

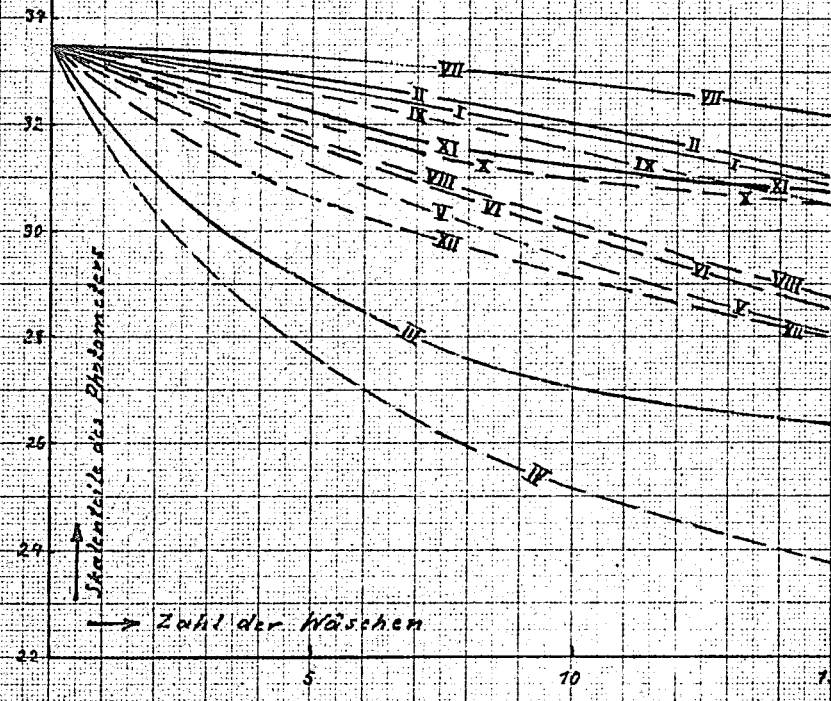
Tafel 3

Abnahme des Weißgehalts von Baumwollstoff

(Mittelwerte von je 2 Hemden und Staubtüchern)

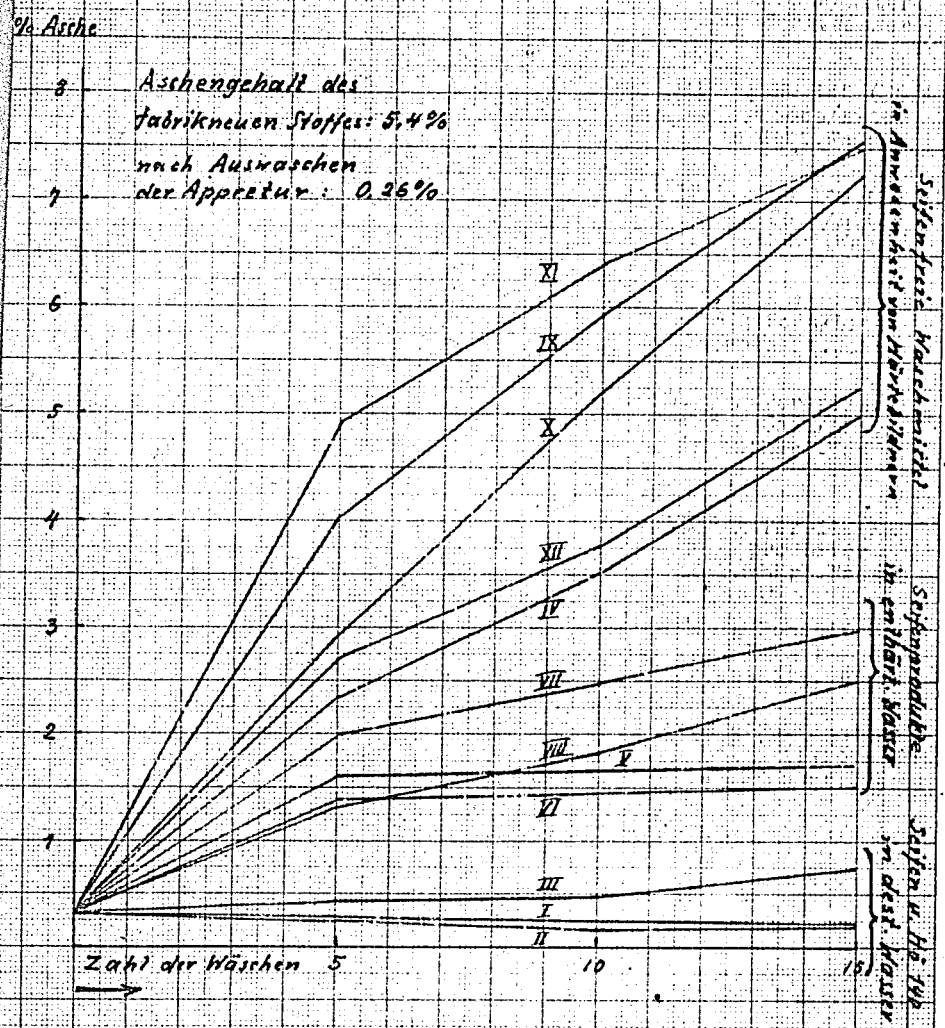
bei normalem Gebrauch u. wiederholter Wäsche mit:

I	Nurpurseife in dest. Wasser	VII	Persil	in enthärt. Wasser
II	Paraffinseife " "	VIII	Rohseifen - Persil	" "
III	Hö 140 " "	IX	Sulfonat - Persil A	20° hart. Wasser (mit Pyrophosphat)
IV	Hö 140 inenthärt. " "	X	Sulfonat - Persil B	enthärt. " " (mit Wasserglas - Soda)
V	Nurpurseife " "	XI	Hö 140 - Persil A	20° hart. " " (mit Pyrophosphat)
VI	Paraffinseife " "	XII	Hö 140 - Persil B	enthärt. " " (mit Wasserglas - Soda)



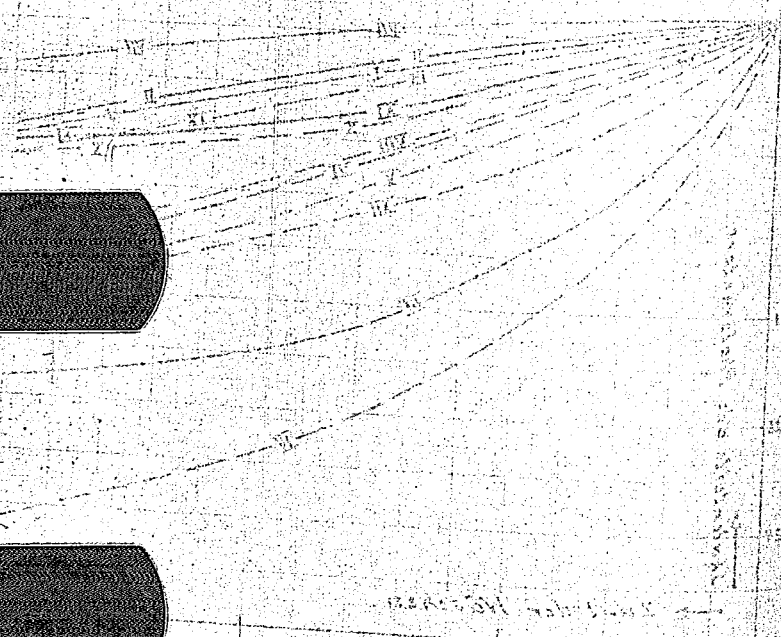
Tafel 4

Zunahme des Aschengehalts von Baumwollstoff
 (nicht angeschmutzte Probestreifen)
 bei wiederholter Wäsche mit den Waschmitteln
 I - XII (vergl. Tafel 2)



Tafel 3

Verhalten des Weißbleichens von Baumwollstoffen
 (Bleichen mit 5% Natriohydrat in 10% Wasser)
 I. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 II. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 III. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 IV. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 V. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 VI. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 VII. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 VIII. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 IX. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 X. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 XI. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser
 XII. Bleichen mit 10% Natriohydrat in 10% Wasser



1321

1322

Stoffproben nach 15 maliger Wäsche

Baumwollstoff
(Croise)
fabrikneuHemden daraus
15 mal
gewaschen

mit

- | | |
|------|--|
| I | 5 g Nurpleife +
3 g Soda/Liter
in dest. Wasser |
| II | 5 g Paraffinseife
+ 3 g Soda/Liter
in dest. Wasser |
| III | 5 g H ₆ 140 (35 %)
+ 3 g Soda/Liter
in dest. Wasser |
| IV | 5 g H ₆ 140 (35 %)
+ 3 g Soda/Liter
in enthärt. Wasser |
| V | 5 g Nurpleife
+ 3 g Soda/Liter
in enthärt. Wasser |
| VI | 5 g Paraffinseife
+ 3 g Soda/Liter
in enthärt. Wasser |
| VII | 8 g Persil (käufl.)
pro Liter
in enthärt. Wasser |
| VIII | 8 g Rohseifen-
Persil
in enthärt. Wasser |
| IX | 8 g Sulfonat-Persil
A (Pyrophosph.)
in 20° hart. Wasser |
| X | 8 g Sulfonat-Persil
B (Wasserglas-Soda)
in enthärt. Wasser |
| XI | 8 g H ₆ 140-Persil A
(Pyrophosphat)
in 20° hart. Wasser |
| XII | 8 g H ₆ 140-Persil B
(Wasserglas-Soda)
in enthärt. Wasser |

146.
Labor.Bericht Nr. 1470
vom 25.März 1937.
1323

75.

Dr. Fr. Grassner:

Apparatur zur Herstellung von doppelt destilliertem
Wasser.

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

den 25. März 1937.

Apparatur zur Herstellung von doppelt destill. Wasser.¹⁾

Für gewisse, insbesondere mikrochemische Zwecke, wird im Analytischen Laboratorium Oppau laufend destill. Wasser benötigt, das völlig frei von Schwermetallen sein muss. Als empfindlichstes Reagenz auf Metallsuren in Wasser kann das Diphenylthiocarbazon (Dithizon) benutzt werden, welches, wie H. Fischer²⁾ in zahlreichen Untersuchungen gezeigt hat, mit Schwermetallen charakteristisch gefärbte Salze liefert, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind (z.B. Kupfer mit brauner, Zink mit purpurroter, Eisen, Nickel, Kobalt mit violetter Farbe usw.). Die Empfindlichkeit der Dithizonreaktion ist ausserordentlich hoch; 10^{-7} bis 10^{-9} g an Schwermetallen im Kubikzentimeter Wasser können durch die Umfärbung der grünen Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung noch erkannt werden. Schüttelt man aus der Hausleitung des Analytischen Laboratoriums Oppau 94 entnommenes destill. Wasser mit der grünen Dithizonlösung, so tritt ein Umschlag von grün nach rot-violett ein; das Wasser enthält demnach Spuren von Schwermetallen (Zn, Fe, Cu), die aus der Leitung kommen. (Das destillierte Wasser wird in der Weise her-

1) Lab. Tgb. Dr. Grassner Nr. 9, S. 197.

2) Vergl. eine Zusammenfassung von H. Fischer in Zt.f. angew. Chem. 46, 1933, S. 442

gestellt, dass Kondenswasser, durch Filter mit T-Kohle entölt, destilliert wird; das Destillat wird in Steinguttöpfen aufbewahrt und durch Zinnrohre in die mit Messinghahn versehenen Zapfstellen geleitet).

Um nun zu doppelt destilliertem, völlig metallfreiem Wasser zu gelangen, wird im Analytischen Laboratorium Oppau folgende Apparatur benutzt. Als Destillationskolben¹⁾ dient ein etwa 1 Liter-fassender Rundkolben aus klarem Quarz (s. umstehende Zeichnung),

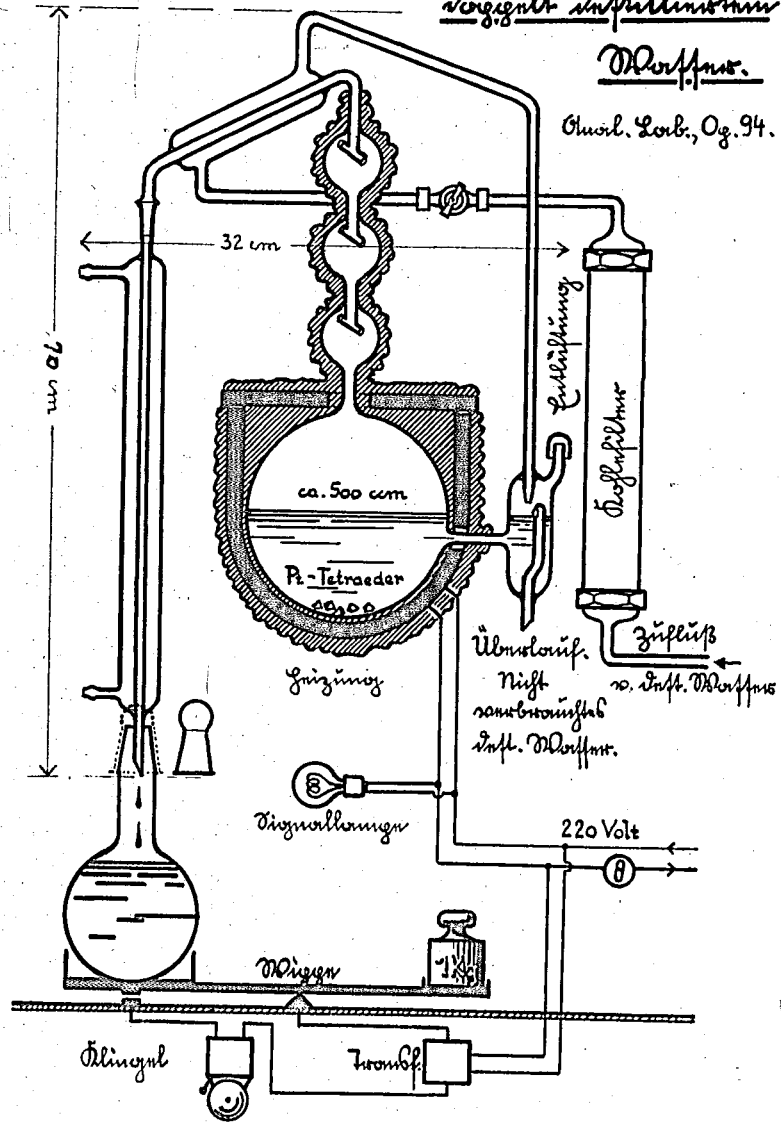
der mit einem Ueberlauf zur Einhaltung eines konstanten Niveaus im Destill.-Gefäss versehen ist. Als Aufsatz sind drei Kugeln aus Quarz mit Tropfenfängern angebracht; sie sind mit Asbestschnur isoliert. Der Dampf strömt durch einen kleinen Kühler, der als Vorwärmer für das zu destillierende Wasser dient, in einen grösseren,

1) Die Quarzapparatur wurde von Glasbläsermeister Berger, Glasbläserei Oppau, angefertigt.

Uebersetzung zur Fortschrittenen Anwendung von
Sorgelt Infiltration

Druffner.

Chem. Lab., Og. 94.



mit Leitungswasser durchströmten Kühler aus Quarz. Das doppelt destillierte Wasser tropft in einen Jenaer Glaskolben (Geräteglas 20) von etwa 1 Liter Inhalt; um ein Ueberlaufen des Kolbens zu verhindern, löst der gefüllte Kolben, der auf einer ausbalanzierten Wippe steht¹⁾, ein Klingelzeichen aus. Die Aufbewahrung eines kleinen Vorrats an doppelt destilliertem Wasser erfolgt in ausgedämpften 2 Liter-Rundkolben aus Jenaer Geräteglas 20 mit Schliffkappen.

Das zur erneuten Destillation gelangende destillierte Wasser wird aus der Hausleitung in Op.94 entnommen und fließt über ein mit T-Kohle gefülltes Filter in den Destillationskolben; die Heizung des Kolbens erfolgt elektrisch in einem sogenannten Bienenkorbofen mit direktem Anschluss an 220 Volt. Die Schaltung (Heizung, Signallampe) Klingeltransformator) geht aus der Zeichnung hervor. Die Anheizdauer des Apparates, der in einem kleinen Glaskasten montiert ist (s.Lichtbild), beträgt ca.20 Minuten; die Leistung etwa 500 ccm Wasser pro Stunde.

1) hergestellt von Mechanikermeister Sulzer, Ammoniaklaboratorium Opau.

-4-

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

Es wird eine Apparatur zur fortlaufenden Herstellung von doppelt destill. Wasser beschrieben; mit ihr können bei einer Anheizdauer von etwa 20 Minuten stündlich etwa 500 ccm doppelt destilliertes, völlig metallfreies Wasser gewonnen werden.

Grassauer

Analytisches Laboratorium Oppau, 30. März 1937.

gez. Lucas

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Wol
Yasun F. Hummel
Labor.-Bericht Nr. *1479*
vom 16.6.1937

1329

Dr. Hummel

Über hochschmelzende Wachse auf der Basis von höher-
molekularen Fettsäuren und aromatischen Diaminen.

1330

16. Juni 1937/Si.

gez. Ortmann In der Anmeldung O.Z. 10007 vom 29. Mai 1937 konnte gezeigt werden, daß man wachsartige Stoffe von sehr hohem Tropf- bzw. Erweichungspunkt erhält, wenn man höhermolekulare aliphatische Karbonsäuren mit Benzidin zu Diacylderivaten kondensiert. Die Tropf- bzw. Erweichungspunkte dieser Verbindungen liegen in der Gegend von etwa 200°.

Um einen Vergleich mit anderen Amiden von höheren Fettsäuren zu haben, sind nachfolgend die Tropfpunkte einiger solcher Verbindungen angegeben¹⁾:

	IG-Wachs S	Riebeck-Wachs S T
Ammoniak	107°	-
Anilin	99°	-
Cyclohexylamin	96°	-
Hydrazin	110°	-
Äthylendiamin	120°	118°

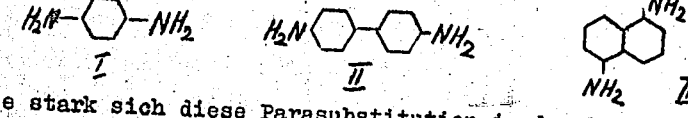
Bei der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes ergab sich nun die interessante Tatsache, daß die Konstitution der aromatischen Komponente für die Höhe des Tropf- und Erweichungspunktes²⁾ von ausschlaggebender Bedeutung ist, während demgegenüber der Einfluß

1) Eine Reihe von aromatischen Amiden von Fettsäuren (Myristinsäure - Erukasäure) wurde von De Conno (Gaz. chim. Ital. Bd. 47, I, 93) beschrieben, der auch die p-Phenylendiamide dieser Fettsäuren synthetisierte und ihre relativ hohen Schmelzpunkte (140-180°) feststellte.

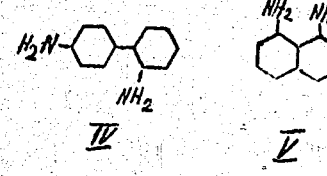
2) Die Tropfpunkte wurden nach der Methode von Ubbelohde, die Erweichungspunkte nach der Methode von Krämer-Sarnow bestimmt.

der Konstitution der verwendeten Fettsäure stark in den Hintergrund tritt. Der Einfluß des aromatischen Reaktionsteilnehmers ist durch die Stellung der beiden Aminogruppen zueinander, durch das Vorhandensein anderer Substituenten und im Falle der mehrkernigen aromatischen Diaminverbindungen auch durch die räumliche Lagerung der Benzolkerne zueinander bedingt.

Um einen möglichst hohen Tropfpunkt der wachsartigen Kondensationsprodukte zu erzielen, müssen die Aminogruppen in Parastellung zueinander stehen, also einen möglichst weiten Abstand voneinander haben. Diese Bedingung wird von *p*-Phenylendiamin (I), Benzidin (II) und in gewisser Hinsicht auch vom 1,5-Naphtylendiamin (III) erfüllt:



Wie stark sich diese Parasubstitution in den Tropf- und Erweichungspunkten der Fettsäurekondensationsprodukte auswirkt, zeigt der Vergleich der Kondensationsprodukte von IG-Wachs S und Riebeck-Wachs ST mit *o*, *m*- und *p*-Phenylendiamin, mit Diphenylin (IV) und Benzidin, mit 1,8-Naphtylendiamin (V) und 1,5-Naphtylendiamin (III).



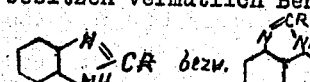
	IG-Wachs S		Riebeck-Wachs S T	
	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
3) o-Phenylendiamin	79°	82°	-	-
m-Phenylendiamin	98°	104°	-	-
p-Phenylendiamin	156°	152°	138°	108°
Diphenylin	80°	84°	87°	85°
Benzidin	221°	214°	180°	128°
3) 1,8-Naphtylendiamin	94°	99°	-	-
1,5-Naphtylendiamin	174°	172°	-	-

Werden nun bei mehrkernigen, aromatischen Diaminen die beiden Benzolkerne durch Atome oder Atomgruppen unterbrochen, so zeigen die Kondensationsprodukte trotz paraständiger Aminogruppen wesentlich niedrigere Tropf- und Erweichungspunkte. Die Herabsetzung dieser Werte ist nach den Versuchsergebnissen dadurch bedingt, daß die beiden Benzolkerne nicht mehr linear - wie im Benzidinmolekül - miteinander verknüpft sind, sondern durch den Valenzwinkel der sie verbindenden Atome oder Atomgruppen in einem ganz bestimmten Winkel zueinander stehen. Dadurch tritt eine Annäherung der beiden Aminogruppen ein.

Als derartige Diamine wurden verwendet:

- 4,4'-Diaminodiphenylamin (VI)
- 4,4'-Diaminobenzophenon (VII)
- 4,4'-Diaminodiphenylmethan (VIII)
- 4,4'-Diaminodibenzyl (IX)

3) Die Fettsäurekondensationsprodukte von Diphenylin bzw. 1,8-Naphtylendiamin besitzen vermutlich Benzimidazol- bzw. Perimidin-^{op} ^{endiamin}struktur:



3881 aus Valke: Kolloidchemische Grundlagen
der Textilveredlung (1937)
Nr. 329:

1333

Valenzwinkel: nach Luell

Atom

Valenzwinkel gemittelt

Charakter



Tetraederwinkel

Zubehör organ. Art.

109°, 28'

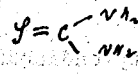
111°

115° ± 10°

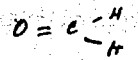
Di. des organ. Beugls



$\alpha = 130^\circ$
 $\beta = 100^\circ$ } eben



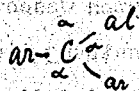
$\alpha \sim 110^\circ$
 $\beta \sim 120^\circ$ } eben



$\equiv C$

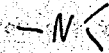
180°

C_2H_2 , + cr



$\alpha = 120^\circ$ eben
 $\beta = 120^\circ$ eben

C_6H_6
Di. des organ. Beugls



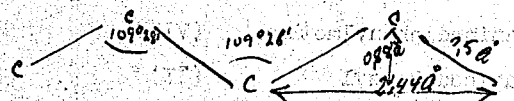
112-116°
110°
120°, eben
180°

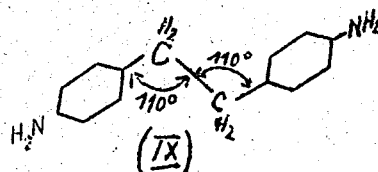
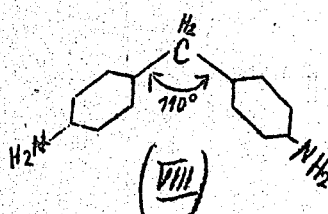
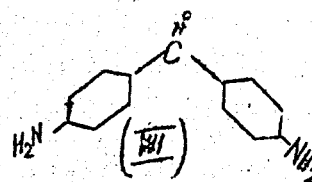
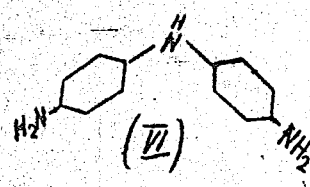
NH_3
 B_3H_3



104-106°
~ 110°
~ 122°

H_2O
(60°) 2.0
0.3





	IG-Wachs S		Riebeck-Wachs S T	
	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
4,4'-Diaminodiphenylamin	121°	91°	-	-
4,4'-Diaminobenzophenon	119°	114°	-	-
4,4'-Diaminodiphenylmethan	127°	128°	129°	127°
4,4'-Diaminodibenzyl	167°	164°	-	-

Durch diese Knickung ergibt sich für das Gesamtmolekül der Fettsäurekondensationsprodukte eine ganz andersartige Raumerfüllung als im Falle der Kondensationsprodukte von linear gebauten Diaminen, was sich in der Lage des Tropf- bzw. Erweichungspunktes äußert. Besonders interessant ist der Befund, daß der Tropfpunkt des Kondensationsproduktes von IG-Wachs S mit 4,4'-Diaminodibenzyl (IX) um 40° höher liegt als der des Produktes aus IG-Wachs S und dem 4,4'-Diaminodiphenylmethan (VIII), das sich von dem Diaminodibenzyl lediglich durch das Fehlen einer Methylengruppe unterscheidet. Diese Tatsache liegt durchaus im Sinne der oben entwickelten Anschauung, d.h. unter Annahme eines zickzackförmigen Baues der Paraffinkette

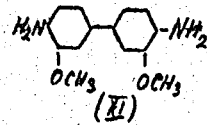
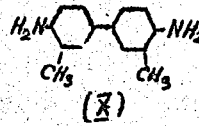
Ist hier eine Entfernung der beiden Aminogruppen voneinander gegenüber dem 4,4' Diaminodiphenylmethan eingetreten, die in dem höheren Tropf- und Erweichungspunkt des Kondensationsproduktes zum Ausdruck kommt.

Über die oben angegebenen Anschauungen vom Bau der Diamine hinaus zeigt sich noch deutlich der Einfluß von Substituenten. Durch jede Substitution im Benzolkern tritt eine Erniedrigung des Tropf- bzw. Erweichungspunktes des Kondensationsproduktes ein. Als substituierte Benzidin-derivate wurden verwendet:

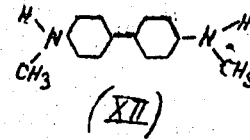
o-Tolidin (X)

o-Dianisidin (XI)

N,N'-Dimethylbenzidin (XII)



IG-Wachs S



	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
o-Tolidin	145°	136°
o-Dianisidin	76°	85°
N,N'-Dimethylbenzidin	134°	107°

Wie wenig die Fettsäurekomponente den Tropf- und Erweichungspunkt der Kondensationsprodukte beeinflusst, zeigen folgende Werte:

Benzidin	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
Stearinsäure	220°	219°
Oleinsäure	201°	193°
12-Oxystearinsäure	189°	176°
gehärtete Tranfettsäure	198°	165°
(Riebeck-Wachs S T	180°	128°)
(IG-Wachs S	221°	214°)

Dieselben Einflüsse hinsichtlich der Abhängigkeit des Tropf- bzw. Erweichungspunktes der Kondensationsprodukte von der Konstitution der aromatischen Komponente sind auch dann festzustellen, wenn man nicht aromatische Diamine mit aliphatischen Fettsäuren kondensiert, sondern umgekehrt aliphatische Amine mit aromatischen Dikarbonsäuren umsetzt. Als aliphatische Amine wurden Dodecylamin und Stearylamin, als aromatische Dikarbonsäuren

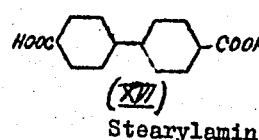
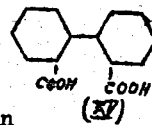
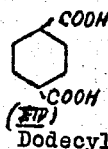
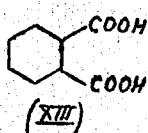
o-Phtalsäure (XIII)

Terephtalsäure (XIV)

Diphensäure (XV)

4,4'-Diphenyldikarbonsäure (XVI)

benützt:



	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt	Tropf- punkt	Erweichungs- punkt
<i>o</i> -Phtalsäure	66°	62°	49°	48°
Terephtalsäure ⁴⁾	164°	166°	150°	145°
Diphensäure	33°	-	31°	-
4,4'-Diphenyldi- karbonsäure	4) 203°	195°	176°	112°

4) Die Terephtalsäure und 4,4'-Diphenyldikarbonsäure wurden wegen ihrer äußerst hohen Schmelzpunkte in Form ihrer Methyl ester verwendet.

Zusammenfassung.

Der Tropf- und Erstarrungspunkt der wachsartigen Kondensationsprodukte von höhermolekularen Fettsäuren mit aromatischen Diaminen hängt von der Konstitution der aromatischen Diamine ab. Um möglichst hohe Tropf- und Erstarrungspunkte zu erhalten, müssen die Aminogruppen in Parastellung stehen und möglichst weit voneinander entfernt sein. Dieselben Gesichtspunkte gelten auch, wenn die aromatische Komponente eine Dikarbonsäure und die aliphatische Komponente ein Monoamin ist.

Die vorliegende Arbeit wurde neben anderen Arbeiten in den Monaten April und Mai 1937 in der Gruppe Dr. Jahrstorfer ausgeführt.

ka *Herrmann*

Stickstoff-Bücherei Op.

A. 127. von Prof. Dr. Heide 3.2.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht

vom 19. April 1937.

1338

Nr.

1484

Dr. Sachsse:

Versuche

über den Mischvorgang in strömenden Gasen.

Herrn Schenker z. R.

V e r s u c h eüber den Mischvorgang in strömenden Gasen.*Prof. Dr. Haubach*

Es soll im folgenden über Gasmischversuche berichtet werden, die im Zusammenhang mit dem thermischen Acetylenverfahren (unvollständige Verbrennung von Methan mit Sauerstoff) durchgeführt wurden. Es war hier die Aufgabe zu lösen, Methan und Sauerstoff heiß zu mischen, ohne daß eine Entflammung an der Mischstelle eintritt und dieses Ziel erreicht man umso besser, je schneller und vollständiger man die Mischung der Gase durchführt.

Über dieses Problem der Heißmischung wurde im Ammoniaklaboratorium schon von den Herren Dr. Haubach, Dr. Hofeditz und Dr. Klein im Zusammenhang mit dem Äthylenverfahren von Dr. Klein gearbeitet. Auch hier handelt es sich darum, die Gase (Äthan bzw. Propan und Sauerstoff) schnell in der Hitze zu mischen, ohne daß eine Entflammung an der Mischstelle eintritt. Diese Versuche hatten ergeben, daß es zum Zwecke guter Mischung wichtig ist, die Gase mit hoher Absolutgeschwindigkeit und zwar am besten mit verschiedener Geschwindigkeit zusammenzuleiten. Im Laboratoriumsversuch (300 Ltr./h) gelang es die Gase durch einfaches Zusammenführen im spitzen Winkel ohne Zündung zu mischen. Im Versuchsbetrieb und in der Produktion wurde der Sauerstoff mit hoher Geschwindigkeit tangential dem langsamer strömenden KW zugegeben und zwar im Versuchsbetrieb (6 cbm/h) aus einer Düse, während bei der Produktion (200 cbm/h) der Sauerstoffstrom über eine

größere Anzahl von Düsen verteilt wurde. Die Gasströme konnten ohne Gefahr auf die erforderliche Temperatur von 650° bei $\frac{1}{2}$ Atm. Totaldruck aufgeheizt werden.

Bei dem Acetylenverfahren liegen die Verhältnisse schwieriger. Es muß bei Atmosphärendruck gemischt werden und es müssen vor allem Sauerstoffmengen zugegeben werden, die bis hart an die Explosionsgrenzen des betreffenden Kohlenwasserstoffes reichen. Daher verursachen schon Schlieren, deren Sauerstoffgehalt nur wenig über dem der vollkommenen Mischung liegt schon Flammenrückschlag, da in diesen Schlieren die Sauerstoffkonzentration innerhalb des explosiblen Bereiches liegt. In der Tat zeigten einige Versuche mit einem Tangentialmischer, daß die beim Äthylen gewonnenen Ergebnisse nicht unmittelbar auf die Mischung beim Acetylenverfahren übertragbar waren. Auf die weitere Untersuchung dieser Mischmethode wurde verzichtet, da der unten beschriebene Weg eine technisch einfachere Lösung ergibt.

Ich habe nun Modellversuche angestellt, um die die Verhältnisse bei der Gasmischung allgemeiner zu klären und zur Berechnung der Zeiten und Räume, in denen die Mischung von statten geht, die nötigen Unterlagen zu gewinnen. Dabei war insbesondere die Frage von Interesse auf welche Weise ein Mischer zu vergrößern ist, ob etwa durch Aufteilung in eine grössere Zahl von Düsen usw. Es wurde zunächst ein Mischer untersucht, bei dem aus einer Düse Sauerstoff mit grösserer Geschwindigkeit in der Richtung des langsamer strömenden Kohlenwasserstoffes zugegeben wurde. Die Versuche zeigen, dass man mit dieser einfachsten Anordnung bei geeigneter Dimensionierung eine sehr gute Mischung erhält, die wahrscheinlich für alle praktischen Fälle vollkommen

ausreichend ist ¹⁾. Diese Versuche sollen im folgenden berichtet werden, da sie vielleicht auch abgesehen von ihrer speziellen Anwendung auf das Acetylenverfahren Interesse haben.

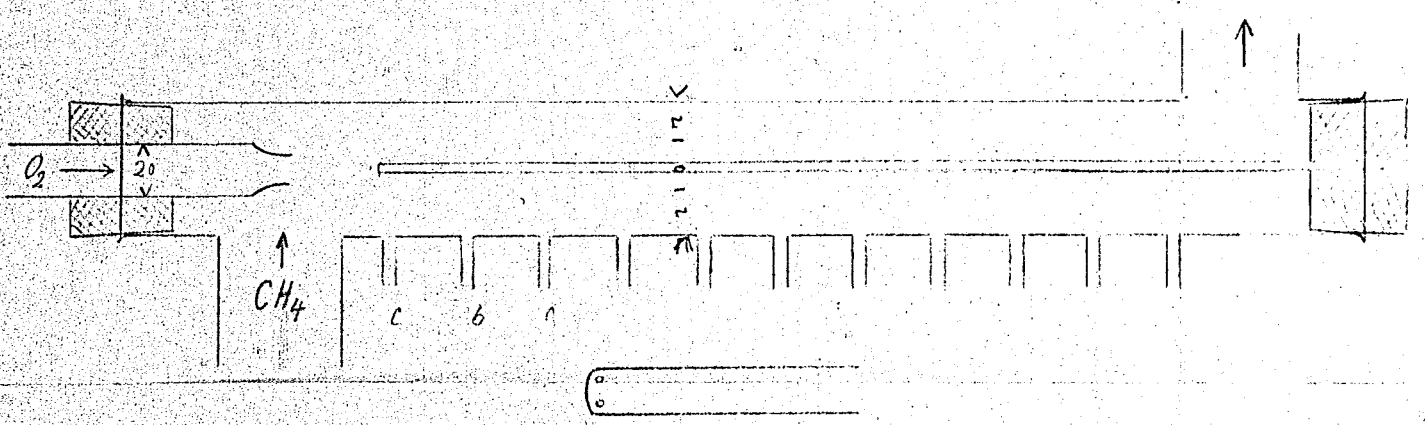
Versuchsordnung.

Figur 1 zeigt die experimentelle Anordnung. Das eigentliche Mischrohr hatte 5 cm Durchmesser und war 40 cm lang. Der Sauerstoff wurde durch ein Rohr zugegeben, das vorne zu einer Düse verengt war. Es kamen Düsen von 11 mm, 15 mm und 20 mm zur Verwendung. Durch die Ansatzstutzen a, b, c wurde eine Kapillare von 1 mm Durchmesser in den Gasstrom eingesenkt, derart, daß die Öffnung senkrecht zum Gasstrom stand. Bei anderen Versuchen wurde durch den hinteren Abschlußstopfen ein Glasrohr von 4 mm äußerer Weite in der Rohrmitte der Düse entgegengeschoben. Dieses Rohr besaß vornen 4 seitliche Einsauglöcher von knapp 1 mm Durchmesser. Durch diese Vorrichtungen wurde das Gas abgesaugt, etwa $\frac{1}{2}$ ltr. in 5 Minuten, und analysiert. Man erhält auf diese Weise Mittelwerte der Konzentration für die betreffende Stelle, da sich alle zeitlichen Schwankungen während der Abnahmedauer ausgleichen. Diese Mittelwerte waren auf einige Prozente genau reproduzierbar. Ein gleiches Mischrohr aus Eisen wurde für Versuche verwendet, bei denen das Gas am Ende des Mischrohres in einer offenen Flamme abbrannte.

1) Ich hatte im November 1936 Gelegenheit, mit Herrn Prof. Prandtl, Göttingen, im Auftrage der Firma über Fragen der Gasmischung zu reden. Er empfahl mir, die Versuche mit dieser Anordnung zu beginnen. Für die Unterredung und für den Rat bin ich ihm zu besonderem Dank verbunden. Die Fühlungnahme mit dem Vertreter der wissenschaftlichen Gasströmungsforschung erfolgte auch im Interesse einer möglichen Vereinfachung des Mischens beim Äthylenherstellungsverfahren mit Hilfe von Sauerstoff und nach eingehenden Diskussionen mit den anderen Sachbearbeitern auf diesem Gebiet.

IG-Farben A. G. (1902-1937)
IG-Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Fig. 1 1342



134

Kaltmischversuche.

Figur 2 zeigt die Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Abstand von der Düse in der Rohrmitte und an der Wand. Figur 3 zeigt den Konzentrationsgang quer zur Strömungsrichtung für 2 verschiedene Querschnitte. Auf Grund dieser Meßpunkte wurde das vollständige Strömungsbild Figur 4 gezeichnet, in dem die Linien der Probeentnahmen gestrichelt angedeutet sind. Die Abzisse ist in natürlicher Größe gezeichnet, die Ordinate um den Faktor 2 vergrößert. Zwei Tatsachen ergeben sich aus den Figuren: Der Sauerstoffstrahl besitzt einen konstanten Öffnungswinkel, sein Radius wächst proportional mit dem Düsenabstand. Dieses Verhalten läßt sich auch leicht sichtbar machen dadurch, daß man dem Sauerstoff etwas Rauch beimischt. Zweitens, der Strahl ist relativ scharf begrenzt und ausserhalb dieser Begrenzung ist die Sauerstoffkonzentration nahezu Null. Man erkennt das besonders deutlich an der Profilkurve 3, Figur 3. Dieser Befund ist so zu verstehen, daß der Strahl aus der Umgebung Gas ansaugt und sich dabei verbreitert, selbst jedoch kein Gas an die Umgebung abgibt. Daß die Sauerstoffkonzentration ausserhalb des Strahles nicht exakt Null ist, hängt wahrscheinlich mit vereinzelt Rückströmungen längst der Rohrwand zusammen. Das Verhältnis von Strahldurchmesser zu Düsenabstand beträgt nach Figur 4 $1: 2,5$, das ist gleichzeitig das Verhältnis von Rohrdurchmesser zu dem Abstand, bei dem die Mischung praktisch vollständig ist. Man entnimmt diesen Abstand am einfachsten aus der Kurve 1 der Figur 2. Da diese Kurve den Mischverlauf am anschaulichsten charakterisiert, habe ich mich bei den folgenden Versuchen auf ihre Registrierung beschränkt.

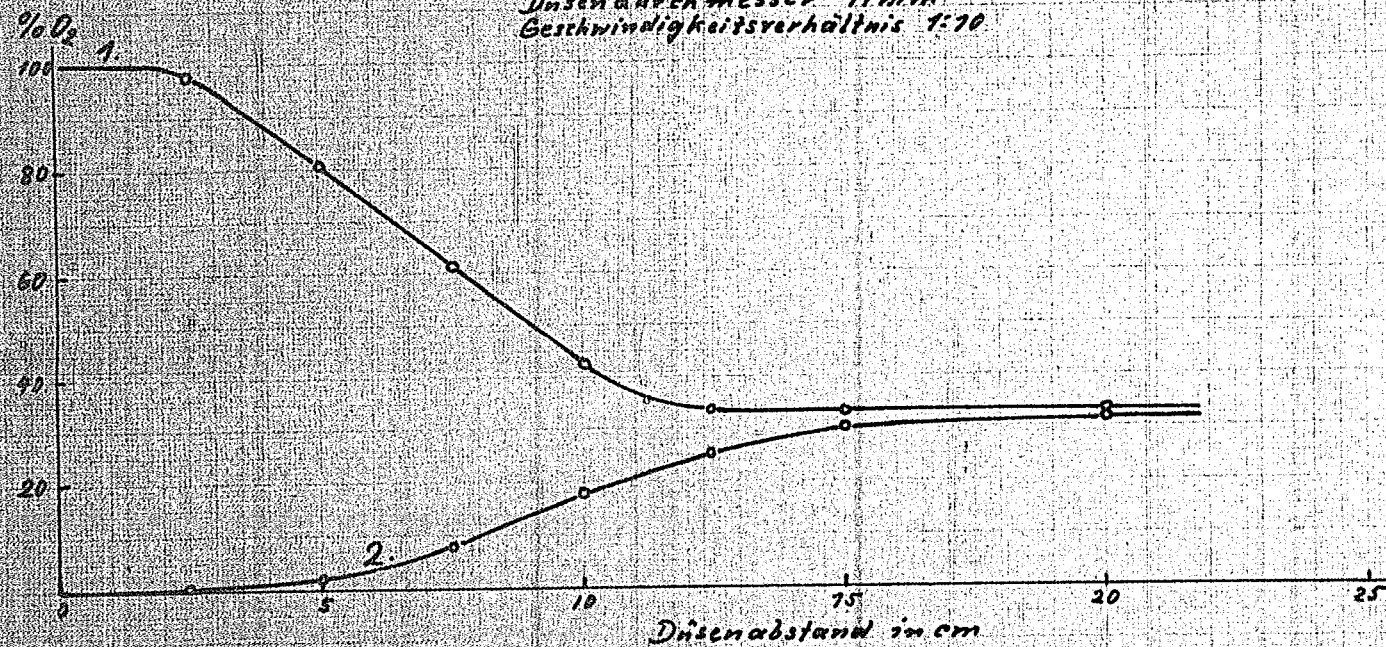
Sauerstoffkonzentration in verschiedenen Düsenabständen.

Fig. 2

1. in der Rohrmitte

2. an der Wand

6 m³ Sauerstoff, 12 m³ Stickstoff.
Düsendurchmesser 11 mm
Geschwindigkeitsverhältnis 1:10



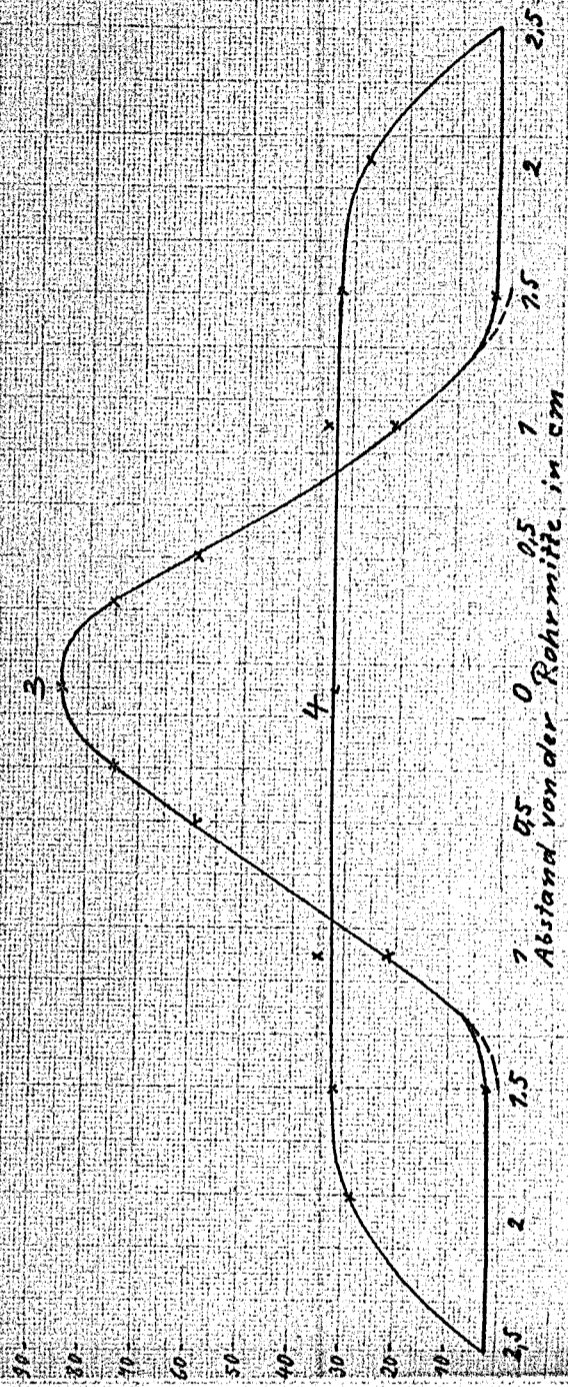
SAFETY FILM

1345

$6 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ P $12 \text{ m}^3 \text{ N}_2$ Profile der Konzentration Fig. 3

3. 5 cm Abstand von der Düse
4. 12,5 cm Abstand

100% Sauerstoff



100% Sauerstoff

16

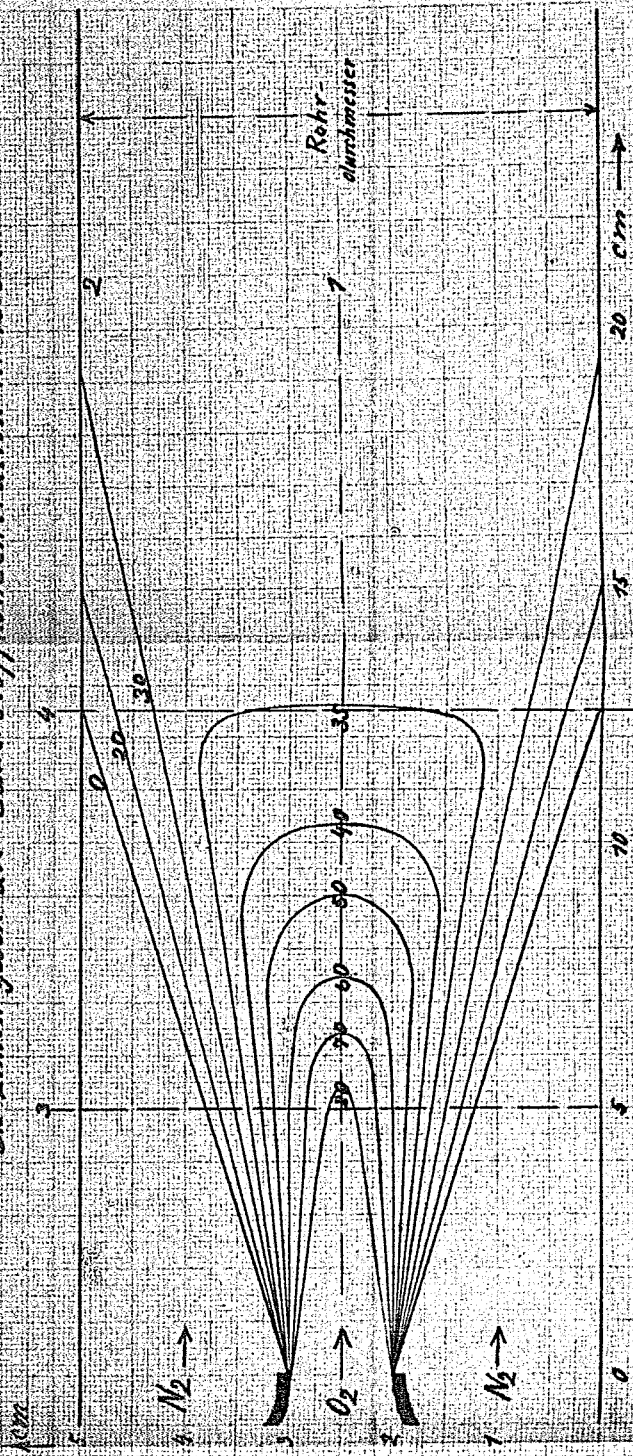
hr
meter

104

Mischung von Sauerstoff in Stickstoff

Sauerstoffmenge: $6\text{ m}^3/\text{h}$, Austrittsgeschwindigkeit: $21\text{ m}/\text{sec}$,
 Stickstoffmenge: $12\text{ m}^3/\text{h}$, Austrittsgeschwindigkeit: $11\text{ m}/\text{sec}$

Die Linien geben die Sauerstoffkonzentration in % an



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

Im Zusammenhang mit der praktischen Anwendung sind 3 Fragen von Interesse:

- 1) Wie hängt der Mischvorgang von der Natur der zu mischenden Gase, insbesondere von ihrem Molekulargewicht ab?
- 2) Wie groß muss das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Gase sein, damit eine gute Mischung stattfindet?
- 3) Wie hängt die Mischung von den Absolutgeschwindigkeiten ab, und wie ist eine gegebene Dimensionierung zu vergrößern.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden Vergleichsversuche mit N_2-O_2 , OH_4-O_2 , $C_3H_8-O_2$, N_2-H_2 angestellt. (Figur 5) Es ergibt sich innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied. Die Punkte weichen in der Gesamtheit etwas von der Kurve (siehe Figur 2) ab, das hängt damit zusammen, daß hier die Proben mit dem zentralverschiebbaren Rohr genommen wurden, während bei Figur 2 das Analysenrohr seitlich eingeführt wurde.

Die nächste Frage ist die nach dem geeigneten Geschwindigkeitsverhältnis. Es wurde bei konstantem Mengenverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff der Düsendurchmesser variiert (Figur 6). Beim Geschwindigkeitsverhältnis 5:1 ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Mischverlauf wie bei 10:1. Bei noch geringerer Sauerstoffgeschwindigkeit (Düse 20 mm) konnte jedoch eine gute Mischung nicht mehr erzielt werden ¹⁾. Die Punkte sind nicht mehr reproduzierbar und

1) Es hat sich ergeben, daß mit der 20 mm Düse auch bei grösserer Sauerstoffgeschwindigkeit die Mischung schlecht ist, wie bei der 15 mm Düse. Man wird daher für das Verhältnis von Mischrohrdurchmesser zu Düsendurchmesser über den Wert 3,3 nicht heruntergehen. Es ist möglich, daß man durch Anwendung anderer besonderer Düsenformen andere Verhältnisse bei der Mischung erhält als hier beschrieben. Da die hier geschilderten einfachen Düsen gut ausreichen, wurden keine weiteren Versuche mit anderen Düsen angestellt.

Fig. 5

Düsendurchmesser 11 mm

o o 6 m³ H₂ + 12 m³ N₂
 □ □ 6 m³ O₂ + 12 m³ N₂
 x x 6 m³ O₂ + 12 m³ C₃H₈
 + + 6 m³ O₂ + 12 m³ CH₄

Sauerstoffkonzentration
in der Rohrmitte.

--- Kurve der Fig. 2

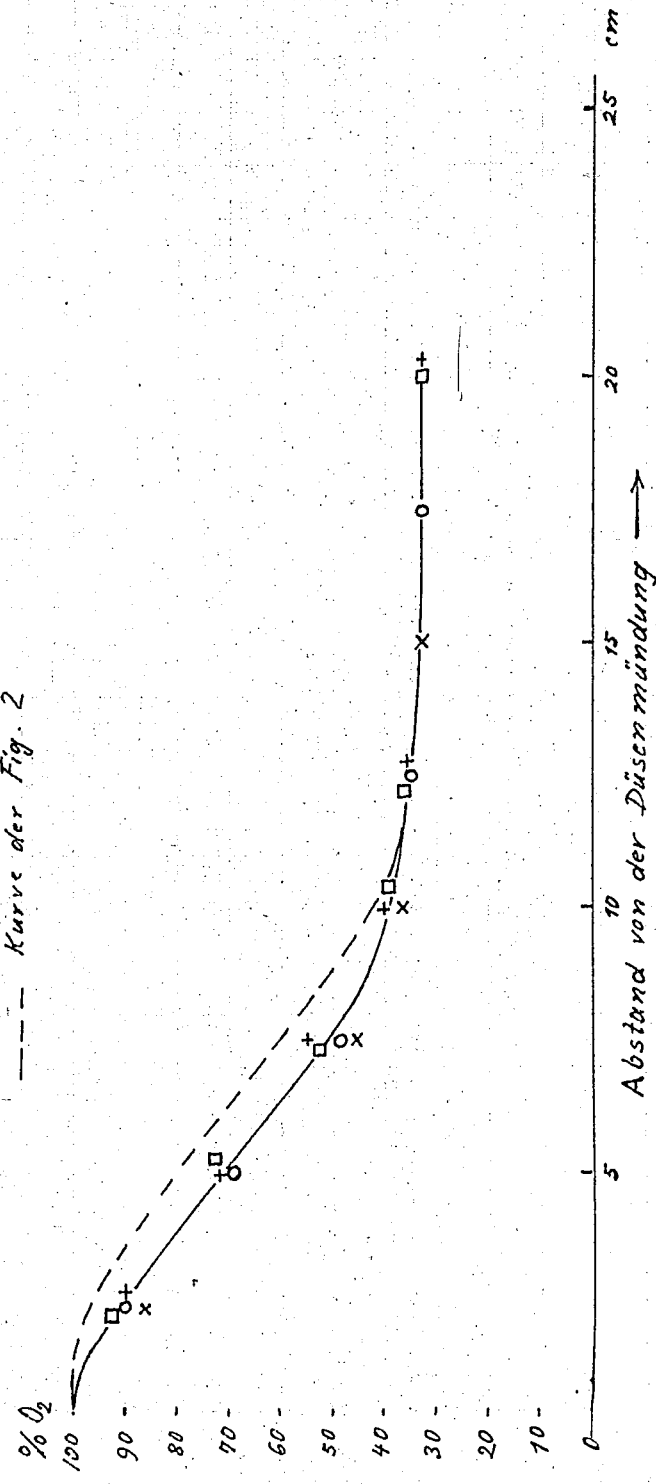
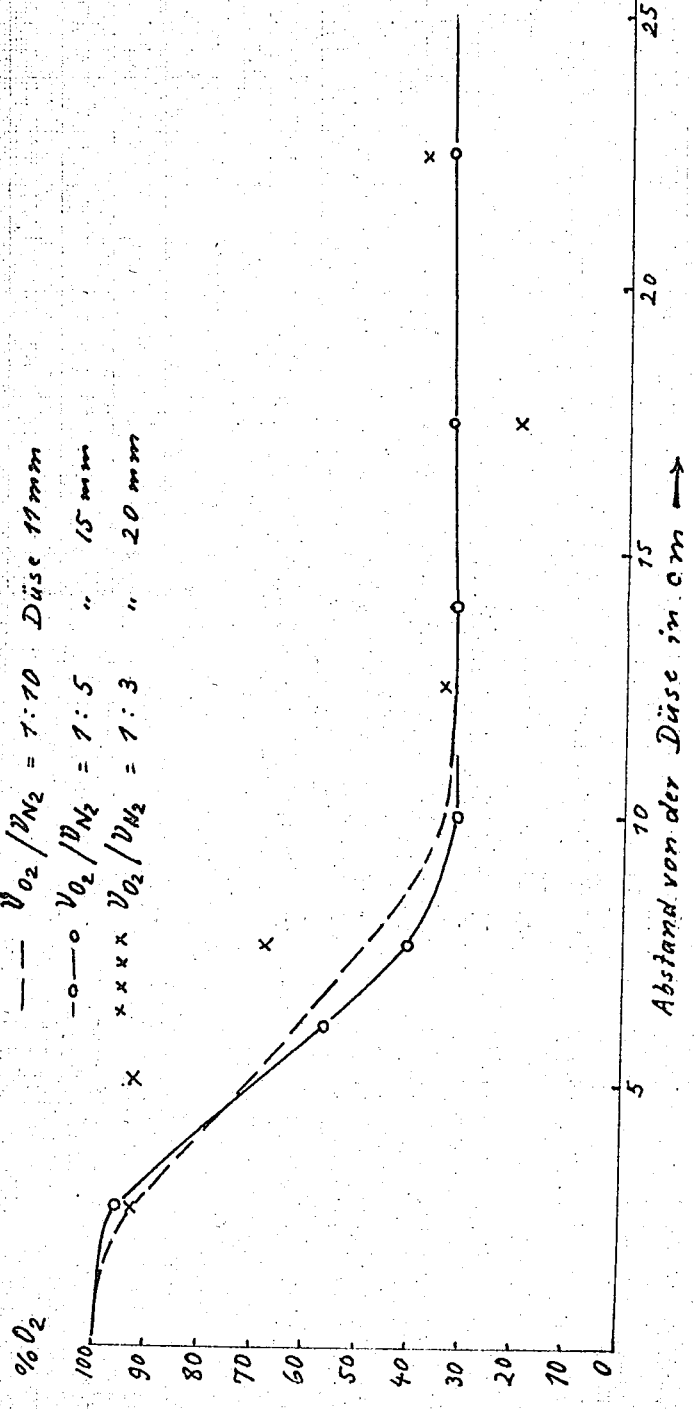


Fig. 6

Abhängigkeit der Mischung vom Geschwindigkeitsverhältnis

$6 m^3 O_2 + 12 m^3 N_2$

- $v_{O_2} / v_{N_2} = 1:10$ Düse 11 mm
- o-o- $v_{O_2} / v_{N_2} = 1:5$ " 15 mm
- x x x $v_{O_2} / v_{N_2} = 1:3$ " 20 mm



ergeben ein unklares Bild. Macht man den Mischstrahl durch Rauchzugabe sichtbar, so erkennt man, dass er infolge seiner geringen kinetischen Energie keine straffe konstante Form mehr besitzt, es handelt sich mehr um einzelne Rauchschwäden, die sich von der Düse lösen und in unregelmässiger Weise vom Gasstrom fortgetragen werden, während sie sich langsam auflösen. Dieses Bild wird noch ausgeprägter, wenn sich die Geschwindigkeiten wie 1:1 verhalten. Man wird daher in der Praxis unter das Verhältnis 5:1 nicht heruntergehen, zumal bei kleineren Geschwindigkeitsdifferenzen wahrscheinlich auch die zeitlichen Konzentrationsschwankungen grösser sein werden, ohne dass das die zeitlichen Mittelwerte werden gleich erkennen lassen.

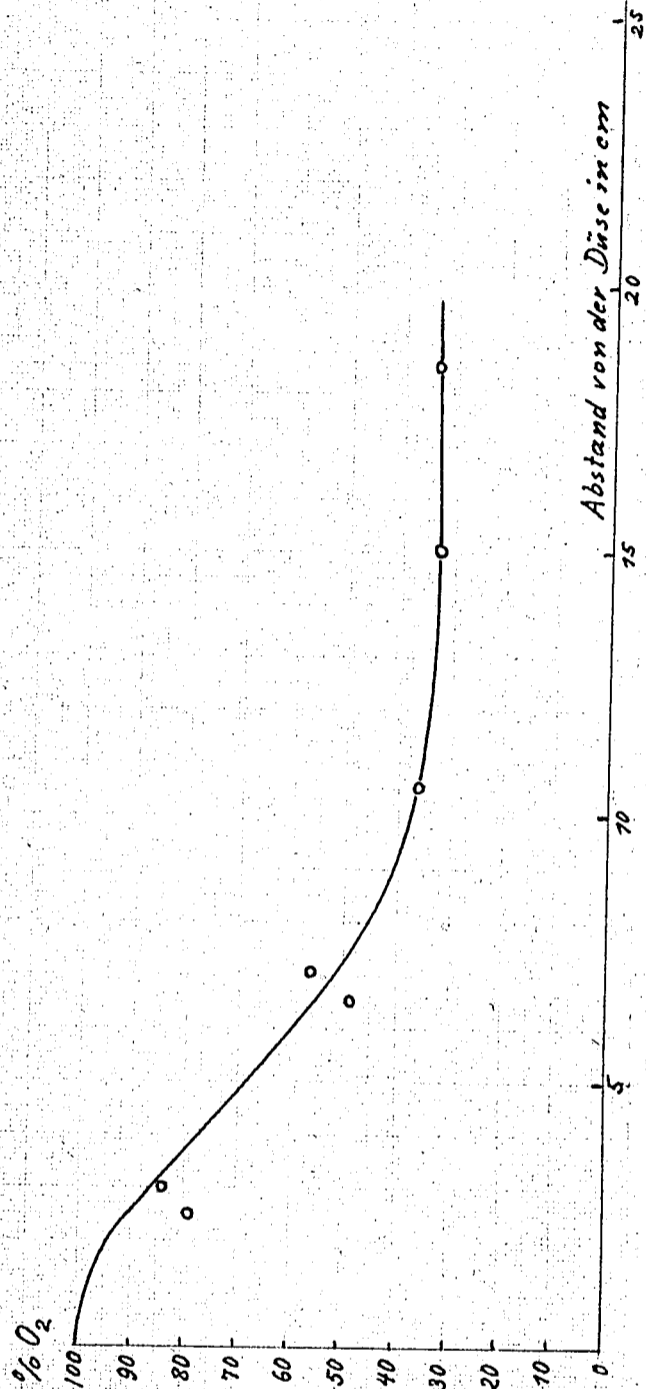
Es wurde schliesslich zur Beantwortung der dritten Frage der Durchsatz bei konstantem Geschwindigkeitsverhältnis auf stark das Vierfache erhöht (Figur 7). Es zeigt sich, daß die Strahlausbreitung von den Absolutgeschwindigkeiten ganz unabhängig ist. Das Ergebnis der Messungen läßt sich zusammenfassen: Das aus der Düse austretende Gas breitet sich, sofern es nur ausreichend schnell im Verhältnis zur Umgebung ausströmt, in einem relativ scharf begrenzten Kegel im Raume aus. Der Öffnungswinkel dieses Kegels beträgt etwa 23° und ist von den übrigen Versuchsbedingungen nahezu unabhängig. Wenn dieser Kegel die Wand des Rohres erreicht, in dem die Mischung vonstatten geht, so ist die Durchmischung praktisch beendet.

Vergleich mit Resultaten aus der Literatur.

Versuche über die Mischung verschiedener Gase in geschlossenen Räumen, wie sie oben ausgeführt wurden, liegen meines Wissens in der Literatur noch nicht vor, jedoch ein ähnliches Problem, die Ausbreitung

Fig. 7

Abhängigkeit der Mischung vom Abstand der Strömungsgeschwindigkeit.
 11 mm Düse $\circ \circ \circ$ $25 \text{ m}^3 \text{ O}_2 + 50 \text{ m}^3 \text{ N}_2 / \text{h}$, O_2 Konzentration in der Rohrmitte
 — Kurve der Fig. 5, Mittelwert der Messungen mit $6 \text{ m}^3 \text{ O}_2 / \text{h}$
 + $12 \text{ m}^3 / \text{h}$ Fremdgas.



eines schnellen Luftstrahles in einem unbegrenzten Raume mit ruhender Luft, ist sowohl experimentell als auch theoretisch behandelt worden. Die Anordnung war folgendermassen: Aus einer Düse strömte die Luft in den freien Raum und es wurde in bestimmten Abständen von der Düse der Staudruck ermittelt, aus dem sich die Windgeschwindigkeit ergibt, und daraus das gesamte Strömungsbild. Die Berechnung der Strahlausbreitung ist nur unter einer Reihe von vereinfachenden Annahmen durchführbar. Tollmien macht folgende Voraussetzungen: Der Düsendurchmesser ist unendlich klein, das heisst, alle Aussagen gelten nur in Abständen von der Düse, die gross gegen den Düsendurchmesser sind. Zweitens die umgebende Luft ist ruhend und der Strahl kann sich frei und ungehindert allseitig ausbreiten. Drittens, der mittlere Mischweg wächst proportional mit dem Abstand von der Düse und ist innerhalb eines Strahlenquerschnittes konstant. Die Resultate der Versuche und Berechnungen sind in folgender Tabelle 1 enthalten:

Tabelle 1.

	Zimm ¹⁾		Eigene Versuche		Tollmien	
					beob. 2)	ber. 3)
Düsendurchmesser	50 mm		11		137	unendlich klein
Windgeschwindigkeit am Düsenaustritt in m/sec	6	12	17	67	90	Resultat unabhängig von Menge u. Geschwindigkeit
cbm/Std.	42	84	6	25	2100	
Öffnungswinkel	21°	27°	22°40'		24°40'	
D/L	1/2.7	1/2.1	1/2.5		1/2.3	

- 1) W. Timm. Über Strömungsvorgänge im freien Luftstrahl, Forschungsarbeit aus dem Gebiet des Ingenieurwesens, Heft 234, 1921. 1923
 2) Ergebnisse der Aerodynam. Versuchsanstalt zu Göttingen II. Liefg. 73
 3) W. Tollmien, Berechnung turbulenter Ausbreitungsvorgänge, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 6, 468, 1926. Wien-Hannover IV, 1. S. 321.

1) Der mittlere Mischweg ist eine von Prandtl eingeführte Grösse zur Charakterisierung des Turbulenzzustandes und entspricht anschaulich etwa einem mittleren Durchmesser der Wirbelballen.

Um einen Öffnungswinkel angeben zu können, muss man den Strahl scharf begrenzt annehmen. Bei den eigenen Versuchen geschah das durch die Extrapolation die in Figur 3 Kurve 3 gestrichelt angedeutet ist. Die Rechnung liefert eine scharfe Begrenzungskurve. Nach den Zimm'schen Versuchen verbreitert sich der Öffnungswinkel etwas mit der Strömungsgeschwindigkeit. Obwohl Tollmien ausdrücklich bemerkt, daß seine Berechnung nur für den Fall ruhender Aussenatmosphäre gilt, sind seine Ergebnisse, wie man aus dem Vergleich mit den vorliegenden Messungen sieht, auch auf den Fall der Mischung verschiedener, verschieden schnell strömender Gase übertragbar. Nachdem seine Versuche, bei denen der Durchsatz das 80-fache der hier referierten beträgt (nämlich 2100 cbm/Std.) den gleichen Wert für den Öffnungswinkel des Strahls ergeben haben und nachdem die Rechnung diesen Öffnungswinkel als ein generelles Resultat liefert, wird man ohne besonderes Risiko die bei den Kleinversuchen gefundenen Gesetzmässigkeiten der Gasmischung auf grösseren Maßstab extrapolieren dürfen.

Beobachtungen an Flammen.

Die bisherigen Messungen bedürfen noch einer Ergänzung, da bislang ausschliesslich von den zeitlichen Mittelwerten der Konzentration an einer Stelle die Rede war. Es ist aber sehr wohl möglich, daß trotz unvollständiger Mischung und dem Vorhandensein starker Schlieren die mittlere Konzentration schon völlige Mischung anzeigt, da sich die Konzentrationsschwankungen zeitlich kompensieren. Nun wird die Flammengeschwindigkeit in KW-O₂-gemischen sehr stark durch unvollständige Mischung und Schlieren beeinflusst, sodaß man eine erhöhte Flammengeschwindigkeit

geradezu als Indikator für eine unvollständige Mischung verwenden kann.

Es wurde zu diesem Zwecke am Ende des Mischrohres das austretende Gas angezündet und der Abstand der Düsenmündung vom Brennerand variiert. Die Anordnung bestand aus Eisen, und es wurden 20 cbm Propan/h und 30 cbm Sauerstoff/h durchgeschickt. Waren die Gase völlig gemischt, so brannten sie mit einer 1 m hohen gelbweißen, sehr heißen, aber ruhigen und stabilen Flamme ab. Bei Verkürzung des zur Mischung zur Verfügung stehenden Weges wurden die Flamme zunächst unruhig und es ließen sich fortlaufend Teilexplosionen wahrnehmen, die davon herrühren, daß sauerstoffreichere Wirbelballen plötzlich in die Flamme geschleudert werden. Schließlich erfolgte Flammenrückschlag mit einem scharfen Knall. Ein Kontrollversuch ergab, dass bei völliger Mischung unter den gewählten Bedingungen bei 65 % O_2 die Flamme zurückschlägt, daraus kann man also schliessen, daß beim ersten Versuch (bei dem 60 % O_2 der völligen Mischung entsprachen) Schlieren von zumindest 65 % den Brennerand erreicht hatten. Die Analyse des zeitlichen Mittelwertes der Konzentration hatte an dieser Stelle 61 % ergeben. Man ersieht daraus, daß vollständige Mischung längere Zeit erfordert, als die im ersten Teil wiedergegebenen Analysenbilder zeigen. Jedoch ist die Abweichung nicht sehr groß. Man wird ihr durch einen Sicherheitszuschlag Rechnung tragen, und in der Praxis das 1,5-bis 2-fache der aus der Rechnung sich ergebenden Mischlänge vorsehen.

Es soll nun an einem Beispiel ausgerechnet werden, welche Zeit zum Mischen grösserer Gasmengen erforderlich ist. Es handele sich um 500 cbm O_2 und 1000 cbm KW/h bei 600° . Gibt man dem Sauerstoff eine Düsenaustrittsgeschwindigkeit von 30 m/sec bezogen auf kaltes Gas, so beträgt der Druckverlust an der Düse etwa 0,02 Atm. Der Düsendurchmesser ergibt sich zu 75 mm und der Durchmesser des Mischrohres zu 300 mm,

wenn man mit einem Geschwindigkeitsverhältnis von 1:7 arbeitet. Mit Sicherheitszuschlag betrage dann die Länge des Mischrohres 1500 mm, das ergibt einen Raum von 100 Ltr. Inhalt und eine Verweilzeit von 0,08 sec. Kürzere Verweilzeiten erzielt man ohne weiteres, wenn man einen etwas grösseren Druckverlust des Sauerstoffs an der Düse in Kauf nimmt. Für den Kohlenwasserstoff ergibt sich gar kein Druckverlust, er wird im Gegenteil noch angesaugt.

Bei der Heißmischung der Kohlenwasserstoffe ist der Flammenrückschlag keineswegs der ausschliessliche Grund für eine Entzündung an der Mischstelle, sondern sofern die Temperatur hoch genug ist, kann die Reaktion auch von sich aus an der Mischstelle einsetzen, zumal bei den höheren Kohlenwasserstoffen, bei denen die Oxydation durch feste Stoffe katalysiert wird, besteht diese Gefahr. Auch von diesem Gesichtspunkt aus bietet die Mischung mit nur einer Düse keinen Nachteil, da das Gas hier besonders wenig mit der Wand in Berührung kommt.

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

turbulent

Die Ausbreitung eines aus einer Düse/austretenden Gasstrahls in einem zweiten, in der gleichen Richtung langsamer strömenden Gase und die Mischung beider Gase miteinander wurde experimentell untersucht. Dabei zeigt sich:

Der aus der Düse austretende Strahl breitet sich mit einem konstanten Winkel von etwa 23° kegelförmig aus. Die Mischung ist nahezu vollständig, wenn der Strahlkegel die Wand des Rohres erreicht, in dem die Mischung von statten geht.

Der Öffnungswinkel des Kegels ist unabhängig vom Molekulargewicht der zu mischenden Gase, vom Absolutwert der Strömungsgeschwindigkeit und vom Verhältnis der Gasgeschwindigkeiten, sofern dasselbe grösser als 5:1 ist.

Ein Vergleich dieser Resultate mit der Literatur ergibt, daß die Berechnung der freien Ausbreitung eines Luftstrahls in ruhender Luft von Tollmien praktisch mit ausreichender Genauigkeit auf die Mischung verschiedener Gase, die mit verschiedener Geschwindigkeit in einem geschlossenen Rohr strömen, übertragen werden kann.

Beobachtungen über den Flammenrückschlag bei unvollständiger Mischung von Sauerstoff und Propan ergänzen obige Resultate.

Auf Grund dieser Tatsachen ergibt sich, daß auch bei der Mischung grösserer Gasmengen in der Regel wohl eine Aufteilung in eine grössere Zahl von Düsen unnötig ist. So berechnet sich an einem Beispiel die Verweilzeit für die Mischung von 1000 cbm Kohlenwasserstoff und 500 cbm Sauerstoff/Stde. bei 600° zu 0,08 sec., wobei der Druckverlust an der Sauerstoffdüse etwa 0,02 Atm. beträgt. Bei grösserem Druckverlust und kleineren Gasmengen sind die Zeiten entsprechend kleiner.

Die Versuche wurden im Winter 1936/1937 neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr.Klein durchgeführt.

Mit 7 Figuren.

Sed. Klein

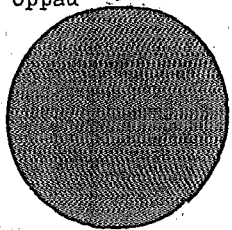
Stickstoff-Bücherei Op.

Stamm Nr. 1486

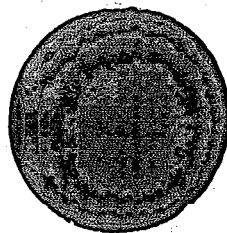
Ammoniaklaboratorium
Oppau

1357

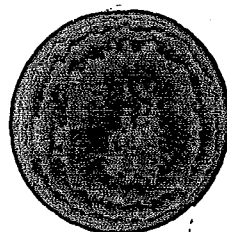
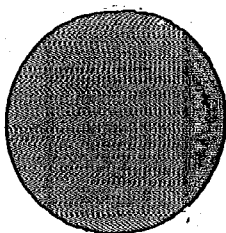
Labor.-Bericht Nr.: 1486
vom 27. Juli 1937/Hfm.



Dr. Leithe u. Dr. Harder.



Die technische Extraktion des Unverseifbaren aus
Verseifungsprodukten mit Benzin-Isobutylalkohol in Op.143.



(ohne Einrechnung des UV.) gebildet wurde, und mit Isobutylalkohol (10 % des Oxydationsproduktes) das UV.I abgeschieden. Die Trennung verlief einwandfrei, gegenüber der sonst üblichen Abscheidung des UV.I mit wässrigem Aethylalkohol zeigte sich kein Nachteil.

Zur Extraktion 16-18 wurde ein Verseifungsprodukt aus Witten verwendet, das auf Grund unserer Analyse 47 % Trockenseife, 25 % UV. und 28 % Wasser enthielt. Auf 100 Gew.-Teile Verseifungsprodukt wurden 115 Teile Wasser zur Herstellung einer 25 %igen wässrigen Lösung zugesetzt und das UV.I mit Isobutylalkohol bei etwa 40° abgetrennt. Es schied sich das UV.I ab.

Durchführung der Extraktion.

Die vom UV.I abgetrennte wässrige Lösung des Verseifungsproduktes wurde in gleicher Weise in den Extraktor 3 eingeführt. Zunächst wurde der Extraktor mit einer Mischung aus Benzin und Isobutylalkohol (E 15 12 T. Isobutylalkohol) gefüllt. Infolge der Zugabe von Isobutylalkohol wurde das Verhältnis bis E 18 auf 6 T. Benzin : 1 T. Isobutylalkohol) gefüllt.

Gegenüber früheren Extraktionen von wässrig-alkoholischen Seifenlösungen mit Benzin fällt hier die besonders feine Verteilung der Seifenlösung in dem Extraktionsmittel auf, wodurch auch eine entsprechend längere Verweilzeit und eine erheblich vergrößerte Grenzfläche gegeben ist.

Die extrahierte Seifenlösung hat bei ihrem Austritt aus dem Extraktor 3 20-80 % ihres ursprünglichen Volumens zugenommen. Beim Eindampfen in Verdampfer 4 werden zwei Schichten Destillat im Abscheider 5 erhalten; die obere besteht aus Benzin und Isobutyl-

Stickstoff-Bücherei Op.

Ammoniaklaboratorium
Oppau

Stoffe für die Arbeit

1357

Labor.-Bericht Nr.: 1486
vom 27. Juli 1937/Hfm.

Dr. Leithe u. Dr. Harder.

Die technische Extraktion des Unversifbaren aus
Verseifungsprodukten mit Benzin-Isobutylalkohol in Op. 143.

Die technische Extraktion des Unverseifbaren aus Verseifungs-
produkten mit Benzin-Isobutylalkohol in Op.143.

Bez. Original

Durch Laborversuche¹⁾ war festgestellt worden, daß die Extraktion des Unverseifbaren (UV.) aus Verseifungsprodukten der Paraffin-oxydation mit einem Gemisch von Benzin und Isobutylalkohol als Extraktionsmittel bis auf den geringen Rest von etwa 0,5 % (Aetherverfahren) erfolgen kann, während es bei dem früher üblichen Zusatz von Aethylalkohol auch nach oftmaligem Extrahieren mit Benzin nicht möglich war, Rohseifen mit weniger als 2 % UV. zu erhalten.

Im vorliegenden sind Extraktionen (E 15-18) in Op.143 mit Benzin-Isobutylalkohol im Ausmaße von insgesamt 1 t Trocken-Rohseife beschrieben; hierbei konnten die Ergebnisse der obengenannten Laborversuche erreicht werden, ohne daß sich größere technische Schwierigkeiten bei ihrer Durchführung ergeben hätten.

Ausgangsprodukte.

Für Extraktion 15 wurde ein Oxydationsprodukt aus Op.143 (Fischergatsch, V.Z. 82) wie üblich verseift, im Behälter I (s.Skizze) mit so viel Wasser versetzt, daß eine 25 %ige wässrige Seifenlösung

1) Labor.Ber.Nr.1482 vom 8.6.37 von Dr.Leithe; unter O.Z.10 021 zum Patent angemeldet.

(ohne Einrechnung des UV.) gebildet wurde, und mit Isobutylalkohol (10 % des Oxydationsproduktes) das UV.I abgeschieden. Die Trennung verlief einwandfrei, gegenüber der sonst üblichen Abscheidung des UV.I mit wässrigem Aethylalkohol zeigte sich kein Nachteil.

Zur Extraktion 16-18 wurde ein Verseifungsprodukt aus Witten verwendet, das auf Grund unserer Analyse 47 % Trockenseife, 25 % UV. und 28 % Wasser enthielt. Auf 100 Gew.-Teile Verseifungsprodukt wurden 115 Teile Wasser zur Erzielung einer 25 %igen wässrigen Lösung zugesetzt und das UV.I mit 20 Teilen Isobutylalkohol bei etwa 40° abgetrennt. Es schieden sich etwa 9 Teile UV.I ab.

Durchführung der Extraktion.

Die vom UV.I abgetrennte wässrige Lösung des Verseifungsproduktes wurde in der üblichen Weise mit Pumpe 2 oben in den Extraktor 3 eingeführt. Dieser war zunächst mit einem Gemisch aus Benzin und Isobutylalkohol (bei Vers. E 15. 12 T. Benzin + 1 T. Isobutylalkohol; infolge Zunahme des Isobutylalkohols änderte sich das Verhältnis bis E 18 auf 6 T. Benzin : 1 T. Isobutylalkohol) gefüllt.

Gegenüber früheren Extraktionen von wässrig-alkoholischen Seifenlösungen mit Benzin fällt hier die besonders feine Verteilung der Seifenlösung in Extraktionsmittel auf, wodurch auch eine entsprechend längere Verweilzeit und eine erheblich vergrößerte Grenzfläche gegeben ist.

Die extrahierte wässrige Seifenlösung hat bei ihrem Austritt aus dem Extraktor um 50-80 % ihres ursprünglichen Volumens zugenommen. Beim Eindampfen in Verdampfer 4 werden zwei Schichten Destillat im Abscheider 5 erhalten; die obere besteht aus Benzin und Isobutyl-

alkohol, und zwar im Verhältnis 3 : 1, wenn die ursprüngliche Zusammensetzung des Extraktionsmittels 12 : 1 war, dagegen 2 : 1, wenn das ursprüngliche Verhältnis 6 : 1 war. Die untere Schicht des Destillates besteht aus Wasser mit etwa 5 % Isobutylalkohol. Da der Isobutylalkohol dem System nicht entzogen werden darf, wird das Extraktionsmittel sofort wieder dem Benzinkreislauf angeschlossen, indem es über den Zwischenbehälter 6 nach dem Destillatbehälter 7 gepumpt wird. Das wässrige Destillat kann zum Ansatz einer neuen Portion Verseifungsprodukt verwendet werden.

Ist die Seifenlösung in diesem Verdampfersystem auf ca. 40-50 % Trockensubstanz eingedampft, so enthält sie nur mehr Spuren Isobutylalkohol. Bei Extraktion 16-18 wurde die Seifenlösung nach der Extraktion nicht dem Verdampfer zugeführt, sondern unmittelbar in Fässern abgezogen, da sie anderwärts zu Verdampfungsstudien dienen sollte. Die Zusammensetzung einiger Fässer zeigt Tabelle I. Um das hierbei dem System entzogene Extraktionsmittel zu ersetzen, wurde portionsweise die entsprechende Menge an Gemisch 3 : 1 in den Destillatbehälter 7 zugefügt.

Tabelle I.

Analysenbefund.

Sendung von extrahierter Seife an Henkel & Cie, G.m.b.H., Düsseldorf, vom 9.7.37. 1361

Faß Nr.	Inhalt Liter	d ₂₀	% Unverseifbares in d. Rohseife (Aetherverfab.)	Rohseife (Trockensubstanz) in 100 g Lösung	cm ³ Benzin-Isobutyl- alkohol-Gemisch in 1000 g Lösung	Vol.-Verhältnis Benzin:isobutyl- alkohol im Destillat
1	370	0,88	1,0	12,9	570	2 : 1
2	400	0,865	0,5	12,0	630	2 : 1
3	340	0,865	0,5	11,6	650	2,2 : 1
4	360	0,865	0,6	11,5	660	2 : 1
5	600	0,88	0,6	12,4	520	2,7 : 1
6	400	0,87	1,0	12,2	620	2,1 : 1
7	400	0,87	0,7	12,5	620	2,3 : 1
8	400	0,875	0,8	12,9	610	2,3 : 1
9	400	0,875	1,0	13,1	610	2,4 : 1

Beim Abdampfen des Lösungsmittels im Gemisch mit UV.II im Verdampfer 8 wird ein Benzingerisch erhalten, das entsprechend weniger Isobutylalkohol enthält als das ursprüngliche Extraktionsgemisch. Es kehrt über den Kühler 9 in den Kreislauf zurück. Der Rückstand besteht vorwiegend aus UV.II. 10 g Trockensubstanz ergaben beim Veraschen mit HNO_3 0,02 g Asche. Die entsprechende geringe Menge Seife genügt, um dem Produkt ein gallertartiges Aussehen zu geben, ist aber sicher ohne Schwierigkeit zu beseitigen.

Bei E 15 wurde die Seifenlösung in mäßigem, bei E 16 in extrem langsamem, bei E 17-18 wieder in flottem Tempo durchgegeben. Dementsprechend ist auch der Gehalt an UV. in der Trockenseife bei E 16 am niedrigsten (im Durchschnitt 0,6 %), bei den anderen Extraktionen etwas höher (1,0 %).

Auf Grund seither ausgeführter Laborversuche soll bei künftigen Extraktionen die Seifenlösung etwas stärker mit Wasser (auf 20 % Trockenseife) verdünnt werden; sie nimmt dann nur 45-50 % Extraktionsmittel auf, wodurch bei gleicher Extraktionswirkung ein rascherer Durchsatz ermöglicht wird.

Beschreibung der analytischen Verfahren.

I. Bestimmung des Unverseifbaren in extrahierten Seifenlösungen.

Um die Wirkung der Extraktion betriebsmäßig möglichst rasch zu prüfen, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Von der deutlich alkalischen Seifenlösung, die neben Trockenseife und wenig Unverseifbarem noch Wasser, Isobutylalkohol und Benzin enthält, wird so viel mit der Pipette entnommen oder eingewogen, daß etwa 5-6 g Trockensubstanz zu erwarten sind. Man setzt 75 cm³

Wasser und 25 cm³ Aethylalkohol zu und schüttelt in der früher ¹⁾ beschriebenen Weise 3-mal mit je 50 cm³ Aether aus, wäscht den Aether mit Wasser, Kalilauge und wieder Wasser aus, verdampft und trocknet $\frac{1}{2}$ - 1 Stunde bei 100°.

Das gleiche Volumen bzw. die gleiche Einwage der ursprünglichen Seifenlösung wird zuerst am Wasserbad und hierauf 1 Stunde im evakuierten Dampftrockenschrank zur Trockene gebracht und die Trockensubstanz gewogen. Sie wird zur Berechnung obiger Analyse als Einwage eingesetzt.

Die so erhaltenen UV.-Werte in der Trockenseife stimmen gut mit den wie üblich in der Rohsäure gefundenen Zahlen überein, wenn man berücksichtigt, daß die Trockenseife etwa 80 % Rohsäure entspricht.

II. Analyse von Benzin-Isobutylalkoholmischungen.

Prinzip: Schüttelt man eine Mischung von Benzin und Isobutylalkohol mit Wasser, so geht nur ein geringer Teil des Isobutylalkohols in die wässrige Schicht über; schüttelt man dagegen mit 80-90 %iger Schwefelsäure, so wird der Isobutylalkohol der Benzinmischung praktisch vollständig entzogen.

Ausführung: Man stellt sich zunächst eine abgekühlte Mischung von 4 Vol.-Teilen konz. Schwefelsäure und 1 Teil Wasser her. Dann werden 100 cm³ der zu untersuchenden Benzin-Isobutylalkoholmischung (auch Mischungen von Trichloräthylen und Isobutylalkohol bzw. Propyl- und Amylalkohol) möglichst genau in einem Meßzylinder mit Glasstopfen (250cm³ Inhalt, hohes Format, womöglich in einzelne cm³ geteilt) abgemessen, ca. 50 cm³ der Schwefelsäuremischung zuge-

¹⁾ Labor.Ber.Nr. 1481 vom 29.4.37 von Dr. Leithe.

fügt, verschlossen, sofort unter der Wasserleitung erst gelinde, dann kräftig geschüttelt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Man wartet einige Minuten die vollständige Trennung der Schichten ab und liest das Volumen der Benzinschicht ab. Die Differenz von 100 gibt die Menge des vorhandenen Isobutylalkohols an.

Das Verfahren wurde an selbst hergestellten Mischungen von 5-50 % Isobutylalkohol in Benzin und Trichloräthylen erprobt und ergab innerhalb der Ablesfehler übereinstimmende Werte.

Kennzahlen der Rohsäure und der Weckersäure aus Seifenlösung
E 16-18 (Witten).

Die extrahierte Seifenlösung wurde eingedampft, im Walzentrockner getrocknet und wie üblich gespalten.

<u>Rohsäure</u>		<u>Weckerdestillation</u>		<u>Weckersäure</u>	
S.Z.	230	Vorlauf-135°	20,5 %	S.Z.	219
V.Z.	259	Seifenfettsre.-260°	66,0 "	V.Z.	244
E.Z.	29	Rückstand	9,0 "	E.Z.	25
CO-Z.	22			CO-Z.	15
U.V.	1,2			U.V.	0,9
				J.Z.	3,3

Tabelle II.

1365

Extraktion	Gesamtmenge Rohseife im Verseifungsprodukt i.kg	Dauer der Extraktion in Stunden	Durchsatz Rohseife je Stunde in kg	Verhältnis von Benzin : Isobutylalkohol im Extraktionsmitt.	Verhältnis zw. Trockenseife - Durchsatz und Extraktionsmitt. ^{+) (Atherverfah.)}	% UV. in der Trockenseife
E 15	200	9	22	12 : 1	1 : 23	1,0
E 16	360	35	10	9 : 1	1 : 50	0,6
E 17	330	11	30	8 : 1	1 : 17	1,0
E 18	170	6	28	6 : 1	1 : 18	1,0

^{+) Die Menge des durchgesetzten Extraktionsmittels betrug konstant 500 Liter je Stunde.}

Zusammenfassung.

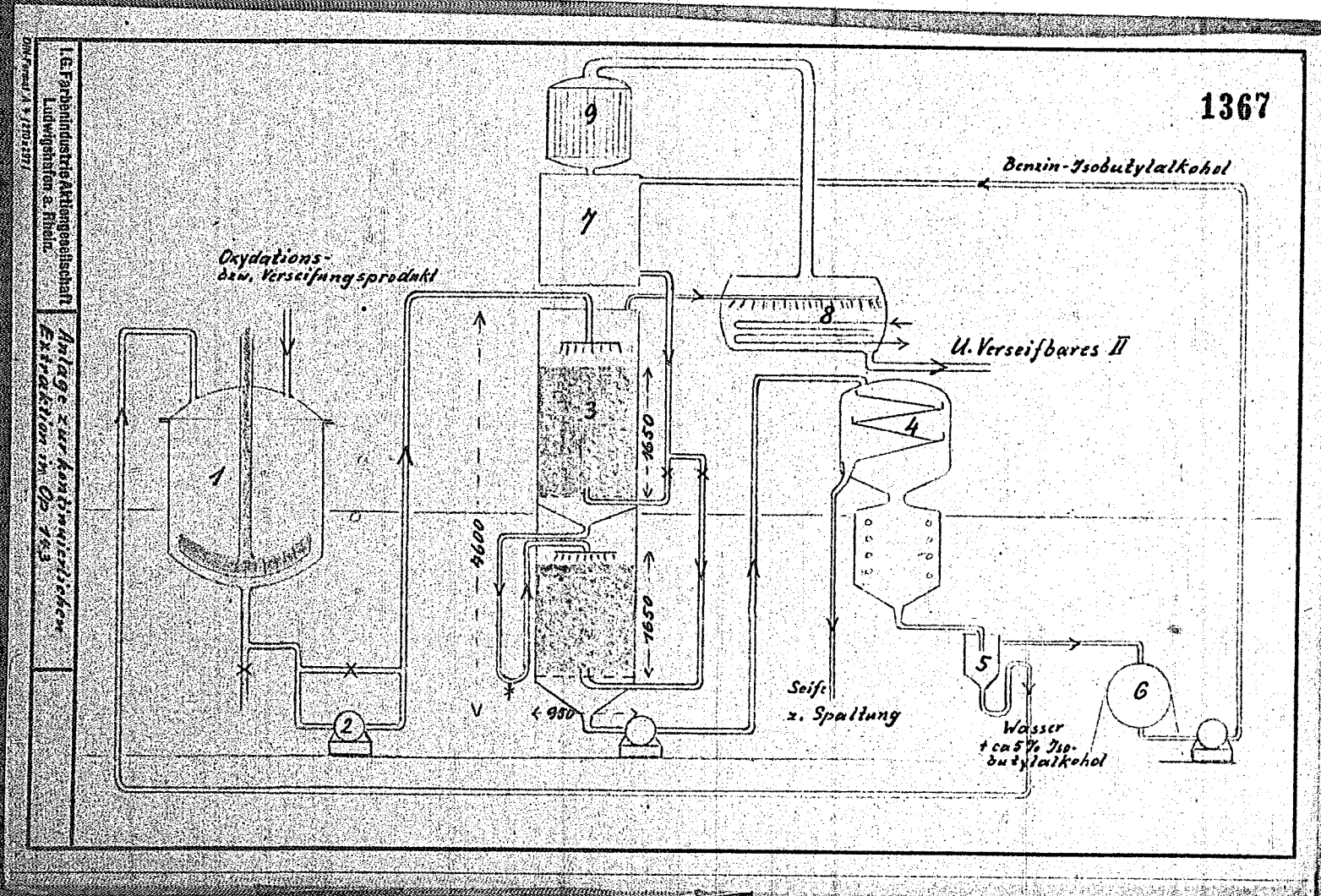
Es wurden Verseifungsprodukte entsprechend insgesamt 1 t Trockenrohseife in Op.143 mit Benzin-Isobutylalkohol im kontinuierlichen Verfahren extrahiert. Hierbei ließ sich das Unverseifbare bis auf den geringen Rest von 0,5 - 1,0 % (Aetherverfahren, entspricht etwa 0,3 - 0,6 % nach Hönig-Spitz), je nach der Geschwindigkeit des Durchsatzes, entfernen. Technische Schwierigkeiten bei Extraktion und Aufarbeitung haben sich nicht ergeben.

Ferner werden neue Analysenverfahren zur raschen Bestimmung des Unverseifbaren in extrahierten Seifenlösungen und zur Analyse von Benzin-Isobutylalkoholmischungen sowie die Kennzahlen einer Rohseife und Weckersäure aus Witten angegeben.

*Leithe.
Kardner*

gez. G. Wietzel

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in der Gruppe
Dr.Luther in den Monaten Juni und Juli 1937 ausgeführt.



I. Farbindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.
 Anlage zur kontinuierlichen
 Extraktion im Op. 103
 Pat. Nr. 2102171

Stickstoff-Bücherei Op.
Ammoniaklaboratorium
Oppau

Herrn Dr. Leithe

Labor.-Bericht Nr.: 1487
vom 27. Juli 1937/Bk.

1368

Dr. Leithe.

Diskontinuierliche Extraktion des Unverseifbaren aus
Paraffinoxydationsprodukten in einem Viertopfsystem.

27. Juli 1937.

1369

Diskontinuierliche Extraktion des Unverseifbaren aus Paraffin-
oxydationsprodukten in einem Viertopfsystem.

gen. Ordnung

Es war die Aufgabe zu lösen, in einer bestehenden Anordnung von vier Rührtöpfen eine Seifenlösung im Gegenstrom bis zu einem möglichst niederen Gehalt an Unverseifbarem (unter 2%, Ätherverf.) zu extrahieren, wobei auf 1 Vol. Seifenlösung insgesamt nur 1-2 Vol. Extraktionsmittel verwendet werden sollten. Die hierbei gewonnenen Erfahrungen sollten darüber hinaus auch zur Aufsuchung möglichst wirtschaftlicher Arbeitsbedingungen im kontinuierlichen Extraktionsverfahren in Op173 dienen. Zur Lösung dieser Aufgabe sollten insbesondere die guten Ergebnisse verwertet werden, die bei der Verwendung von höheren Alkoholen (Isobutylalkohol) als Zusatz zum Extraktionsbenzin im kleinen Ausmaße¹⁾ sowie im technischen Maßstabe²⁾ erhalten worden waren (Rohseifen mit etwa 0.5-0.8% U.V., Ätherverf., d.s. 0.3-0.5% nach Hönig-Spitz).

Die Versuchsordnung bestand aus 4 Rührbechern mit Heizschlangen. Zunächst wurde in alle 4 Rührbecher die angegebene Menge (200 bzw. 400 cm³) frisches Extraktionsmittel eingefüllt, hierauf in Becher I eine Portion (200 cm³) Seifenlösung 5 Min. bei etwa 50° ausgerührt (Dauer des Absatzens 2-5 Min.), diese in Becher II nochmals verrührt, während gleichzeitig in Becher I eine neue Portion von 200 cm³ Seifenlösung verarbeitet wurde. Die Seifenlösungen rückten nach jedem Ausrühren um einen Becher nach rechts, die Extraktionsmittel ebenso nach links vor. Partie I der Seifenlösung war demnach 4 mal mit frischem Extraktionsmittel ausgerührt worden, Partie VI dagegen entsprechend dem Gegenstromprinzip zunächst 3 mal mit schon gebrauchtem und nur einmal mit frischem

1) Labor.-Bericht Nr. 1482 vom 8.6.1937 von Dr. Leithe
2) " " " 1486 " 27.7.1937 von Dr. Leithe u. Dr. Harder.

Extraktionsmittel behandelt worden. In Versuch 17, I-III wurde bei gleichem Volumenverhältnis zwischen Seifenlösung und Extraktionsmittel (200 cm^3 : 400 cm^3) die Zahl der Rührbecher variiert; bei Versuch I wanderten die Seifenlösungen nur durch 3 Rührbecher, bei Versuch II nur durch zwei Becher, bei Versuch III wurde die Seifenlösung überhaupt nur einmal und zwar mit frischem Extraktionsmittel ausgerührt.

Als Ausgangsmaterial wurde zunächst ein Verseifungsprodukt aus Op 143 verwendet, das dort nach Abtrennung des UV I erhalten worden war und 26% Seife, 10% UV, etwas Isobutylalkohol und ca. 60% Wasser enthielt (E 14). Ferner wurde ein Verseifungsprodukt aus Witten (W) herangezogen, das 47% Trockenseife, 25% UV und 28% Wasser enthielt. Diese beiden Produkte wurden durch Zusatz von Wasser auf die in der Tabelle angegebenen Seifenkonzentrationen (ohne Einrechnung des Unverseifbaren) eingestellt und mit den dort verzeichneten Extraktionsmitteln in der angegebenen Weise ausgerührt.

Vers. No.	Probe	Konzentration d. wässr. Seifenlösung	Extraktionsmittel (Vol.-verhältnis)	Vol.-Verhältnis wässr. Seifenlösung : Extraktionsmittel	Anzahl der Bechere	IV. in der Trockenseife		Volumen d. Seifenlösung
						Partie I	Partie VI	
2	E 14	25% (in 50% wässr. Äthylalkohol)	Benzin	1:1	4	3.7	5.6	-
11	W	" "	" "	1:2	"	2.2	3.5	-
1	E 14	30%	Benzin: Isobutanol = 9:1	1:1	"	3.1	6.8	-
3	"	"	" "	1:2	"	2.1	5.6	400 cm ³
4	"	20%	" 5:1	1:2	"	0.6	2.0	300 "
5	"	25%	Trichloräthylen: Isobutanol = 9:1	1:2	"	0.5	0.8	300 "
6	"	"	" " 5:1	1:2	"	0.8	1.7	370 "
7	W	"	Benzin-Isobutanol = 9:1	1:2	"	1.4	2.4	325 "
8	"	"	" 5:1	1:2	"	1.3	3.6	500 "
9	"	"	Tri: Isobutanol = 9:1	1:2	"	1.0	1.2	315 "
10	"	"	" = 5:1	1:2	"	0.7	1.5	340 "
12	"	20%	Benzin-Isobutanol = 5:1	1:2	"	0.6	3.2	400 "
13	"	"	" " 9:1	1:2	"	0.7	1.8	290 "
18	"	"	" " "	1:1	"	2.1	4.6	-
19	"	"	Tri: Isobutanol = 5:1	1:2	"	0.4	0.8	310 "
15	"	"	" " 9:1	1:2	"	0.4	0.5	270 "
17, I	"	"	" "	1:2	3	1.3	2.0 (Partie IV)	-
17, II	"	"	" "	1:2	2	2.7	3.7 " (II)	-
17, III	"	"	" "	1:2	1	7.8	-	-
20	"	"	Benzin: n-Propylalkohol = 9:1	1:2	4	1.1	2.5	280 "
21	"	"	Benzin: Isobutanol roh = 9:1	1:2	4	0.8	1.4	290 "

Der Tabelle sind folgende Ergebnisse zu entnehmen :

1.) Wahl des Extraktionsmittels.

Benzin und Äthylalkohol führen nicht zum Ziel (Vers.2,11); gute Ergebnisse werden erst mit einem Gemisch aus Benzin und Isobutylalkohol (auch technische Rohprodukte vom Sdp.102-110) erhalten, die vollständigste Extraktion wird durch ein Gemisch aus Trichloräthylen und Isobutylalkohol ermöglicht (Vers.14 u. 15). Das an UV angereicherte Lösungsmittel, welches das System verläßt, enthält nur Spuren von Seifen. Trichloräthylen empfiehlt sich insbesondere mit Rücksicht auf seine geringe Brennbarkeit und geringe Korrosionswirkung.

2.) Konzentration der Seifenlösung (% Trockenseife in der wässrigen Seifenlösung vor der Extraktion, ohne Einrechnung des Unverseifbaren).

Am leichtesten läßt sich das UV aus 20%igen Seifenlösungen extrahieren (Vers.12 - 15), etwas weniger günstig sind 25%ige, ausgesprochen ungünstig 30%ige Seifenlösungen (Vers.1 u. 3). Konzentrierte Seifenlösungen zeigen nämlich durch Aufnahme von viel Lösungsmittel eine starke Volumenzunahme, wodurch das Verteilungsgleichgewicht des UV (s. letzte Spalte der Tabelle) ungünstig wird.

3.) Mischungsverhältnis von Isobutylalkohol zu Benzin bezw. Trichloräthylen.

Die 20-25%igen Seifenlösungen werden am vorteilhaftesten mit einem Gemisch aus 1 Teil Isobutylalkohol und 9 Teilen Benzin bezw. Trichloräthylen ausgerührt.

4.) Volumverhältnis zwischen wässriger Seifenlösung und Extraktionsmittel.

Ausrührungen mit dem gleichen Volumen Lösungsmittelgemisch führen nicht zum Ziel (Vers.1,2,18), da hierbei das Volumen der extrahierenden

Phase im Verhältnis zur Seifenlösung zu stark vermindert wird. Zweckmäßig verwendet man daher auf 1 Vol.-Teil der 20-25%igen wässrigen Seifenlösung 2 Vol.-Teile Extraktionsmittel.

5.) Anzahl der Rührbecher beim Ausrühren im Gegenstromprinzip.

Die Ergebnisse von Versuch 13 und 17, I-III zeigen die Extraktionswirkung beim Ausrühren der Seifenlösung im Gegenstrom mit insgesamt dem doppelten Volumen Extraktionsmittel, wenn ausgerührt wird :

- (13) im 4-Topfsystem 1 mal mit frischem und 3 mal mit gebrauchtem
Extraktionsmittel : 1.8% UV i.d.Trockenseife
- (17, I) im 3-Topfsystem 1 mal mit frischem und 2 mal mit gebrauchtem
Extraktionsmittel : 2.0% UV i.d.Trockenseife
- (17, II) im 2-Topfsystem 1 mal mit frischem und 1 mal mit gebrauchtem
Extraktionsmittel : 3.7% UV i.d.Trockenseife
- (17, III) im 1-Topfsystem 1 mal mit frischem Extraktionsmittel
: 7.8% UV i.d.Trockenseife.

Die Ergebnisse sind außerdem auch in Kurve I der Figur 1 graphisch dargestellt.

Aus dem schon ziemlich gleichwertigen Ergebnis im 4- u. 3-Topfsystem (die Kurve wird fast horizontal) erkennt man, daß eine weitere Unterteilung der Extraktion in 5 bis n Töpfe keine wesentliche Verbesserung der Extraktion mehr erwarten läßt, d.h. im 4-Topfsystem sind die Extraktionsbedingungen einer idealen Gegenstromapparatur ($n=\infty$) weitgehend erreicht.

6.) Extraktionswirkung bei mehrmaligem Ausrühren mit frischem Extraktionsmittel.

Partie I aus den Versuchen 13 u. 17, I-III wurde 4, 3, 2 bzw. 1 mal mit je dem doppelten Volumen frischen Extraktionsmittels ausgerührt. Die Extraktionswirkung ist in Kurve II der Figur 1 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß es bei Anwendung von Benzin-Isobutylalkohol nur mit einem beträchtlichen Überschuß an Extraktionsmittel möglich ist,

das UV unter einen Rest von 1-2% zu entfernen; beim Ausrühren im Gegenstromprinzip würde es daher nötigenfalls zweckmäßig sein, ein anderes Lösungsmittel (Trichloräthylen-Isobutylalkohol) zu verwenden.

Angaben zur technischen Durchführung der Viertopf-Extraktion.
(S. auch Schreiben an Fa. Henkel, Düsseldorf, v. 28.7.37.)

Auf Grund der oben beschriebenen Ergebnisse wird die Extraktion zweckmäßig mit einem auf eine 20%ige wässrige Seifenlösung eingestellten Verseifungsprodukt und mit einem Extraktionsmittel durchgeführt, das aus 9 Teilen Benzin und 1 Teil Isobutylalkohol besteht. Das Volumenverhältnis zwischen der an einem Ende des Viertopfsystems eintretenden Seifenlösung und dem am anderen Ende eingeführten Extraktionsmittel beträgt 1:2. Schema 1 zeigt das Mengenverhältnis und den Weg der einzelnen Stoffe.

Zur Vermeidung von Emulsionen in Rührtopf I (Eintrittsstelle der nicht extrahierten Lösung des Verseifungsproduktes, Austrittsstelle des verbrauchten Extraktionsmittels) können im Betrieb folgende Maßnahmen dienen :

- a) Zum Lösen des Verseifungsproduktes werden die Isobutylalkohol enthaltenden wässrigen Destillate verwendet, die sich beim Eindampfen der extrahierten Seifenlösung als untere Schicht unter dem Extraktionsmittel-Destillat (dieses enthält 3 Vol.-Teile Benzin und 1 Vol.-Teil Isobutylalkohol) abscheiden; auch die bei der Wasserdampfbehandlung des UV II anfallenden Destillate können zugefügt werden.
- b) Man setzt in Rührbecher I eine kleine Menge des in a) genannten Extraktionsmittel-Destillates zu, das verhältnismäßig reich an dem die Emulsionsbildung verhindernden Isobutylalkohol ist.

c) Man setzt in Rührbecher I eine kleine Menge (2-5% des Volumens der Seifenlösung vor der Extraktion) Äthylalkohol zu. Dieser findet sich bei der Aufarbeitung im wässrigen Destillat der extrahierten

Seifenlösung wieder und bleibt somit dem System erhalten. Isobutylalkohol kann auch als technische Rohfraktion (z.B. Sdp. 102-110 neben Propyl- u. Amylalkohol u. Ketonen) zugesetzt werden.

Zusammenfassung.

In einem System von 4 Rührböpfen können 20%ige wässrige Rohseifenlösungen im Gegenstrom mit dem doppelten Volumen eines Lösungsmittelgemisches aus 9 Volumteilen Benzin und 1 Volumteil Isobutylalkohol bis auf unter 2% Unverseifbares i. d. Trockenseife, mit Trichloräthylen-Isobutylalkoholgemisch bis auf etwa 0.5% Unverseifbares ausgerührt werden.

Die Ausnützung des Extraktionsmittels ist im Viertopfsystem praktisch gleich der einer gut wirkenden kontinuierlichen Apparatur im Gegenstromprinzip.

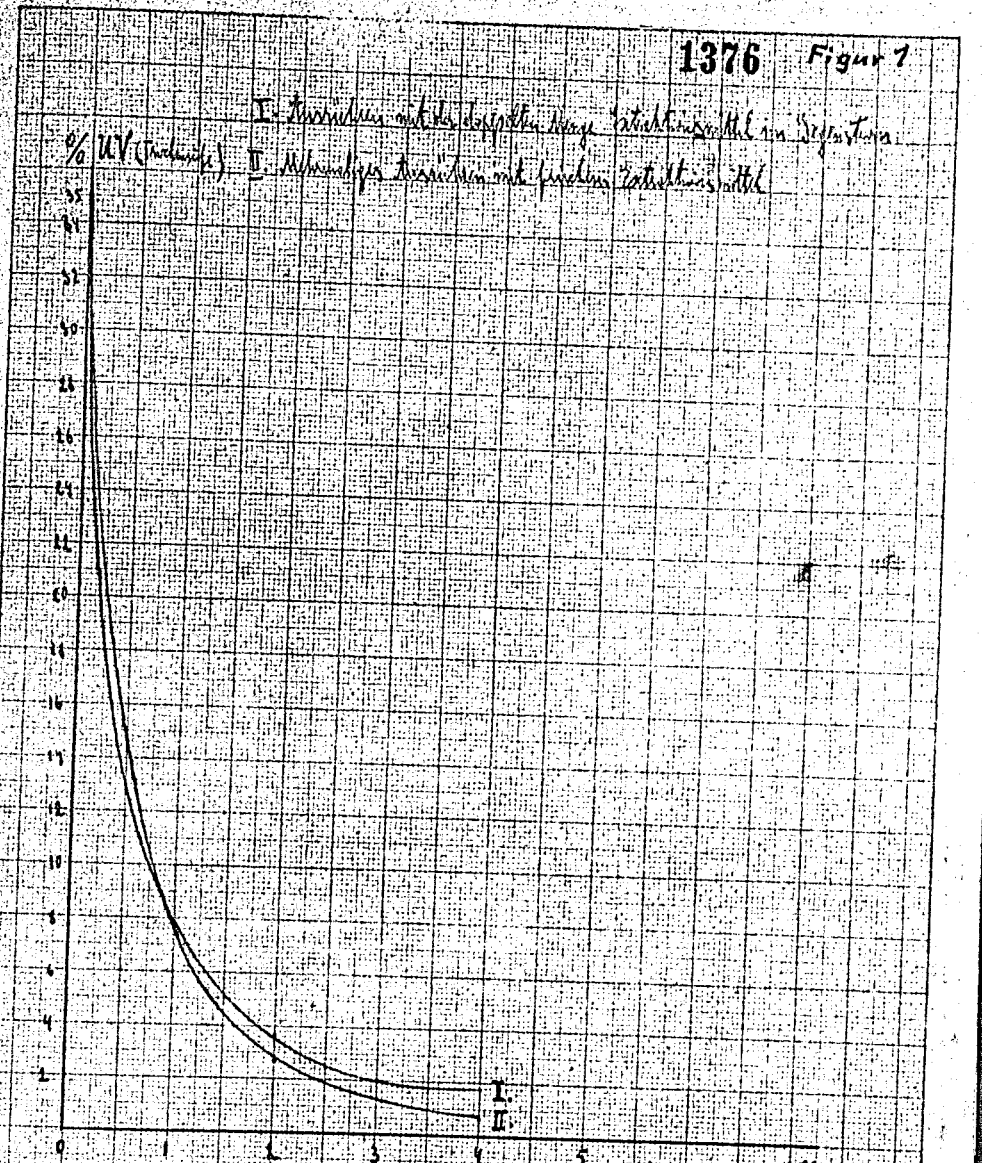
Die betriebstechnische Durchführung, das Mengenverhältnis und der Weg der einzelnen Stoffe wird an einem Schema erläutert.

Leithe.

gez. G. Wietzel

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in den Monaten Juni und Juli in der Gruppe Dr. Luther ausgeführt.

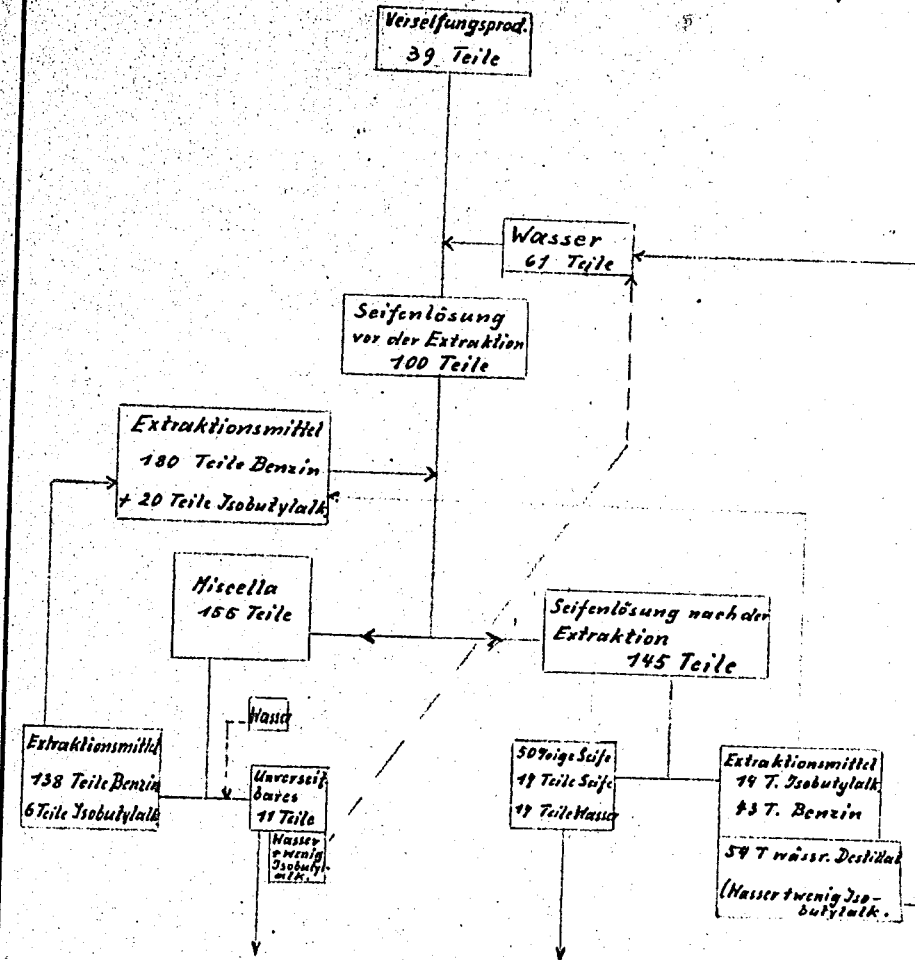
1376 Figur 7



I. Anordnen mit der doppelten Menge "Wahlkreis" im Gegenstrom
II. Mehrmalige Anordnen mit fremdem "Wahlkreis" mittel

→ Kurve I: Anzahl der Röhren im Gegenstrom
Kurve II: Anzahl der Anordnungen mit fremdem "Wahlkreis" mittel

Schema 1
(Mengenverhältnisse in Volumenteilen)



100 Volumenteile Verseifungsprodukt enthielten:
 27 Teile Wasser
 29 " Unverseifbares
 44 " Trockenseife

100g Verseifungsprodukt enthielten:
 28g Wasser
 25" Unverseifbares
 47" Trockenseife

Säckstoff-Bucherei Op.

Herrn Dr. Heintze

1373

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU.

Laboratoriumsbericht Nr.:
vom 12. Mai 1937.

Dr. Heintze

Wasch- und Schaumprüfung von Seifen aus reinen natürlichen
und aus fraktionierten Paraffin-Fettsäuren.

Wasch- und Schaumprüfung von Seifen aus reinen natürlichen
und aus fraktionierten Paraffin-Fettsäuren.

Einleitung:

Es ist bekannt, daß das bei der Paraffinoxydation neben unverseifbaren Stoffen anfallende Gemisch aliphatischer Carbonsäuren nicht nur solche mit normaler Kette (Fettsäuren im engeren Sinne) enthält, die kontinuierlich von niederer bis zu hoher Gliederzahl ansteigen, sondern auch verzweigte Ketten, Dicarbonsäuren und mit Oxy- und Ketogruppen substituierte Säuren. Enthält das Ausgangsmaterial naphtenische Kohlenwasserstoffe, sind außerdem noch Naphtensäuren vorhanden.

Um nun einen Überblick zu bekommen, inwieweit sich die Konstitution (Kettenlänge und -form, sauerstoffhaltige Substituenten) auf das Wasch- und Schaumvermögen der aus den Säuren hergestellten Natronseifen auswirkt, sollten Versuche

- 1.) mit reinen Seifen verschiedener Konstitution als Modellen,
- 2.) mit einigen guten Handelsseifen
- 3.) mit einzelnen Fraktionen von Paraffinfettsäuren

durchgeführt werden.

Das Ziel war eine Klärung der Frage, ob Seifen aus natürlichen Fettsäuren den synthetischen grundsätzlich überlegen sind.

Herstellung der Proben:

Da die Handelspräparate („reinst“) der höheren Fettsäuren im allgemeinen noch nicht homologenfrei sind, wurden die käuflichen Säuren: Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Olein-, Elaidin-, Arachin- und Erucasäure sowie Undecan- und Undecylensäure (I.G.) über die Methylester in folgender Weise gereinigt: Veresterung mit der 5-8-fachen Menge 2 %iger methanol. Salzsäure, fraktionierte Vakuum-Destillation über eine Widmerkolonne, Verseifen einer konstant siedenden Mittelfraktion, die nötigenfalls vorher noch umkristallisiert wurde, mit alkoholischer KOH, Isolieren der freien Säure.¹⁾

Ricinolsäure wurde durch Verseifen von bestem Ricinusöl, Fraktionierung der Methylester, Benzoylierung und nochmalige Fraktionierung des Esterbezoats²⁾ mit anschließender Verseifung erhalten, 12-Oxystearinsäure entsprechend durch Verseifen von gehärtetem Ricinusöl, Fraktionieren der Methylester, Umkristallisieren aus Methanol und Verseifung.

Die 4-Oxystearin- und 4-Oxybehensäure wurden als Lactone nach Shukow u. Schestakow³⁾ aus den entsprechenden ungesättigten Säuren gewonnen.

Schließlich wurde noch als Beispiel einer Ketosäure die 10-Oxo-stearinsäure nach dem Verfahren von Kaufmann⁴⁾ dargestellt durch Anlagerung von Jod-Rhodan an Ölsäure in Benzol, Verseifung mit alkoholischer KOH, Verestern, Fraktionieren und nochmalige Verseifung.

1) Ölsäure gab auch dann noch nicht die theoretischen Kennzahlen; auf eine weitere Reinigung wurde aber verzichtet, da aus der Literatur die außergewöhnliche Schwierigkeit, wirklich reine Ölsäure herzustellen, bekannt ist (vgl. S.H. Bertram C.1927 II 1241).

2) Straus, Heinze u. Salzmann, Ber.66, 636

3) C.1908 II, 1414

4) Ber.69, 2672

Die verwendeten Fraktionen von Paraffinfettsäuren wurden zum Teil ebenfalls über die Methylester, zum Teil durch direkte Vakuumdestillation der Rohsäuren (ohne Kolonne) erhalten. Nähere Angaben folgen im Abschnitt: Ergebnisse.

Die Säuren wurden durch Einrühren in die berechnete Menge heißer 20 %iger NaOH verseift, 1/2 Stunde weiter erhitzt und die Seifenlösungen auf 5 oder 2 1/2 % Fettsäure eingestellt. Vor Beginn einer Versuchsreihe wurden die Proben auf dem Dampfbad erwärmt, da die meisten bei gewöhnlicher Temperatur erstarren.

Prüfmethoden:

A. Waschverfahren.

I. Wollschmutzwäsche.

a) auf der I.G.Maschine.

Dieses Verfahren ist der entfettenden Wäsche von Wollstückware, wie sie zur Prüfung von Sulfonaten und Igeponen dient, nachgebildet. Je 3 Streifen eines Wollstoffes (Damentuch), der mit künstlichem Straßenschmutz (Höchst) imprägniert ist, werden auf der I.G.-Waschmaschine mit verschiedenen Konzentrationen der Seifen in 8° hartem Wasser mit Zusatz von 1 g Soda pro Liter im Flottenverhältnis 1:20 bei 45° 5 Minuten lang gewaschen, zweimal warm und einmal kalt nachgespült und im Luftstrom bei 50° getrocknet.

b) im Rührbecher.

Diese Methode entspricht der sogenannten Weißwäsche (s.unter II), indem Lappen des oben erwähnten Wollstoffes im Rührbecher, also ohne Walzendruck, 1/2 Stunde lang mit und ^{Soda-}ohne Zusatz, sonst aber bei den gleichen Bedingungen wie unter a), gewaschen und weiterbehandelt werden.

II. Baumwollschmutzwäsche (Weißwäsche).

a) Je 3 Lappen (= 5 g) eines mit künstlichem Straßenschmutz imprägnierten Baumwollstoffs (Höchst) werden in kleinen Kochbechern bei gleichmäßiger Heizung und Rührung mit verschiedenen konzentrierten Lösungen der Seifen in 8° hartem Wasser mit und ohne Zugabe von 1 g Soda pro Liter im Flottenverhältnis 1:20 $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, einmal heiß mit destilliertem Wasser und zweimal kalt mit hartem Wasser gespült.

b) In Parallele zu den Versuchen mit Wollstoff (Methode Ib) wurde gelegentlich auch die Baumwollwäsche noch bei 45° durchgeführt (mit und ohne Sodazusatz).

III. Auswertung.

Zur objektiven Bestimmung des Wascheffekts dient ein lichtelektrisches Photometer. Die Umrechnung auf % Waschwirkung erfolgt in der Weise, daß die Helligkeit des weißen, nicht angeschmutzten Stoffes = 100 und die des angeschmutzten ungewaschenen Stoffes = 0 gesetzt wird. Die Mittelwerte aus den für die 3 einzelnen Stoffproben erhaltenen Prozentzahlen werden als Ordinaten, die jeweilig angewandten Konzentrationen (auf Fettsäure berechnet) als Abszissen aufgetragen; ein Beispiel hierfür gibt Tafel 1.

Um nun einerseits eine Wiedergabe sämtlicher Waschkurven zu vermeiden und damit den Überblick zu erleichtern, und um andererseits den grundsätzlichen Mängeln der Prüfmethodik Rechnung zu tragen¹⁾, wurden sämtliche Versuchsergebnisse in Form von Verhältniszahlen gegenüber bestimmten, gleichzeitig mitgeprüften Vergleichsprodukten ausgedrückt, so daß nicht nur die Meßfehler nach Möglichkeit herabgesetzt, sondern auch die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse untereinander vergleichbar werden.

1) Vergl. Seite 7.

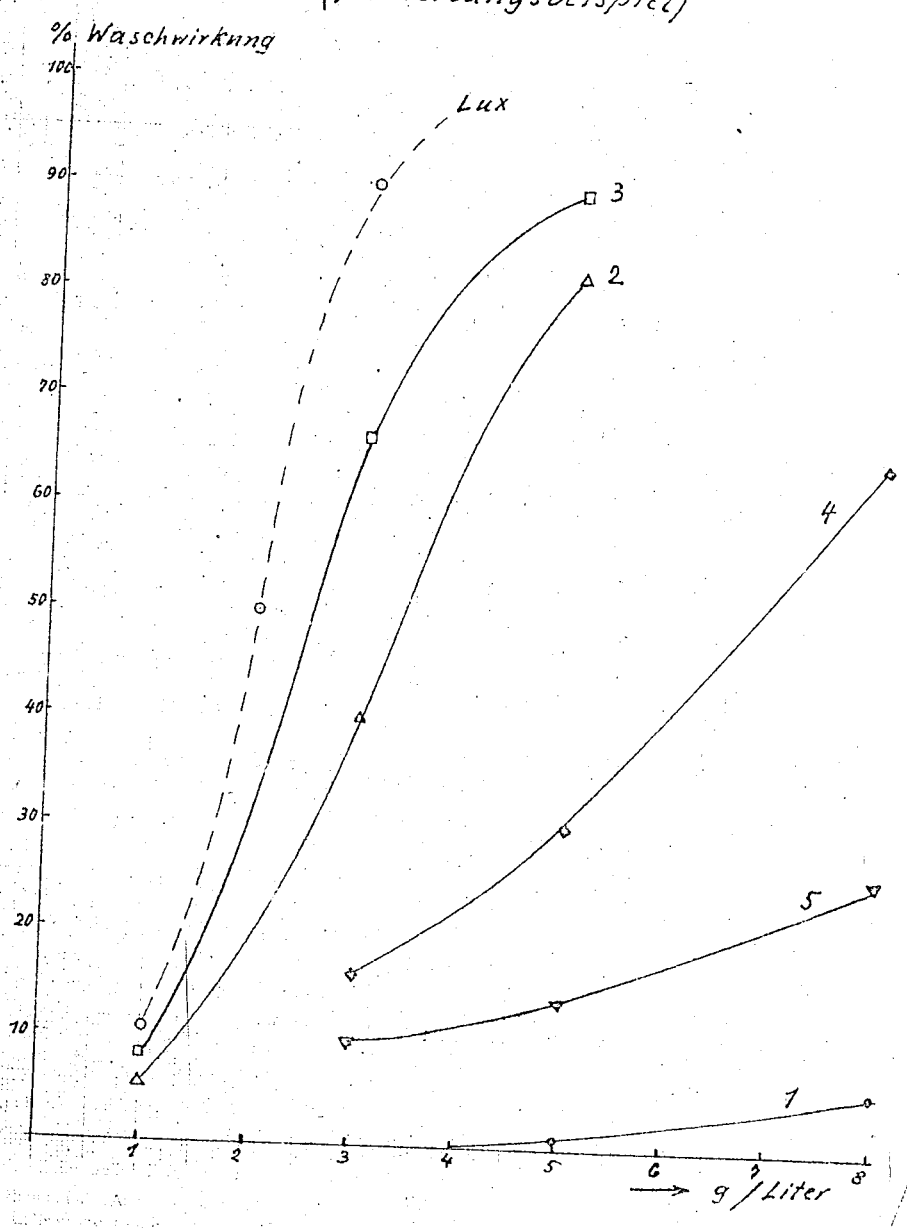
Waschvermögen von Seifen aus fraktionierten Rohsäuren von Crude Scale Wax nach Verf. Ia

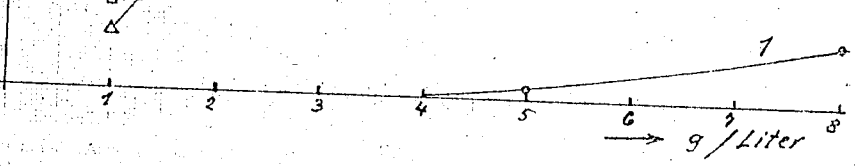
1383

Wolle 45° J.G. Maschine

Tafel 1

(Auswertungsbeispiel)





Zu diesem Zweck wird auf Grund der Waschkurve, als annäherndes Maß ihrer Steilheit, der Quotient

$$Q = \frac{\text{erreichte Waschwirkung in \%}}{\text{angewandte Konzentration in g/Ltr.}}$$

gebildet, wobei als praktisch ausreichender Reinigungsgrad die 80 %-Linie dient. Wird diese nicht erreicht, so wird bei der höchsten Konzentration (8 g/Ltr.) ausgewertet. Als Vergleichsprodukte wurden -der Praxis entsprechend- bei der Wollwäsche Lux-Seifenflocken, bei der Kochwäsche Nurpleuseife gewählt und für sie der Quotient $Q = 100$ gesetzt. So ergibt sich für jede Untersuchungsprobe als Kennzeichnung ihrer Qualität eine Verhältniszahl P (in %), die dem früher benutzten reziproken Waschwert entspricht¹⁾.

Zur näheren Erläuterung dieses neuen Auswertungsverfahrens soll die Rechnung für die auf Tafel 1 dargestellten Waschkurven wiedergegeben werden:

Bezeichnung der Probe	Quotient Q	Prozentverzeichnis P gegen Lux
Lux-Seifenflocken	$\frac{80}{2,7} = 30$	(100)
Fraktion 1	$\frac{8}{8} \sim 1$	3
" 2	$\frac{80}{4,9} \sim 16$	53
" 3	$\frac{80}{3,8} = 21$	70
" 4	$\frac{64}{8} = 8$	27
" 5	$\frac{25}{8} \sim 3$	10

Die Verhältniszahlen P bilden nun die Ordinaten für die graphische Darstellung (Tafel 6).

1) Vergl. Labor.-Ber. Nr. 1386: Schaummessungen an Alkoholsulfonaten.

B. Schaumprüfung.

(Vergl. Labor.-Ber. Nr. 1386 und 1459.)

In gleichgroßen Schüttelzylindern werden je 100 ccm der Seifenlösungen von verschiedenen Konzentrationen in destilliertem oder 8° hartem Wasser, dessen Härte durch $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$ (Molverhältnis 2 : 1) oder durch CaCl_2 oder MgCl_2 allein gebildet wird, bei 55° C unter Zugabe von Lappchen eines angeschmutzten Baumwollstoffs 10-mal auf einer Maschine kräftig geschüttelt und nach 1 Minute die Schaumvolumina abgelesen. (Gelegentlich wurde auch die Schaumbeständigkeit nach 3 Minuten kontrolliert.) Die Summen S der bei 2 g/Ltr. und 4 g/Ltr. erreichten ccm Schaum werden wieder mit den entsprechenden Werten für Nurpleuseife, die = 100 gesetzt werden, verglichen und diese Prozentzahlen dann als Ordinaten in den graphischen Darstellungen benützt.

Berechnungsbeispiel (vgl. Tafel 5a und d)

Bezeichnung der Seifenprobe	Schaumvol. S	Prozentverh.	Schaumvol. S	Prozentverh.
	in ccm in destill. Wasser	P	in ccm in 8° hartem Wasser (Mg)	P
Nurpur-	420	(100)	350	(100)
Laurin-	380	90	230	65
Myristin-	520	125	450	130
Palmitin-	430	100	260	75
Stearin-	200	50	130	35

Ergebnisse:

Es liegt in der Natur derartiger mehr oder minder willkürlicher Prüfmethode, daß die Einzelergebnisse

- 1.) nicht streng reproduzierbar und
- 2.) je nach den Versuchs- und Auswertungsbedingungen von verschiedener Größenordnung sein können, also zunächst nur beschränkten Wert besitzen.

Um zu allgemeinen Folgerungen zu gelangen, wurde daher der oben (S.4/5) beschriebene Umweg über die Verhältniszahlen eingeschlagen.

Recht günstig in der Abstufung und Reproduzierbarkeit der Waschwerte ist Methode Ia (Wollschmutzwäsche auf der I.G.-Maschine), praktisch wichtiger ist aber die Baumwollwäsche (Methode IIa), die leider mehr Fehlerquellen enthält, von denen einige erst im Laufe der Versuche ausgeschaltet werden konnten.

Die für die Bestimmung des Schaumvermögens verwendete Schüttelmethode ist selbstverständlich auch nur eine von vielen Möglichkeiten, und da gerade bei Schäumen große qualitative Unterschiede auftreten, ist es durchaus begreiflich, daß andere Prüfverfahren auch zu anderen Ergebnissen führen, je nach Art der Schaumerzeugung, der Meßgröße (Schaumvolumen, Wassergehalt, Schaumbeständigkeit, Anschäumvermögen usw.) und der Auswertung (Konzentrationsgebiet). Es hat daher keinen Sinn, nach verschiedenen Methoden gewonnene Ergebnisse miteinander zu vergleichen.

Waschvermögen reiner Seifen
im Verhältnis zu Lux - Seifenflocken

1387

Verfahren Ia
(Wolle, 45°, J.B.-Machine)

3a

Verfahren Ib
Wolle, 45°, Rührbecher

3b

