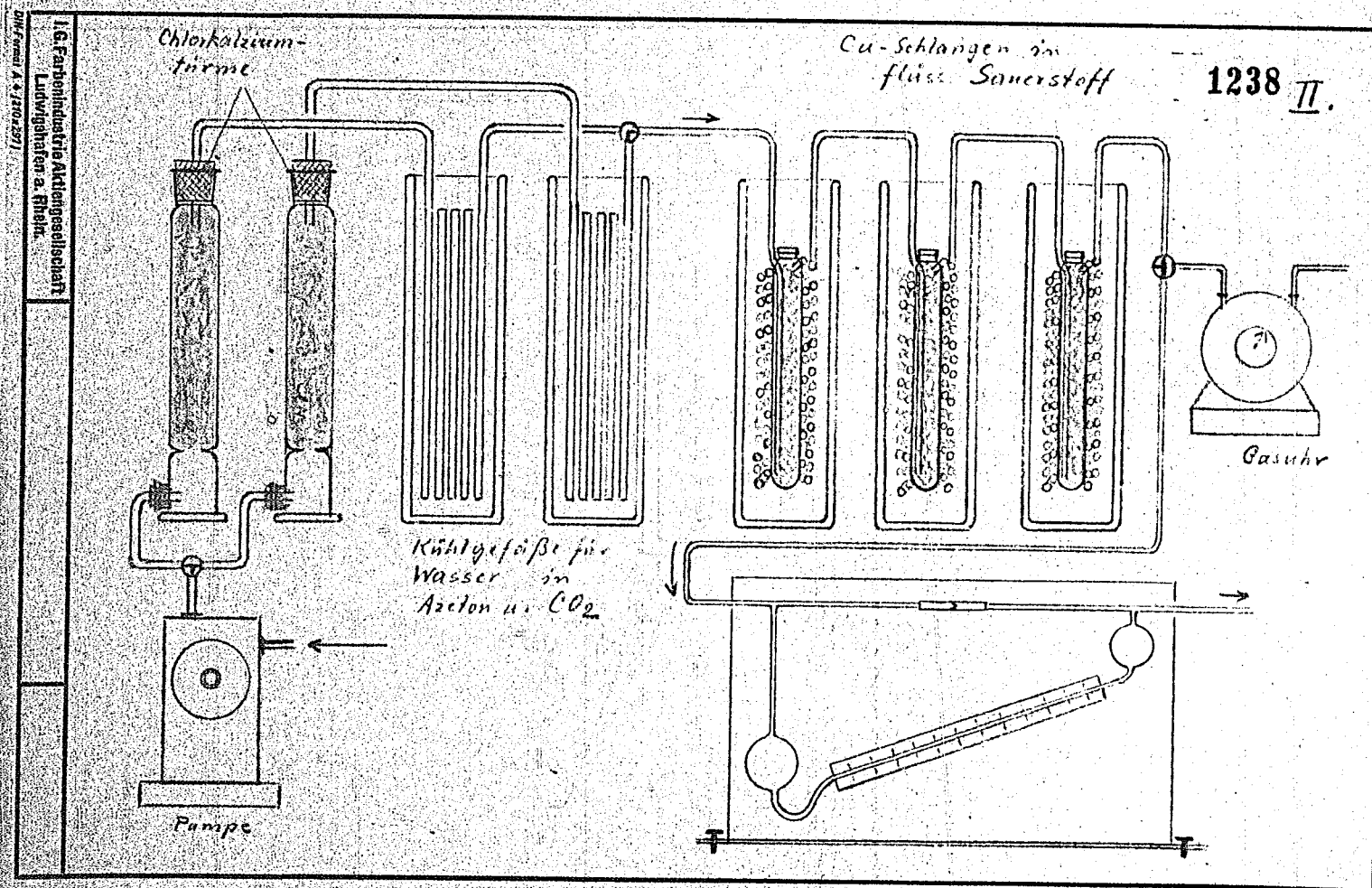
1237 7

Kühlgefäße für Wasser  
in Azeton u.  $CO_2$

Kühlgefäße für Acetylen  
in flüss. Sauerstoff

Gasuhr

153A



1538

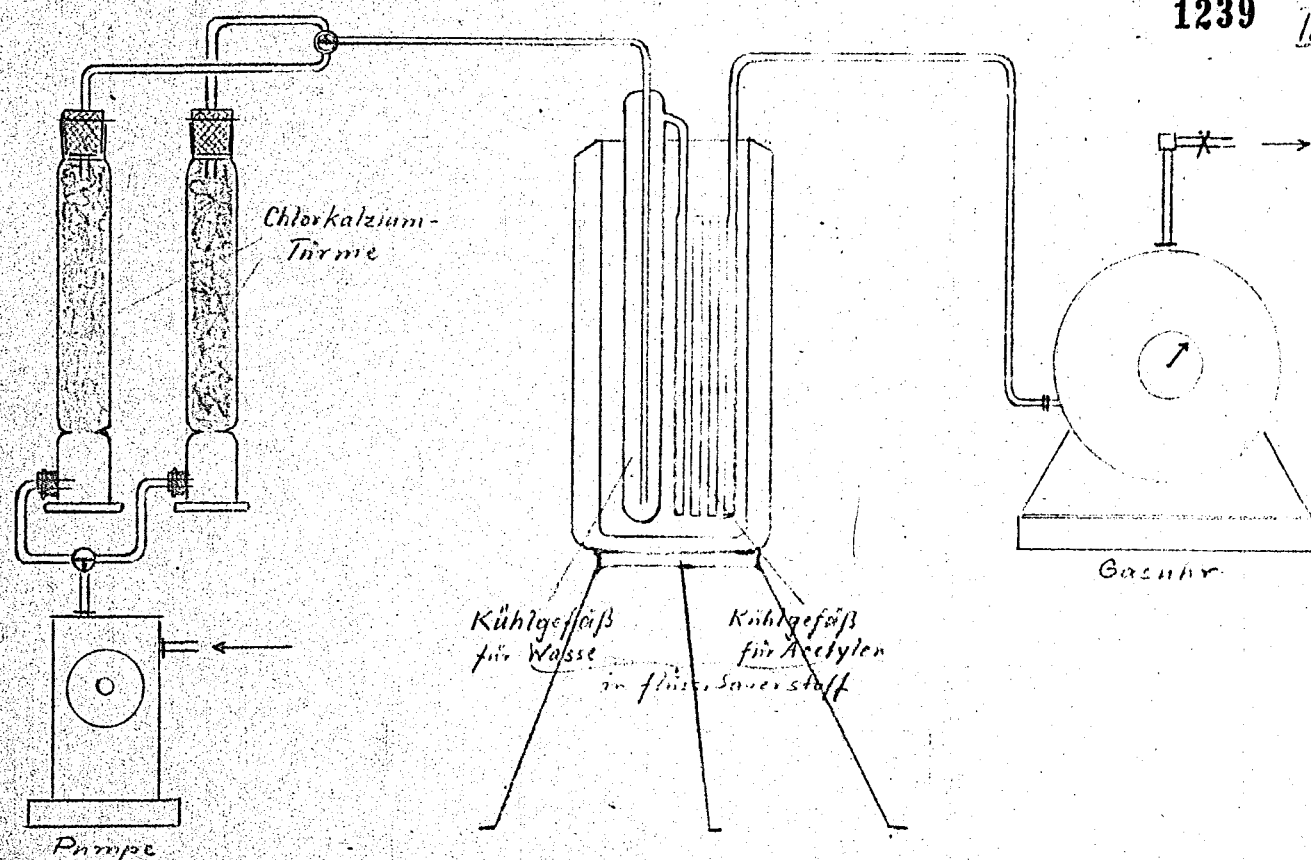
Patent No. 1538

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.

Patent No. 1538

1239

III.





Ammoniaklaboratorium  
Oppau

*Ammoniaklaboratorium*

Stickstoff-Bücherei Op.

Laboratoriumsbericht Nr. 1459  
vom 4. Februar 1937/Hfm.

1240

Dr. Heinze.

Ergebnisse der Wasch- und Schaumprüfung  
von Paraffin-Seifen.

Vorbemerkung:

Dieser Bericht ist eine Zusammenfassung und Erweiterung der Aktennotizen vom 5.11.36 und 15.1.37. Gleichzeitig sind auch einige Irrtümer in den Tabellen und den daraus gezogenen Folgerungen berichtigt worden, sodaß die genannten Aktennotizen als überholt zu betrachten sind.

Den 4. Februar 1937/Hfm.

1242

*Spez. Orient*

Ergebnisse der Wasch- und Schaumprüfung von  
Paraffin-Seifen.

I. Ziel der Untersuchung.

Es sollten folgende Fragen geprüft werden:

- 1.) Welche Qualität erreichen die aus oxydiertem Paraffin hergestellten Seifen bei der sogen. Weißwäsche und in ihrer Schaumentwicklung im Vergleich mit einer guten Handelsseife?
- 2.) Welchen Einfluß haben hierbei die verschiedenen Herstellungs- und Reinigungsverfahren (Oxydationstemperatur, Waschen des Oxydationsproduktes, Verseifungstemperatur und Entfernung des Unverseifbaren, Destillation und Fraktionierung der Fettsäuren)?

Seitens amerikanischer Seifenfirmen (Lever Brothers, Procter & Gamble, Colgate) liegen zwar schon Urteile über verschiedene Proben von Paraffinfettsäuren vor, die aber bisweilen einander widersprechen und lediglich den Ersatz des Kokosöls im Seifenansatz durch synthetische Säuren in Betracht ziehen. Daher war eine Ergänzung durch Waschprüfungen nach einer den Deutschen Verhältnissen angepaßten Methode erforderlich, außerdem sollte die Beobachtung von Procter & Gamble<sup>1)</sup> über die schlechte Schaumstabilität bei Anwesenheit von Magnesiumsalzen an einem größeren Versuchsmaterial nachgeprüft werden.

1) Vgl. Brief v. Dr. Hochschwender an Stickstoffdirektion vom 7.10.36.

## II. Prüfmethoden.

### A) Bestimmung des Waschvermögens.

Lappen eines mit künstlichem Straßenstaub-Mineralöl-Talg ange-schmutzten Baumwollstoffs (von der Coloristischen Abteilung Hb. bezogen) werden in gleichmäßig geheizten und gerührten Kochbechern mit 3 verschiedenen Konzentrationen der Seifen in destilliertem oder 8° hartem Wasser (Flottenverhältnis 1:20) unter Zugabe von 1 g/Ltr. Soda  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, einmal heiß und zweimal kalt nach-gespült und nach dem Trocknen mit dem lichtelektr. Photometer ge-messen. Aus der am Millivoltmeter abgelesenen Helligkeit wird der Wascheffekt in der Weise errechnet, daß die Helligkeit des unbe-schmutzten weißen Stoffes gleich 100 und die des angeschmutzten ungewaschenen Stoffes gleich 0 gesetzt wird. Da die Anschmutzung ziemlich kräftig ist, entspricht bereits eine Waschwirkung von 75-85 % (je nach Stoffsorte) einer praktisch ausreichenden Reini-gung.

Um nach diesem Waschverfahren auch bei Seifen, so wie bei synthe-tischen Produkten, reproduzierbare Ergebnisse zu erlangen, mußten erst einige Fehlerquellen ausgeschaltet werden; neben dem Spülpro-zeß hat sich bei Seifen vor allem die Art, wie aus der 5 %igen Stammlösung die verdünnte Waschflotte hergestellt wird, von großem Einfluß erwiesen. In hartem Wasser sind bei Paraffinseifen trotz aller Vorsichtsmaßregeln noch gewisse Schwankungen vorhanden, die mehrfache Wiederholung der Versuche erfordern. Als Vergleichspro-dukt diente Nurpleuseife, eine Qualitätsseife in Flockenform der Sunlicht-Gesellschaft, Mannheim-Rheinau, die ein Fettsäuregemisch etwa folgender Zusammensetzung enthält:

Unter C <sub>12</sub>	=	5 %
C <sub>12</sub>	=	13 %
C <sub>14</sub>	=	3 %
C <sub>16</sub>	=	28 %
C <sub>18</sub>	=	28 %
C <sub>18</sub> unges. (Oel- u. Isoölsäure)	=	48 %
Ueber C <sub>18</sub>	=	3 %

**B) Bestimmung des Schaumvermögens.**

(Vgl. Labor. Ber. Nr. 1386: "Schaummessungen an Alkoholsulfonaten")

In gleichgroßen Schüttelzylindern werden je 100 ccm der Seifenlösungen von 4 verschiedenen Konzentrationen (2, 3, 4, 8 g/Ltr.) bei 55°C unter Zugabe von Lappchen eines angeschmutzten Baumwollstoffes auf der Maschine 10-mal geschüttelt und nach 1 Minute die Schaumvolumina abgelesen. Außer den üblichen Bestimmungen in destilliertem und in 8° hartem Wasser (aus CaCl<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 2:1 hergestellt) wurden entsprechend der Anregung von Procter & Gamble auch Messungen in zwei weiteren Sorten von 8° hartem Wasser durchgeführt, das entweder nur CaCl<sub>2</sub> oder nur MgCl<sub>2</sub> als Härtebildner enthielt.

Um den Ueberblick über die zahlreichen Meßreihen zu erleichtern, wurden die Schaummessungen in folgender Weise ausgewertet:

Die aus den einzelnen Kurven bei den Konzentrationen 3 g/Ltr. und 5 g/Ltr. abgelesenen Kubikzentimeter Schaum wurden addiert und mit dem entsprechenden Wert für das Schaumvolumen von Nurpleiseife, der gleich 100 gesetzt wird, verglichen. Die Summe aus den 4 Wassersorten ergibt dann den Durchschnittswert (Zahlen auf 5 % abgerundet).

III. Vergleich verschiedener Rohseifen untereinander und mit den entsprechenden Seifen aus Weckersäuren.

A) Waschprüfung.

In Tabelle 1 sind Herstellung und Waschvermögen von 8 Rohseifenproben zusammengestellt. Da der Gehalt an Unverseifbarem noch bis zu 5 % betrug, wurden alle 8 Proben nochmals mit Petroläther extrahiert, um den wechselnden Einfluß des Unverseifbaren auszuschalten.

Mit Ausnahme von Seife Lth.77 ist das Waschvermögen sämtlicher Proben in destilliertem Wasser sehr gut, durchweg gleich dem von Nurpleuseife, dagegen in 8° hartem Wasser um 5-20 % schlechter. Man sieht aus dieser Spalte der Tabelle:

- 1) daß die Vorbehandlung des Oxydationsprodukts eine gewisse, aber nur geringe Verbesserung bewirkt (vgl. Hd.36 - Hd.43 - Hd.44; Lth.149 - Partie 91 - Partie 92), Waschen mit Sodalösung jedoch verschlechternd wirkt;
- 2) daß die nach dem Harder-Verfahren gewonnenen Seifen im Durchschnitt etwas niedriger liegen als die extrahierten Parallelproben (vgl. Hd.43 - Partie 91, Hd.44 - Partie 92);
- 3) daß eine Erhöhung der Oxydationstemperatur eine Verschlechterung der Qualität bedingt (Hd.34 - Hd.36).

Aus 6 von diesen 8 Rohseifen wurden die Weckersäuren (Fraktion 150-280°C) hergestellt,<sup>1)</sup> durch halbstündiges Kochen mit wässriger Natronlauge in geringem Ueberschuß verseift und nach der oben be-

---

1) Ausgeführt von Herrn Dr.Luther.

schriebenen Methode in ihrem Weißwaschvermögen (W) mit den entsprechenden Rohseifen (R) und Nurpleuseife verglichen. Da die Versuche auf einer anderen Stoffsorte durchgeführt wurden, die eine bessere Auswaschbarkeit aufwies, können die erhaltenen Zahlen für den Reinigungsgrad nicht mit den früheren Werten (Tab.1), sondern nur unter sich verglichen werden. Die relativen Unterschiede sind aber die gleichen wie früher.

Aus der Tabelle 2 ergibt sich,

- 1.) daß die Seifen aus Weckersäuren durchweg um 5-10 % bessere Reinigungsgrade erzielen als die entsprechenden Rohseifen (Vergleich der Spalten R und W) und damit Nurpleuseife erreichen oder sogar etwas übertreffen;
- 2.) daß für die Seifen aus Weckersäuren die gleichen drei Feststellungen gelten, wie sie aus Tabelle 1 für die Rohseifen abgeleitet worden sind;
- 3.) daß der hohe Gehalt an Unverseifbarem in den Weckersäuren von Partie 91 und 92 sich bei der Weißwäsche nicht störend auswirkt. (Bei anderen Waschprüfmethoden, die bei niedriger Temperatur (45°C) durchgeführt werden, wurde dagegen früher eine merkliche Verschlechterung des Wascheffekts schon bei 1-2 % Unverseifbarem beobachtet.)

Tabelle 1.

1247

Probe	Oxyd.- Temp. °C	Behandlung d. Oxydations- produkts	Verseifung	Entfernung d. Unverseif- baren durch	% Waschwirkg. in dest. Wasser bei		% Waschwirkg. in hart. Wasser bei		
					3 g/Ltr.	5 g/Ltr.	3 g/Ltr.	5 g/Ltr.	
Lth 149	115	nicht gewaschen (Gruppe I)	normal	Extraktion	70	75	50-60	60-70	
Hd 34	140 +)		Hochdruck	}	Destillation	70	75	45-50	55
Hd 36	115					70	75	55	60-65
Partie 91	115	mit Wasser gewaschen (Gruppe II)	normal	Extraktion	70-75	75-80	60	70	
Hd 43	115		Hochdruck	Destillation	70	75	50-60	55-65	
Partie 92	115	mit Methanol gewaschen (Gruppe III)	normal	Extraktion	70-75	75-80	65	70	
Hd 44	115		Hochdruck	Destillation	70	75	60	70	
Lth 77	115	mit Sodalö- sung gewa- schen	normal	Extraktion	45	65	25	45	
Nurpur					70	75	70	75	

+) Das Ausgangsmaterial für Probe Hd 34 war Crude Scale Wax,  
für alle übrigen Proben Riebeck-Hartparaffin.



Kurzer Auszug aus den Labor-Berichten 1459 und 1490 von Dr. Heinze1459. Ergebnisse der Wasch- und Schaumprüfung von Paraffinseifen.

Es werden die aus oxydiertem Paraffin hergestellten Seifen mit guten Handelsseifen verglichen und der Einfluß verschiedener Herstellungs- und Reinigungsverfahren untersucht.

Zur Bestimmung der Waschfähigkeit werden Lappen eines mit künstlichem Straßenstaub-Mineralöl-Talg angeschmutzten Baumwollstoffes (höchster Straßenschmutz) in Kochbechern mit 3 verschiedenen Konzentrationen der Seifen unter Zugabe von 1 g/l Soda 1/2 Stunde gekocht, einmal heiß und zweimal kalt gespült und nach dem Trocknen mit dem Flektometer gemessen. Als Vergleichsprodukt dient Nurpleuseife (Sunlight Ges.).

Die Bestimmung des Schaumvermögens wird auf der Schüttelmaschine in schmalen, ungefähr 370 cm<sup>3</sup> fassenden Schüttelzylindern bei 19° unter Zugabe von Lappen eines angeschmutzten Baumwollstoffes unter gleichen Bedingungen geschüttelt. *vorzuziehen*.

Es werden 8 Rohseifen untersucht (Unverseifbares wird durch Extraktion entfernt). Das Waschvermögen ist sehr gut in destilliertem Wasser, in 8° hartem Wasser um 5-20% schlechter. Vorbehandlung derben durch Waschen mit Wasser oder Methanol wirkt etwas verbessernd mit Sodälösung verschlechternd. Die Proben aus dem Harderverfahren sind etwas schlechter als extrahierte Parallelproben, Erhöhung der Oxidationstemperatur bedingt Verschlechterung.

Aus den Rohsäuren werden die Weckersäuren (Fraktion 150-280°) gestellt, verseift und untersucht. Die Untersuchung ergibt eine Verbesserung um 5-10% gegenüber den Rohseifen (der Wert der Nurpleuseife wird erreicht und etwas übertroffen). Die relativen Unterschiede sind

die gleichen wie bei den Rohsäuren, ein höherer Gehalt an Unverseifbarem wirkt bei der Weißwäsche nicht störend.

Die Schaumprüfung ergibt eine beachtenswerte Verbesserung der Seifen aus Weckersäuren gegen die Rohsäuren, besonders bei Mg-Härte, welche ihre Ursache hauptsächlich in den im Weckerrückstand verbleibenden Begleitstoffen haben, weniger in den den Harderohseifen beigemengten Salzen und Schwermetallverbindungen. Höherer Gehalt an Unverseifbarem, Entfernung gut schäumender Anteile bei der Vorreinigung des Oxydationsproduktes und höhere Oxydationstemperatur können zu einer Verschlechterung führen. Der Wert der Nurpleuseife wird nicht erreicht.

Ferner werden Seifen aus destillierten Säuren, die zum Teil in der Weckerapparatur (Dr. Harder), zum Teil von der Lurgi-Ges. nach eigenem Verfahren destilliert wurden, untersucht. (Ausgangsprodukt: Grube-Wax und Riobeck-Hartparaffin). Hohe Oxydationstemperatur zeigt sich wieder verschlechternd, sowie eine bei der Destillation eingetretene Zersetzung bzw. der daraus entstehende Gehalt an Unverseifbarem. Eine Extraktion des Unverseifbaren ergibt eine wesentliche Verbesserung in den Schaumwerten; Lurgiverfahren und Weckendestillation ergeben gleichwertige Produkte.

Es wird auf die Schwierigkeit bei der Ausübung dieser Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Vorlauffettsäuren hingewiesen, daß eine Abtrennung eines reichlichen Weckervorlaufs für die Geruchsverbesserung erforderlich ist, daß jedoch infolge der schlechten Fraktionierung des Weckerverfahrens ein Teil von guten Schäumen verloren geht.

Zusammenfassung:  
Das Waschvermögen der entsprechend vorgereinigten Paraffinseifen entspricht der Nurpleuseife, die Schaumfähigkeit ist besonders in her-

Das Schaumvermögen mit dem Maximum in hartem Wasser ist  
ten Wasser noch unbefriedigend.

wird überschritten), im destillierten Wasser  
Für die Verbesserung des Schaumvermögens wäre zu nennen:

- 1. niedere Oxydationstemperatur
- 2. möglichst weitgehende Anwesenheit von unverseifbaren Bestandteilen
- 3. schonende Destillation (möglichst Anlagerung an Kettenlängen von C<sub>12</sub>)

und Schaumprüfung von Seifen aus reinen natürlichen und  
fraktionierten Paraffin-Pottsäuren.

Vergleichen an reinen Seifen verschiedener Konstitution als  
Modelle, an einigen guten Handelsseifen und an einzelnen Fraktionen  
von Paraffinfettsäuren.

zuerst Waschprüfung: Mit Straßenschmutz angeschnitzte Wolle  
wird in der I.G. Maschine (mit Handdruck) und in der Maschine mit  
Rührbechern bei 45° C gewaschen. Baumwollschmutzwäsche wird in den  
Rührbechern bei 100° und in der I.G. Maschine bei 45° gewaschen.

Die Schaumprüfung erfolgt mittels Schüttelzylinder in der Schüt-  
telmaschine in destilliertem und 8% Natriumcarbonat (gegen Lux).

Es wird auf die Schwierigkeiten bei der Ausführung einer exakten  
Untersuchungsmethode hingewiesen.

Unterschiede in reinen Seifen  
Es liegt das Maximum der Waschwirkung (45°) bei  
C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> Behandlung bringt eine Schwache Verschiebung nach  
C<sub>14</sub> (ohne des üblichen Sodazusatzes).

In der Wäsche ist bei 45° das gleiche Bild, bei 100° eine  
Verbreiterung des Maximum nach höheren Kettenlängen.

Das Schaumvermögen hat das Maximum in hartem Wasser bei C<sub>14</sub> (Lux wird überschritten), im destillierten Wasser Verbreiterung des Maximums.

An ungesättigten Fettsäuren sind die leichter zugänglichen C<sub>11</sub>, C<sub>18</sub> und C<sub>22</sub> untersucht. Die daraus resultierende Kurve ist gegenüber den gesättigten Säuren um 2 C nach den größeren Kettenlängen verschoben. Als Grund hierfür wird die leichtere Löslichkeit angenommen.

#### OH- und CO-Gruppe

Einführung einer hydrophilen Gruppe steigert die Löslichkeit, beeinträchtigt die Oberflächensaktivität, je mehr die Gruppe von der Carboxylgruppe entfernt ist. Das bestätigt sich auch in den Wasch- und Schaumprüfungsergebnissen, wobei bei den letzteren eine besondere Empfindlichkeit gegen Mg-Salze gefunden wird. Die zum Vergleich herangezogenen Handelsseifen (Nurpur und Lux) liegen über dem Durchschnitt der reinen Seifen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.

#### Untersuchung einiger Handelsseifen

Es werden Versuche an Lux, Nurpurseife, Flammseife und Palmölseife gemacht, ihre Zusammensetzung bezüglich der Kettenlänge wird ermittelt, und trotz der Verschiedenheit in den Kettenlängen werden sie in den Wasch- und Schaumprüfungen als praktisch gleich gefunden. In der Regel liegen die Kettenlängen zwischen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, mit je 5% über C<sub>18</sub> und unter C<sub>12</sub>, der Gehalt an Ölsäure zwischen 25-50%.

#### Paraffinfettsäuren

##### 1. Fraktionierte Destillation der Säuren

Crude Scale Wax wird bei 140° oxidiert (Baton Rouge), bei 50° verseift, das Unverseifbare extrahiert und das Gemisch der Rohsäuren durch Destillation in 5 etwa gleich große Fraktionen zerlegt. Das Maximum des Waschvermögens liegt bei der Fraktion mit einer mittleren Kettenlänge von C<sub>16</sub>, ist aber wesentlich schlechter als bei den entsprechen

## 1251

den normalen Fettsäuren. Der Anteil an zu kurzen und zu langen Ketten ist sehr groß. Die schlechte Qualität wird auf das Vorhandensein von schädlichen Carbonsäuren zurückgeführt (Herstellungsverfahren, zu hohe Oxydationstemperatur, Ausgangsmaterial).

Riebeckhartparaffin wird bei 115-120° oxydiert mit Wasser gewaschen und bei 300° verseift, das Unverseifbare extrahiert und fraktioniert. Diese Produkte erreichen bei der Baumwollwäsche in raschem Anstieg die Qualität der Nurpleife. Ein Herausfraktionieren der Seifenfettsäuren mit Hilfe der Weckerdistillation ist nicht durchführbar, da mit Wasserdampf die Unterschiede in der Flüchtigkeit der Säuren zu gering sind. Es geht daher ein erheblicher Anteil von  $C_{12}-C_{14}$  in den Vorlauf, wie dessen weitere Fraktionierung und Prüfung ergeben hat wobei die höchste Fraktion sogar noch 90% der Wirkung von Nurpleife erreicht.

## 2. Fraktionierung des Paraffins

Fischerparaffin wird durch Destillation in 13 gleichgroße Fraktionen zerlegt, die jede bei 125° zu 40% oxydiert, mit Wasser gewaschen, bei 40-45° verseift und vom Unverseifbaren durch Extraktion befreit wird. Dann wird der Vorlauf bis 140° von den Rohsäuren durch Weckerdistillation abgetrennt. Die Raschprüfung ergibt eine Maximum bei der durchschnittlichen scheinbaren Kettenlänge von  $C_{18}-C_{19}$ .

## 3. Schaumprüfung bestimmter Fraktionen

Ausgangsmaterial: 2 Rohseifen, die aus demselben Oxydationsprodukt (Riebeck-Hartparaffin, bei 115° oxydiert) einerseits durch Hochdruckverseifung und Extraktion des Unverseifbaren, andererseits durch Hochdruckverseifung und Destillation des Unverseifbaren gewonnen werden. Die Rohsäuren daraus werden verestert und fraktioniert. Durch die Hochdruckbehandlung werden etwa 8%  $C_5-C_{11}$  Säuren neugebildet und von den hochsiedenden Anteilen wird etwa 15% so verändert,

125717

6

daß sie nicht mehr destillierbar sind. Daraus werden die Fraktionen, die möglichst genau den Molekülgrößen  $C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$  entsprechen, gewonnen. Die Schaumprüfung ergibt eine deutliche <sup>Mittel</sup> Überlegenheit der Paraffinfettsäuren gegenüber den normalen nur in hartem Wasser bei  $C_{14}$  bis  $C_{18}$ . Durch das Hochdruckverfahren wird das Schaumvermögen nicht verbessert. Zusatz von 25% Trinatriumphosphat wirkt in allen Fällen ungünstig. Bei Mischungen der einzelnen Fraktionen haben die reinen Seifen den Vorzug, daß sie sich gegenseitig ergänzen, während bei den Paraffinfettsäuren die Bestandteile, die nicht Seifenfettsäuren im eigentlichen Sinne sind störend wirken.

#### 4. Seifenmischungen

Bei den Mischungen von Seifen verschiedener Herkunft tritt die schädliche Wirkung von anderen aktiven Stellen im Molekül (Doppelbindung und OH-Gruppe) auf die Schäumwirkung hervor.

#### Zusammenfassung:

Die Seifen zeigen ein Maximum für Weißwäsche bei  $C_{16}-C_{18}$ , für Kollwäsche  $C_{14}-C_{16}$ , für Schaumfähigkeit bei  $C_{14}$ .

Doppelbindung bedingt eine scheinbare Verkürzung um 2 Glieder, weitere aktive Gruppen bringen, abgesehen von einer Löslichkeitssteigernden Wirkung, eine Qualitätsverschlechterung.

#### Als Verbesserung wäre anzustreben:

durch Auswahl des Ausgangsmaterials und genaue Fraktionierung die Ausbeute an günstigen Kettenlängen zu vergrößern, den Gehalt an sekundären Fettsäuren zu verringern (Vorreinigung des Ausgangsmaterials Verbesserung der Oxydation, stufenweise Verseifung und Spaltung).

gez. Kölbl.

Tabelle 2.

% Waschwirkung in 80 hartem Wasser bei:	3 g/Ltr.		5 g/Ltr.		% Unverseifbares i. d. Weckersäuren (Mittelwerte)
	R	W	R	W	
Gr. I Hd 34	50	60	60	70	0,5
	60	70	70	80	0,8
Gr. II Partie 91	70	75	80	85	6,1
	65	75	70	80	-
Gr. III Partie 92	70	80	80	90	5,7
	70	75	75	85	1,5
Nurpurseife	75		85		

B) Schaumprüfung.

Die nach dem oben angegebenen Verfahren ausgewerteten Schaummessungen an Rohseifen (R) und den Seifen aus den entsprechenden Weckersäuren (W) sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Da die Weckersäuren aus Partie 91 und 92 einen ungewöhnlich hohen Prozentsatz Unverseifbares enthielten (siehe Tabelle 2), wurden die aus ihnen hergestellten Seifenlösungen nochmals extrahiert, um einen Vergleich zu ermöglichen. Die Werte der nicht extrahierten Proben sind in Klammern beigefügt.

Tabelle 3.

Prozentverhältnis der Schaumvolumina gegen Nurpurseife in:	Destill. Wasser		8° hartem Wasser						Durch- schnitt	
	R	W	(Ca+Mg)		(Mg)		(Ca)		R	W
			R	W	R	W	R	W		
Hd 34	65	85	30	65	10	35	25	65	30	65
Hd 36	80	90	50	80	55	85	65	85	60	85
Partie 91, Weckersäuren vom U.V. befreit.	65	85	55	90	40	80	55	85	55	85
			(65)	(65)		(45)		(70)		(60)
Hd 43	70	80	50	80	35	70	60	85	55	80
Partie 92, Weckersäuren vom U.V. befreit.	70	85	50	90	35	90	45	85	50	85
			(75)	(65)		(40)		(70)		(65)
Hd 44	65	75	30	70	10	70	55	70	40	70

Aus Tabelle 3 kann man folgendes entnehmen:

- 1.) Seifen aus Weckersäuren (W) schäumen durchweg besser als die entsprechenden Rohseifen (R); besonders groß sind die Unterschiede in hartem Wasser, speziell bei Magnesiaihärte. Da diese Differenzen sowohl bei den nach dem Harder-Beck-Verfahren (Hd 36, 43, 44), wie nach dem gewöhnlichen Verfahren hergestellten Proben (Partie 91, 92) auftreten, dürften als Ursache für diese Instabilität des Schaumes von Rohseifen hauptsächlich die im Weckerrückstand angereicherten Begleitstoffe in Betracht kommen und erst in zweiter Linie die den Harder-Rohseifen beigemengten Salze und Schwermetallverbindungen.
- 2.) In der Reihe Hd 36 - Hd 43 - Hd 44 ist sowohl bei den Rohseifen wie bei den Seifen aus Weckersäuren eine Abnahme des Schaumvolumens festzustellen. Der Grund hierfür kann außer im verschiedenen Gehalt an Unverseifbarem auch in einer Entfernung gut schäumender Anteile bei der Vorreinigung des Oxydationsproduktes liegen.
- 3.) Auch im Schaumvermögen zeigen die beiden Seifen aus bei 140°C oxydiertem Crude Scale Wax (Hd 34) die schlechtesten Werte besonders in hartem Wasser.



IV. Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren.

Folgende Seifen aus destillierten Säuren, die zum Teil in der Weckerapparatur Op.143 (Fraktion 150-280°C)<sup>1)</sup>, zum Teil von der Lurgi-Gesellschaft nach eigenem Verfahren destilliert worden waren, wurden nebeneinander, gemeinsam mit Nurpleuseife, nach den angegebenen Methoden auf Wasch- und Schaumvermögen geprüft. Die Ergebnisse:

- A) Prozent Waschwirkung,
- B) Verhältnis der Schaumvolumina gegen Nurpleuseife in Prozenten (vgl. oben) sind in Tabelle 4 zusammengestellt (s.nächste Seite).

A) Ergebnis der Waschprüfung.

Während die Proben b), c), e) und g) Seifen von sehr guter Qualität (gleich Nurpleuseife) geben, zeigen die Proben a) und d) den schädlichen Einfluß einerseits der hohen Oxydationstemperatur, andererseits einer bei der Destillation eingetretenen Zersetzung (hoher Gehalt an Unverseifbarem!): Probe f) fällt zwar gegen e) schon etwas ab (zu hohe Kettenlänge), die Mischung e) + f) = g) wird dadurch aber nicht beeinträchtigt.

B) Ergebnis der Schaumprüfung.

Auch in der Schaumentwicklung fallen die Produkte a) und d) sehr stark ab, besonders in den drei Arten von hartem Wasser; auffallend ist wieder die Magnesia-Empfindlichkeit der aus bei 140°C oxydiertem Crude Scale Wax hergestellten Probe a). Die hochsiedende Fraktion f) gibt erwartungsgemäß durchweg sehr wenig Schaum, die Mischung g) ist deshalb auch deutlich schlechter als Probe e), die die besten Werte zeigt.

1) Ausgeführt von Herrn Dr.Harder.