

Netz-, Wasch- und Dispergiermittel auf Basis von Fischer-
Produkten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
1) Bisherige Möglichkeiten der Herstellung kapillaraktiver Stoffe	2
2) Kolloidchemische Vorgänge beim Waschen	6
B. Experimenteller Teil	11
1) Verwendete Produkte	11
2) Herstellung der Sulfonate	12
3) Untersuchungsmethoden	14
a) Bestimmung von Wasser und organischem Lösungsmittel	14
b) Alkalität	15
c) Molekulargewicht	15
d) Schwefelbestimmung	15
e) Schaumzahl und Schaumbeständigkeit	16
f) Kalk-, Bittersalz- u. Säurebeständigkeit	16
g) Netzgeschwindigkeit	17
h) Oberflächenspannung	17
i) Waschversuche	18
4) Abhängigkeit der Eigenschaften der erhaltenen Produkte von den Sulfonationsbedingungen	19
a) Farbe, Aggregatzustand, Löslichkeit	19
b) Molekulargewicht	20
c) NaSO_3 -Gehalt	22
d) Wasser-organ. Lösungsmittel	22
e) Alkalität	22
f) Schaumzahlen und Schaumbeständigkeit	23
g) Kalk-, Bittersalz- u. Säurebeständigkeit	23
h) Netzgeschwindigkeit	24
i) Oberflächenspannung	25
j) Waschversuche	25

	Seite
5) Besprechung der Versuchsergebnisse	29
6) Verwendungsmöglichkeiten der erhaltenen Produkte	32
a) Netzmittel	32
b) Waschmittel	33
c) Dispergiemittel	34
7) Vergleich der Sulfonate aus synthetischem Spindelöl mit Konkurrenzfabrikaten	37
C. Schluss	40
1) Zusammenfassung	40
2) Weitere Aufgaben	40

Netz-, Wasch- und Dispergiemittel auf Basis von Fischer-
Produkten.

I. Mitteilung

Maschmittel und kapillaraktive Stoffe aus synthetischen Rheinpreussen-Ölen.

A. Einleitung.

Aus vielen Patenten und anderen Veröffentlichungen, insbesondere etwa der letzten 20 Jahre ist es bekannt, dass man mit Erfolg bestrebt ist, die Seife, die bis dahin das fast allein bekannte Textilhilfsmittel war, durch andere Stoffe zu ersetzen. Dies geschah aus dem Bestreben heraus, Produkte zu finden, die nicht mit den Nachteilen der fettsauren Alkalien behaftet waren. Es wurden daher in dem in Rede stehenden Zeitabschnitt die verschiedenartigsten synthetischen Stoffe entwickelt, die^(die) mehr oder weniger ~~die~~ unvorteilhaften Eigenschaften der Seife nicht aufwies. Einen hervorragenden Platz unter diesen neuartigen Produkten nehmen die Ölsulfonate, im weitesten Sinne des Wortes aufgefasst, ein. Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, festzustellen, ob und wie weit Erzeugnisse, die bei der Schmierölsynthese ~~als Nebenprodukte an-~~fallen, ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Netz-, Wasch- und Dispergiemitteln darstellen. Bevor nun auf die eigenen Arbeiten eingegangen wird, ist es zweckmässig, zunächst einen kurzen Überblick über die bisher als Textilhilfsmittel empfohlenen Produkte zu geben, sowie die kolloidchemischen Vorgänge beim Waschen kurz zu streifen.

1) Bisherige Möglichkeiten der Herstellung kationaktiver Produkte

Unter Seifen bzw. seifenähnlichen Produkten im weitesten Sinne sind im nachstehenden Zusammenhang solche Stoffe zu verstehen, die einen kationfähigen (geradlinigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten) Kohlenwasserstoff-(Alkyl- oder aber auch Aryl-)Rest mit 1-30 C-Atomen enthalten. Der Kohlenwasserstoffrest kann auch Heteroatome (O, N, S, P) enthalten und weist vielfach, aber nicht immer, eine endständige (externe) löslichmachende Gruppe ionogener oder nichtionogener Natur auf. Die ionogenen Gruppen können sein: $-COONa$, $-SO_3Na$, $-OSO_3Na$, $-SO_3H$ usw. Die nichtionogenen Gruppen bedingen durch ihre Wirkung das Auftreten wasseraffiner Stellen im Molekül. Unter Seifen im engeren Sinne sind Salze von höhermolekularen Fettsäuren zu verstehen.

Grundsätzlich lassen sich die seifenähnlichen Stoffe folgendermaßen einteilen:

a) ionogenaktive Kolloidelektrolyte:

- 1) anionaktive Stoffe
- 2) kationaktive Stoffe

b) ionogeninaktive Kolloidelektrolyte.

Als anionaktive Kolloidelektrolyte sind zunächst einmal die gewöhnlichen Seifen anzusehen, weiter Salze von Fettschwefelsäureestern (Ölsulfonate und Fettalkoholsulfonate) sowie Salze höhermolekularer echter Sulfonsäuren (Alkyl-, Aryl- und Aralkylsulfonate).

Kationaktive Kolloidelektrolyte sind in erster Linie Amin- und Ammoniumverbindungen, weiter auch Sulfonium- und Phosphoniumverbindungen.

Die kationinaktiven Stoffe bestehen ebenfalls aus einem größeren Kohlenwasserstoffrest. Dieser Rest wird aber nicht durch starke Elektrolyte, sondern durch gehäufte Anordnung von Hydroxylgruppen bzw. Sauerstoffbrücken im Molekül löslich gemacht. Sie werden durch Anlagerung von Äthylenoxyd an höhermolekulare Fettalkohole erhalten.

Unter den anionaktiven Seifen und seifenähnlichen Stoffen bzw. Textilflüssmitteln spielen besonders die sulfonierten Öle eine hervorragende Rolle. Es ist zu betonen, dass hierbei der Begriff "Öl" nun durchaus nicht etwa auf die fetten Öle und Fettäuren beschränkt, denn zur Sulfonierung sind alle hochmolekularen aliphatischen Verbindungen geeignet, die die langgestreckte Kette und das Kohlenwasserstoff-Wasserstoff-Gerüst des natürlich vorkommenden Fettes oder Mineralalkohols betreffen. Dies sind auch Verbindungen mit Arylresten substituierte aliphatische Verbindungen. Die C-Zahl der Ausgangsprodukte schwankt im allgemeinen zwischen 10 und 25. Hierbei spielen andere strukturelle Gruppen (Carboxyl, Hydroxyl, Doppelverbindungen usw.) keine entscheidende Rolle für die Eignung eines Ausgangsmaterials zur Sulfonierung. Es sind alle Verbindungen als Sulfonierungsmittel geeignet, die die Sulfo-Gruppe SO_3H - in den Rohstoff einführen können: Schwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid, Chlorsulfonsäure, Alkylschwefelsäuren, Carbylsulfat usw. Bis vor wenigen Jahren hatten eigentlich nur

die Schwefelsäureester der Fette oder Fettsäuren in der Industrie Bedeutung (z.B. besonders die Türkischrotölle).

Von grundsätzlicher Bedeutung ist es nun, welcher Art die Bindung der Sulfogruppe ist. Die Schwefelsäure kann veresternd wirken, wenn Doppelbindungen, Hydroxylgruppen oder beide Gruppen vorhanden sind. Diese Gruppen nun können endständig sein oder weiter nach der Mitte des Moleküls zu liegen. Da hier auch der Angriff der Schwefelsäure erfolgt, so kann man Produkte mit mittel- oder endständiger SO_3H -Gruppe : interner oder externer Sulfogruppe unterscheiden. Bemerkenswert ist hierbei, dass Ester mit externer SO_3H -Gruppe sehr viel seifenähnlicher sind, als solche mit einer internen Gruppe. Ausser diesen Schwefelsäureestern gibt es aber auch Verbindungen, die echte Sulfosäuren darstellen, welche Stellung nun die Mineralölsulfonate einnehmen, lässt sich nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht genau sagen. Wahrscheinlich liegen echte Sulfosäuren neben Estern vor. Jedenfalls sind alkylsubstituierte aromatische Sulfonsäuren die zuerst bekannten echten Sulfonsäuren, die als Textilhilfsmittel Verwendung fanden. Besonders die Glieder mit einem Alkylrest von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen zeigen ein den Seifen weitgehend entsprechendes kolloidchemisches Verhalten. Sowohl bei den Estern als auch bei den Sulfonsäuren sind die Substanzen mit externer Sulfogruppe denen mit interner Gruppe insofern überlegen, als diese nicht nur ein seifenähnliches Verhalten zeigen, sondern auch sehr viel beständiger gegen die Härtebildner des Wassers sind. Hervorzuheben bleibt noch, dass eine echte Sulfosäure sehr viel schwieriger hydrolysiert wird als beispielsweise Fettalkoholsulfonate.

Es wurde schon darauf hingewiesen, dass die Mineralöle als Rohstoff zur Sulfonatherstellung erst in jüngerer Zeit herangezogen wurden. Die einzelnen Komponenten weisen verschiedene Angriffsfähigkeit gegen Sulfonierungsmittel auf. Am schwierigsten angreifbar sind die Paraffine, und innerhalb ihrer homologen Reihe sind die höheren sowie die verzweigten Glieder leichter angreifbar als die niederen. Im allgemeinen wird es sich hierbei bei den Sulfonierungsprodukten um solche mit interner SO_3H -Gruppe handeln. Die Olefine bilden esterartig konstituierte Alkylschwefelsäuren mit internen Sulfogruppen, wie ein Vergleich mit den in ihren Eigenschaften ähnlichen Turpischrotölen zeigt. Sie zeigen im übrigen wenig seifenähnlichen Charakter. Allerdings lassen sich durch kräftige Sulfonierungsmittel zusätzlich noch echte Sulfogruppen einführen. Endlich sind auch noch die aromatischen und hydroaromatischen Bestandteile leicht sulfonierbar.

Die Herstellung der Sulfonate aus Mineralölen entstand aus dem Bedürfnis heraus, die Raffinationsabfälle einer nutzbringenden Anwendung zuzuführen; Selbstzweck war die Sulfonierung im allgemeinen nicht. Kennzeichnend für alle diese Verwertungsverfahren ist die nachträgliche Weiterverarbeitung des erhaltenen Säureesters oder aber die Abtrennung der Sulfonsäuren vom Öl, wenn man nicht von vornherein mit derartig intensiv wirkenden Sulfonierungsmitteln arbeiten will, dass man einen vollkommen wasserlöslichen Säureschlamm erhält. Diese Arbeitsmethode bedingt aber einen grossen Raffinationsverlust, abgesehen davon, dass die erhaltenen Abfallstoffe als hochsulfonierte Produkte keine ausgesprochen seifenähnlichen Eigenschaften zeigen. Die

Behandlung der alkalischen Raffinationsabfälle der noch nicht mit Säuren behandelten Ole kann man mit Chlorsulfonsäure zu technisch brauchbaren Sulfonaten durchführen. Auf alle Fälle ist es schwierig, aus Mineralölen reine, hochwertige Sulfonate zu erhalten.

Darüber hinaus ist in jüngster Zeit die Sulfonierung von Mineralölen unter Zusatz von anderen Komponenten zwecks Gewinnung kondensierter Mineralölsulfonsäuren als Selbstzweck durchgeführt worden. Hierher gehört u. a. die Sulfonierung von Braunkohlenteerölen in Gegenwart von wenigstens 50 % aromatischen oder hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls Methanol. In diesem Zusammenhang sind auch die Sulfonate alkylsubstituierter (z. B. Propyl-Butyl-) Naphthaline zu erwähnen, die unter dem Namen Nekale bekannt geworden sind.

2) Kolloidchemische Vorgänge beim Waschen.

Bei der Lösung seifenartiger Kolloidalektrolyte in Wasser kann man deutlich vier Phasen verschieden ionogener Zustände unterscheiden.

Im ersten Stadium, das den Bereich der verdünntesten Lösungen umfasst, liegen vollkommen in Fettkettenionan und Gegenionen dissoziierte Moleküle vor, analog starken, vollständig dissoziierten 1,1-Elektrolyten. Die gegenseitigen Entfernungen der beiden Ionengattungen sind so gross, dass sowohl die interionischen als auch die van der Waal'schen Restvalenzkräfte nicht in Wirksamkeit treten können.

In dem zweiten Stadium ist der gegenseitige Abstand infolge der Konzentrationserhöhung so gross geworden, dass die Fettkettenionen sich zu stören beginnen. Dies ist der Zustand der beginnenden Aggregation der Kolloidelektrolyte. Über den Feinbau dieser ionischen Vormizellen, die elektrische Ladungen oder auch keine elektrischen Ladungen tragen können, und die man in letzterem Falle auch als Neutralkolloide bezeichnet, kann man höchstens nichts Weiteres aussagen. Die innere Ordnung dieser Aggregate ist verhältnismässig gering, und es ist durch Verdünnung leicht Disaggregation zu bewirken. In der Praxis werden Seifen und seifenähnliche Stoffe in diesem Konzentrationsbereich bevorzugt angewandt, weshalb ihm auch besondere Bedeutung zukommt.

Das dritte Stadium ist dadurch gekennzeichnet, dass sich dichter gepackte, aufgeladene Aggregate ausbilden. Diese bezeichnet man als ionische Mizellen. Ihr Aufbau ist von grösserer und stabilerer Ordnung als die der Vormizellen.

In vierten Stadium liegen neben ionischen Mizellen elektrisch aufgeladene Neutraltelchen vor, d.h. nichtdissoziierte Seifenmolekeln oder aber auch elektrisch aufgeladene Teilchen, die dadurch zustande kommen, dass die Moleküle oberflächlich dissoziieren bzw. dass Fettkettenionen vom undissoziierten Molekül oberflächlich adsorbiert werden. Die Teilchen zeigen in diesem Konzentrationsbereich bereits die Kristallstruktur der Seifen. Dieser Zustand ist für Emulgier- und Dispergiervorgänge wegen der beträchtlichen Schutzkolloideigenschaft von Bedeutung, da die Verteilung fester und flüssiger Körper am besten in relativ konzentrierten Emulgatormischungen vor sich geht.

In Bezug auf die Waschwirkung sind nur das erste und zweite Stadium von Bedeutung.

Was nun die Waschwirkung selbst anbetrifft, so ist grundsätzlich zwischen anion- und kationaktiven Seifen zu unterscheiden. Die kationaktiven Seifen zeigen in den meisten Fällen keine Waschwirkung. Nur wenn die Faser in Sonderfällen positiv geladen ist, können sie ein Waschvermögen besitzen. Aus dem Gesagten ergibt sich, dass die Waschlösung die den Grenzflächen inwohnende positive oder negative Eigenladung vergrössern oder vermindern bzw. unter Umständen sogar umladen. Man hat sich den Waschvorgang nun so vorzustellen, dass die elektronegativen Bestandteile der anionaktiven Seifen (Fettkationen usw.) die elektrische Ladung an der Grenzfläche der Faser vermindern, so dass die einzelnen Schmutzteilchen sich von der Faser zu lösen vermögen. Der Grad der negativen Aufladung an den Fasergrenzflächen ist von p_H -Wert abhängig, und zwar zeigen anionaktive Kolloidelektrolyte nur in alkalischen Lösungen ein Waschvermögen. Wie eingehende und übereinstimmende Versuche zeigen, scheint der günstigste p_H -Wert für Baumwolle bei 10,7, für Wolle bei 9 - 10 zu liegen. Man muss sich jedoch vor Verallgemeinerungen in Bezug auf andere Faserarten hüten. Im allgemeinen kann man beim Vergleich von natürlichen und künstlichen Seifen (Sulfonate u. dgl.), sagen, dass Wolle besser und vorteilhafter mit den letzteren gewaschen werden. Besonders in der Weisswäscherei konnten die bisherigen synthetischen Seifen die gewöhnliche Seife noch nicht vordrängen. Im grossen und ganzen ist die überragende Stellung

gewöhnlicher Seife als Universalwaschmittel trotz ihrer vielen Fehler bisher unangefochten geblieben.

Bei gewissen Verfahren der Textilveredelung kann es unter Umständen vorteilhaft sein, in einer sauren Flotte zu waschen. Versuche mit synthetischen anionaktiven Seifen zeigten nun, dass es immerhin möglich ist, in schwach sauren Flotten Wolle oder Baumwolle zu waschen.

Da das zum Waschen verwendete Wasser niemals rein, sondern stets mehr oder weniger Verunreinigungen in Form von Kalk- und Magnesiumsalzen enthält, muss man es, soll die gewöhnliche Seife ihr optimales Waschvermögen zur vollen Geltung bringen, vorher mit chemischen Mitteln enthärten. Hier zeigen nun die synthetischen anionaktiven Seifen ihre grosse Überlegenheit gegenüber den gewöhnlichen Seifen, indem die durch die Härtebildner des Wassers auf dem gewaschenen Gewebe verursachten Schäden bei der gewöhnlichen Seife (harter Griff, Verschleierung der Farben, Neigung des gewaschenen Gutes zum Vergilben usw.) nicht auftreten, und zwar dadurch, dass die synthetischen Waschmittel gegen Kalk- und Magnesiumsalze beständig sind. Dies beruht z. B. darauf, dass z. B. die Kalk- und Magnesiumsulfonate weitgehend wasserlöslich sind, bzw. dass die oben ausgefallenen Kalk- und Magnesiumseifen durch das Dispergiervermögen der Sulfonate in feine Verteilung gebracht werden und sich nicht auf dem Gewebe niederschlagen können. Dies gilt besonders beim Spülprozess, wo die Vorbedingungen zur Bildung von Kalkseifen und zur Fixierung derselben auf dem Gewebe bei gewöhnlicher Seife besonders gegeben sind.

Bei der Dispergierung der eben entstandenen hydratisierten Kalk-Magnesiumseifen werden Kettkettenionen (oder andere Kohlenwasserstoffreste) bzw. nichtdissoziierte Moleküle an der Oberfläche des Kalk- oder Magnesiumsulfonateilchens angereichert, wobei die hydrophilen, ionogenen Gruppen der adsorbierten Teilchen dem Wasser zugewandt sind. Infolge wasseraffiner Kräfte binden sie die polarisierten Wassermoleküle.

Die z. T. überlegenen Eigenschaften synthetischer Seifen legten nun den Gedanken nahe, einmal zu versuchen, ob man durch Sulfonieren gewisser Fraktionen der Schmierölsynthese ebenfalls zu guten Waschmitteln gelangen könnte. Dass dies ohne grosse Schwierigkeiten möglich ist, und dass man zu seifenähnlichen Stoffen mit ganz hervorragenden Eigenschaften gelangen kann, wird weiter unten gezeigt werden. Der Gedanke der Sulfonierung unserer Produkte lag an und für sich insofern nahe, als bisher kurzkettig alkylierte Naphthaline (Propyl- und Butylnaphthalin) mit gutem Erfolg zu Sulfonaten, die als Netzmittel ausgedehnte Verwendung finden, verarbeitet wurden. Auf der anderen Seite lagen bisher keine oder nur negative Ergebnisse über die Sulfonierung langkettig alkylierter Naphthaline und ihrer Verwendung als Netz-, Wasch- und Dispergiemittel vor.

B. Experimenteller Teil.

1) Verwendete Produkte

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, zu überprüfen, ob man, ausgehend von synthetischen Spindelölen, durch Sulfonierung zu brauchbaren Netz-, Emulgier- und Waschmitteln gelangen kann. Zusätzlich wurden auch noch synthetisches Turbinenöl, Heissdampfsylinderoil sowie der von der Bleicherde beim Bleichen des synthetisch anfallenden Spindelöles adsorbierte Anteil sulfoniert. Das letztere Öl wurde durch Extraktion der Bleicherde wiedergewonnen und hat insofern ein besonderes Interesse, als es ein Abfallprodukt des ganzen Produktionsprozesses ist. Was das synthetische Spindelöl betrifft, so kam dieses in den meisten Fällen gebleicht und entparaffiniert zur Anwendung. Jedoch wurden auch Versuche mit gebleichten, nicht entparaffinierten Öl durchgeführt.

Vergleichsweise wurde auch ein natürliches Spindelöl auf Sulfonat verarbeitet. Endlich wurde noch Propylnaphthalin, das durch Kondensation von Isopropylchlorid (aus Propan und Chlor) und Naphthalin nach Friedel-Crafts in Gegenwart von Lösungsmittel (Benzol) erhalten worden war, sulfoniert.

Da uns hier in erster Linie das synthetische Spindelöl interessierte, seien kurz seine wichtigsten physikalischen Kenn-
daten angeführt: d_{20} 0,89, V 1,6-1,7^{°E}, Kp_{15} 200-230°C,
Mol.-Gew. 260.

Bei unseren Versuchen zeigte sich weiter, dass es nicht erforderlich ist, das Öl, wie es sonst getan wurde, zu entparaffinieren, da man auch so zu klar löslichen Produkten mit guten Eigenschaften gelangen kann.

2) Herstellung der Sulfonate.

Zur Anwendung gelangte im allgemeinen ein Gramm-Mol (oder Bruchteile desselben) Öl. Hierzu liess man die berechnete Menge Schwefelsäure oder Oleum, die in der jeweils vorgesehenen Konzentration angewandt wurde, fliessen, dergestalt, dass die vorgesehene Reaktionstemperatur nicht überschritten wurde. Nach Zugabe der Säure wurde der Versuch so lange fortgesetzt, bis eine Probe des Reaktionsgemisches klar wasserlöslich war. Das so entstandene Schwefelsäure-Sulfosäure-Gemisch wurde unter Eiskühlung mit Lauge (mit Phenolphthaleinpapier als Indikator) neutralisiert. Zur Anwendung gelangte im allgemeinen wässrige Natronlauge. Versuchsweise wurde auch mit alkoholischer Natronlauge gearbeitet, um von vornherein für die weitere Aufarbeitung ein weniger wasserhaltiges Sulfonat zu gewinnen, da die Entwässerung teilweise auf Schwierigkeiten stiess. Wenn auch durch diese Massnahme die nachträgliche Aufarbeitung des Sulfonats wesentlich vereinfacht wurde, so zeigten die so erhaltenen Produkte doch keine so saubere Farbe wie die, die auf normalem Wege erhalten wurden. Ausserdem lag die Alkalität bei diesen Produkten wesentlich höher als bei jenen, wo mit wässriger Lauge gearbeitet wurde. Im Hinblick auf die Waschwirkung könnte es jedoch unter Umständen erwünscht sein, dass die Alkalität höher liegt, da dadurch der p_{H} -Wert erhöht wird, was unter

Umständen eine bessere Waschwirkung bedingt.

Die nach der Neutralisation erhaltene Lösung des Salzgemisches (Sulfat + Sulfonat) wurde entwässert. Man kann hierbei so vorgehen, dass man zunächst den grössten Teil des Wassers im Vakuum verdampft und den Rest des Wassers unter Zugabe von Benzol übertreibt, wo-bei man vorteilhafterweise ebenfalls in Vakuum arbeitet. Günstiger und einfacher gestaltet sich die Arbeitsweise, wenn man die resultierende Salz-Gemisch-Lösung auf einem Walzentrockner von Wasser befreit. Die erhaltene Benzol-Sulfonat-Lösung mit Natriumsulfat als Bodenkörper, die bei der Abtreibung des Wassers im Vakuum, zuletzt unter Zuhilfenahme von Benzol, direkt erhalten wird bzw. wenn das trockene Sulfat-Sulfonat-Gemisch vom Walzentrockner mit Benzol behandelt wird, wird von Natriumsulfat abfiltriert. Die benzolische Sulfonatlösung wird zunächst bei Atmosphärendruck vom Benzol befreit. Den Rest des Lösungsmittels entfernt man dann zunächst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, zuletzt im Vakuum der Ölpumpe. Man gelangt so zu Produkten, die hinreichend von (Wasser +) organischen Lösungsmittel befreit sind.

Zu erwähnen ist noch, dass es für textile Zwecke wahrscheinlich gar nicht notwendig sein wird, das Sulfonat von Sulfat zu trennen, da die Kenndaten, insbesondere, was Schaumzahl und Oberflächenspannung anbetrifft, zumindest nicht ungünstig beeinflusst werden.

3) Untersuchungsmethoden

Um die optimalen Sulfonierungsmethoden zu ermitteln, ist es ~~un-~~
~~bedingt~~ erforderlich, die erhaltenen Endprodukte einer analy-
tischen Kennzeichnung zu unterziehen, wobei es insbesondere
wünschenswert wäre, etwas über die voraussichtliche Eignung als
Waschmittel in der Praxis zu erfahren. Zu diesem letzten Punkt
ist jedoch zu bemerken, und dies kann gar nicht genug betont
werden, dass man aus den Analysenergebnissen nur geringe Rück-
schlüsse auf das Waschvermögen einer Substanz ziehen kann.
Selbst im kleinen durchgeführte Waschversuche gestatten nur
bedingte Folgerungen über die voraussichtliche Eignung eines
Waschmittels in der Praxis zu ziehen. Um ein endgültiges Urteil
zu fällen, sind Waschversuche in grösserem Massstab erforderlich.

Bestimmung von Wasser und organischem Lösungsmittel.

Man wägt ca. 1,5 g Substanz in einem breiten Wägegläschen ein
und fügt die 3-5fache Menge geblühten Sandes hinzu. Beides wird
mit einem kleinen dünnen Glasstab, der in dem Wägegläschen
Platz hat, innig verrührt, zuerst eine Stunde bei 60°, später
bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Erkalten
kann man aus der Gewichtsabnahme des Sulfonats den Gehalt an
(Wasser +) organischem Lösungsmittel berechnen.

Will man beides für sich bestimmen, so ist es noch nötig, an
einer grösseren Probe Sulfonat nach der Xyloimethode den Wasser-
anteil zu bestimmen. Die Differenz aus Gesamtgewichtsverlust
und Wasser ergibt den Gehalt an organischem Lösungsmittel.

Alkalität.

Man löst 1 g Substanz in dest. Wasser, füllt auf 100 ccm auf und titriert je 50 ccm der Lösung unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator mit n/10 NaOH oder HCl.

Molekulargewicht.

Die Bestimmung des Mol-Gewichtes wurde kryoskopisch in Benzol im Beckmann'schen Apparat mit elektromagnetischer Rührung bestimmt. Hierzu ist zu bemerken, dass Benzol als Lösungsmittel gewählt wurde, weil sich fast alle Sulfonate hierin lösen, obwohl auf Grund von Untersuchungen verschiedener Forscher Substanzen mit ausgeprägt polarem Charakter (Alkohole, Carbon-säuren usw.) in Benzol z.T. eine starke Assoziation zeigen, die Bedanken bestanden, dass das Mol-Gewicht zu hoch gefunden wurde. Wie sich aber zeigte, waren diese Befürchtungen nicht gerechtfertigt.

Schwefelbestimmung.

Etwa 0,2 g Sulfonat werden in einem Quarzschälchen abgewogen, zwecks einwandfreier Verbrennung, mit etwas schwefelfreiem Schwerbenzin versetzt und in einer Krocker-Mahler'schen Bombe unter einem Sauerstoffdruck von 30 - 35 atü verbrannt. Nach Abkühlen der Bombe wurde entspannt und das zur Absorption des entstandenen SO_3 vor der Verbrennung zugegebene Wasser quantitativ in ein Becherglas filtriert, auf etwa 350 ccm verdünnt, 2 ccm konz. HCl und 10 ccm gesättigtes Bromwasser zugegeben. Man dampft auf ca 75 ccm ein, fällt und bestimmt in bekannter Weise den Schwefel als BaSO_4 .

Schaumzahl und Schaumbeständigkeit.

100 ccm einer Lösung von 7 g/l Sulfonat werden in einen Stiepel'schen Kolben gegeben und 1/2 Minute geschüttelt. Nach 3 Minuten wird am graduierten Kolbenhals des umgekehrten Kolbens die Anzahl ccm abgelesen, die in Schaum übergegangen ist. Dies ist die Schaumzahl. Die Zeit, die verstreicht, bis der entstandene Schaum auf die Hälfte zusammengefallen ist, wird als Schaumbeständigkeit bezeichnet. Die Bestimmung wird bei 25 und 50° durchgeführt. Um einigermaßen reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, müssen 8 - 10 Messungen vorgenommen werden; gleichzeitig ist darauf zu achten, dass der Kolben jedesmal beim Schütteln gleichviele Male auf und ab bewegt wird.

Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit.

Eine Lösung mit einer Konzentration von 3 g/l Sulfonat wird mit einer CaCl_2 - bzw. MgSO_4 - bzw. H_2SO_4 -Lösung titriert. Die Stärke der Lösungen entspricht folgenden Werten: 10 g/l CaO , 10 g/l MgO u. $4\text{nH}_2\text{SO}_4$. Die Titration wird in der Weise durchgeführt, dass ein Becherglas mit einer lichten Weite von 85 mm auf der Rückseite mit 0,5 mm starken Schriftzügen auf weisser Unterlage versehen wird und man so lange die Titrierlösung zufließen lässt, bis die Schrift gerade eben nicht mehr zu erkennen ist. Die Bestimmungen werden bei 25° und 60° durchgeführt, bei der Säurebeständigkeit auch noch bei 100°.

Die Beständigkeit gegen Kalk und Bittersalz bestimmt die Verwendungsmöglichkeit eines Waschmittels in hartem Wasser. Die Säurebeständigkeit spielt bei gewissen Veredelungsprozessen in

der Textilindustrie (z.B. dem Karbonisieren) eine Rolle.

Netzgeschwindigkeit.

Mit 10 cm langer Fäden (für alle vergleichenden Untersuchungen muss immer dasselbe Garn verwendet werden) eines vorher mit Äther in Soxhlet extrahierten Garnes wird in eine wässrige Lösung des Sulfonats eingetaucht und die Zeit bestimmt, in der der Faden umsinkt und den Boden berührt. Diese Zeit dividiert man in die Umrückzeit des Fadens in reinem abgekochten Wasser bei 20°. Die erhaltene Zahl gibt das Verhältnis der Netzgeschwindigkeit bezogen auf Wasser von 20° an. Die Netzgeschwindigkeit wurde bei 20, 40 und 60° bestimmt bei Konzentrationen von 1 g, 0,5 g und 0,25 g je l. Auch hier müssen, um zu einigermaßen brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, 3-10 Messungen vorgenommen werden.

Die Methode stellt ebenso wie die Bestimmung der Schaumzahl eine rein empirische dar und wurde aus den Bedürfnissen der Praxis entwickelt.

HrA .r 0

Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung gibt exakte, wissenschaftliche Resultate und steht mit der Netzgeschwindigkeit im wesentlichen Zusammenhang. Die Messung geschah in einem Stalagmometer, einer kleinen U-Röhre, die oben und unten mit einem graduierten Rohr versehen ist. Zum Ausfließen der Flüssigkeit befindet sich unten eine Kapillare, ebenso am oberen Teil zum Nachströmen der Luft. Man bestimmt nun zunächst für destilliertes Wasser zwischen einer bestimmten Marke in der oberen und einer bestimmten Marke in der unteren Kapillare die Anzahl Tropfen beim Ausfließen. Hier-

5-6

bei soll höchstens etwa alle Sekunden ein Tropfen fallen. In derselben Weise verfährt man mit der Sulfonatlösung (1 g, 0,5 g und 0,25 g je Ltr.). Um diese Messung bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen, stellt man das Stalagnometer in eine grosse Flasche, die in einem Wasserbad mit konstanter Temperatur steht. Ist σ die gesuchte Oberflächenspannung, so ergibt sich

$$\sigma = \frac{\sigma_0 \cdot d \cdot n_0}{d_0 \cdot n} \quad \text{dyn/cm} \quad \text{womit bedeutet:}$$

σ_0 = Oberflächenspannung des dest. Wassers bei 20°

d_0 = Dichte des reinen Wassers bei 20°

d = Dichte der Sulfonatlösung bei der untersuchten Temperatur

n_0 = Anzahl der Tropfen des dest. Wassers bei 20°

n = Anzahl der Tropfen der Sulfonatlösung bei der untersuchten Temperatur.

Die Messungen wurden entsprechend der Netzgeschwindigkeit bei 20°, 40° und 60° durchgeführt.

Waschversuche.

Zunächst wird das (bei allen Versuchen gleiche) zu waschende Gewebe entschlichtet, d.h. mit Marseiller Seife gewaschen und mit einer Standard-Schmutzlösung angeschmutzt. Als Schmutzlösung diente eine Lösung von 5 cem Peliken-Perltusche in 1000 cem Leitungswasser. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur wurde das Gewebe mit einer Lösung von 100 cem Paraffinöl bzw. Olivenöl + 200 cem Leichtbenzin behandelt und abermals trocken gelassen. Diese Behandlung sollte die Schmutzteilchen mit einer dünnen Blattschicht überziehen. Nach abermaligem Trocknen wurde das nunmehr fertig angeschmutzte Gewebe einmal 1 Stunde bei 30° einge- in dem Waschmittel, das andere Mal bei 30° in

mit Bleichsoda eingeweicht, mit Leitungswasser gespült und anschliessend 1 Stunde bei 50° gewaschen. Das Flottenverhältnis betrug in jedem Fall 1:25. Nach dem Waschen wurde mit Leitungswasser gespült und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Stoffproben wurden subjektiv von mehreren Personen nach dem Reinheitsgrad beurteilt.

4) Abhängigkeit der Eigenschaften der erhaltenen Produkte von den Sulfonierungsbedingungen

Die Herstellungsbedingungen der Sulfonate wurden nach verschiedenen Richtungen hin variiert. Es wurde einmal die Konzentration der angewandten Schwefelsäure (96 % H_2SO_4 bis + 65 % Oleum) verändert, dann wurde die Menge Säure bezogen auf 1 Mol Spindelöl in den Grenzen zwischen 1 Mol bis in Einzelfällen 10 Mol variiert. Ausserdem wurde der Einfluss des Zusatzes von Lösungsmitteln - mit starker H_2SO_4 , raffiniertes AK-Benzin, Enabon und CCl_4 - sowie der Einfluss der Temperatur untersucht. Zusätzlich wurden auch noch Versuche mit Chlorsulfonsäure durchgeführt.

Farbe, Aggregatzustand, Löslichkeit.

Die erhaltenen Sulfonate stellen je nach den Versuchsbedingungen flüssige, zähflüssige oder feste Substanzen dar, deren Farbe von dunkelbraun bis hellgelb wechselt. Aggregatzustand sowie Farbe sind weitgehend zu variieren. Arbeitet man beispielsweise bei 50° mit konz. H_2SO_4 (Versuch Nr. 1), so erhält man ein dunkelbraunes, flüssiges Sulfonat, bei 0° und 15 % Oleum (Nr. 38) entsteht ein dunkelbernsteinfarbenes, ganz zähflüssiges, harzartiges Sulfonat, während 25 % Oleum bei 0° (Nr. 17) ein festes hellgelbes Pulver liefert.

Bei der Durchführung der Arbeit zeigte sich, dass der Aggregatzustand weitgehend von der angewandten Säuremenge sowie deren SO_3 -Gehalt abhängig ist. So war es beispielsweise bei Verwendung einer Säure mit 0 % SO_3 bei 0° und 25° nicht möglich, feste Produkte herzustellen (Nr. 3 bis 6). Variiert man die angewandte Schwefelsäuremenge bei 15 % bzw. 25 % SO_3 -Gehalt und variiert auf 1 Mol Spindelöl 1, 2 und 3 Mol Glycerin, so erhält man bei 0° und 25° der Reihe nach, also mit steigendem Molverhältnis, flüssige, dickflüssige und feste Produkte (Nr. 9-11, 13-14, 15-17, 18-20).

Die Löslichkeit der Sulfonate hängt weitgehend von den Herstellungsbedingungen ab. So kann man mit konz. Schwefelsäure auf niedrigeren Glycerin nur bei 50° vollkommen wasserlösliche Produkte erzielen. Arbeitet man z.B. mit 3 Mol Glycerin bei 0° oder 25° (Nr. 3-5, 6), so erhält man zwar keine wasserlöslichen, dafür aber mit in Öl lösliche Sulfonate, die sich durch hohes Viskositätsvermögen auszeichnen. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass die festen Produkte geringere Löslichkeit und geringeres Viskositätsvermögen als die flüssigen Sulfonate besitzen.

Zu erwähnen ist noch, dass einige Sulfonate, die mit Schwefelsäure hergestellt wurden, nicht klar in Wasser löslich waren, obwohl die freie Sulfosäure in Gegenwart von Schwefelsäure vor der Neutralisation klare Lösungen in Wasser gab. Eine Erklärung kann hierfür noch nicht gegeben werden.

Mol-Gewicht.

Wie zu erwarten, steht das Mol-Gewicht in direkter Beziehung

zum Aggregatzustand, und zwar dergestalt, dass es von flüssig → fest zunimmt (Nr. 6 u. 7, sowie 18 u. 19). Hieraus folgt, dass das Molgewicht von der angewandten Säuremenge abhängig ist, so dass mit zunehmendem Mol-Verhältnis Säure : Öl das Molekulargewicht ansteigt.

Aus der Grösse der Mol-Gewichte der erhaltenen Sulfonate - bei Vers. 19 = 1583, bei Vers. 14 = 2162 - kann man erkennen, dass ausser der Sulfonierung bei entsprechend gewählten Reaktionsbedingungen gleichzeitig eine Kondensation einhergeht, denn bei Eintritt nur einer bzw. zweier Sulfogruppen in das Molekül des Spindelöls könnte höchstens ein Produkt mit einem Molgewicht von etwa 360 bzw. 470 entstehen. Bei der Betrachtung der Mol-Gewichte in Abhängigkeit von den Sulfonierungsbedingungen fällt auf, dass Oleum, das wenig freies SO_3 (z.B. 8 %) enthält, niedermolekulare flüssige Produkte liefert. Das Molgewicht erreicht dann beim Arbeiten mit Oleum von 15 bzw. 25 % Anhydridgehalt bei einem Molverhältnis von Säure : Öl = 2 bis 3 einen Wert von weit über 1000. Zu erwähnen ist noch, dass Produkte mit hohem Mol-Gewicht ein helleres Aussehen zeigen als niedermolekulare Sulfonate, sofern mit Oleum gearbeitet wurde.

Soweit es sich aus den bisherigen Versuchen überblicken lässt, ist das Mol-Gewicht auch noch von anderen Faktoren abhängig, wenn auch nicht in dem ausgeprägten Masse wie vom Mol-Verhältnis Öl : Säure und von der Konzentration der angewandten Säure. So zeigt Versuch Nr. 21 und 24, dass zunehmende Sulfonierungstemperatur das Mol-Gewicht des Endproduktes senkt. In den beiden angezogenen Fällen hat das bei 0° erhaltene Sulfonat ein Molgewicht von 405, das bei 25° hergestellte ein solches von 341.

NaSO₃-Gehalt.

Innenhalt einer Versuchsreihe nimmt mit steigender Menge Säure, wie zu erwarten, der NaSO₃-Gehalt des Sulfonates zu. Bei Verwendung eines 15 %igen Oleums bei 25° steigt der NaSO₃-Gehalt von 12,2 % bei 1 Mol Säure auf 23,0 % bei 2 Mol Säure und auf 24,4 % bei 3 Mol Säure (Nr. 12-14). 25 % Oleum ergibt bei einer Versuchstemperatur von 25° einen NaSO₃-Gehalt von 11,5 %, bei 1 Mol Säure, 25,3 % NaSO₃ bei 2 Mol Säure (Nr. 18, 19). Man erhält ausgehend von Oleum mit 65 % Anhydridgehalt bei einer Versuchstemperatur von 25° bei 1 Mol Säure 10,7 % NaSO₃, mit 2 Mol Säure 27,4 % NaSO₃ (Nr. 24 u. 25). Bei dem Produkt Nr. 25 ist etwa der NaSO₃-Gehalt erreicht, der einer eingeführten NaSO₃-Gruppe in einer Mol Spindelzahl entspricht.

Wasser + organ. Lösungsmittel.

Obwohl die Produkte beim Abdestillieren des Benzols während der Aufarbeitung noch im Vakuum nachbehandelt wurden, hielten sie alle noch hartnäckig etwas (Wasser +) organisches Lösungsmittel zurück. Der Gehalt hieran schwankt etwa zwischen 2 und 7 %, wobei die flüssigen Sulfonate mehr Lösungsmittel zurückhalten als die festen Produkte. Das zurückgehaltene Rest an Lösungsmittel ist praktisch ohne jeden Einfluss auf den Verwendungszweck des Sulfonats; es ist jedoch insofern von Bedeutung, als es erwünscht ist, aus wirtschaftlichen Gründen das Lösungsmittel weitgehend wiederzugewinnen.

Alkalität

Alle Produkte zeigen nur eine ganz geringe Alkalität. In der hier angegebenen Grenze ist sie ohne jede praktische Bedeutung.

Es muss jedoch betont werden, dass die Sulfonate ihr Optimum an Waschvermögen im alkalischen Gebiet, d.h. $pH > 7$, entfalten. Hiermit hängt es auch auf das engste zusammen, dass Sulfonate als Mischungen mit anderen Stoffen in Waschpulvern eine bessere Wirkbarkeit entfalten als ohne diese alkalischen Zusätze.

Schaumzahlen und Schaumbeständigkeit.

Die Schaumzahlen zeigen innerhalb der einzelnen Versuchserien mit steigendem Säurezusatz zunächst eine Abnahme, um dann wieder anzusteigen. Ein analoges Verhalten zeigen die Schaumbeständigkeiten.

Die Schaumzahl hat für das Schmutztragevermögen wichtig, wenn auch nicht von allein ausschlaggebender Bedeutung, da ein gut schäumendes Produkt im allgemeinen eine gute Entfernung des Schmutzes gewährleistet.

Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit.

Mit Ausnahme der Produkte, die mit 3 % Oleum bei 0° hergestellt wurden (Nr. 4 und 5), steigen mit zunehmendem NaSO_3 -Gehalt die Beständigkeiten der Sulfonate, d.h. also, je grösser der Überschuss an Schwefelsäure bei der Sulfonierung gewählt wird, umso bessere Produkte erzielt man in dieser Hinsicht. Bei Verwendung eines Oleums mit 3 % SO_2 , einer Reaktionstemperatur von 25° und einem Molverhältnis Säure : Öl = 2 beträgt die Kalkbeständigkeit 4,9 D.H., beim Molverhältnis 3 = 29 D.H. Entsprechend steigt die Bittersalzbeständigkeit von 1,0 auf 2,9 cem. Die entsprechenden Säurebeständigkeiten liegen bei 340 bzw. 388 cem (Nr. 7 und 8). Analoge Verhältnisse findet man bei Verwendung

eines 15 g/cm Oleum bei 0°: Kalk- Bittersalz- Säurebeständig-
keitsverhältnis 2 = 11,7 D.H., 2,2 cm Bittersalz-
lösung, 487 cc Säure, beim Mol-Verhältnis 1 : 3 = 31 D.H.,
10,5 cm Bittersalzlösung, 487 cc Säure (Nr. 13 u. 11), sowie
eines Oleum mit 25 % SO_3 und einer Versuchstemperatur von 0°
(Nr. 17 u. 17). 65 % Oleum liefert bei 0° Reaktionstemperatur
mit einem ^{hohen} Kalkbeständigkeit von 35 D.H. (Molverhältnis
2) und 39 D.H. (Molverhältnis 3), ferner 55 % Oleum bei 0° und
25° Reaktionstemperatur. In den beiden letzten Fällen (Nr. 21
u. 22 sowie 25 u. 25) ergibt sich eine Kalkbeständigkeit von
13,1 D.H. (Molverhältnis 1), von 31 D.H. (Molverhältnis 2)
bzw. 47,1 D.H. (Molverhältnis 2) und von 55 D.H. (Molverhältnis
3). Bei einer Verwendung von Oleum mit 25- und 65 % SO_3 nimmt die
Bittersalz- und Säurebeständigkeit bei 60° jedoch mit zunehmem
Molverhältnis wieder ab (Nr. 21 und 22 sowie 25 und 26).
Während bei einem Molverhältnis von 2 die Bittersalz- bzw. Säure-
beständigkeit 5,1 cm bzw. 1513 cc beträgt, liegt sie beim
Molverhältnis 1 : 3 nur noch bei 3,3 cm bzw. 1764 cc (25 % SO_3 ,
0°). Analog liegen die Verhältnisse bei den Versuchen Nr. 25 und
26 (55 % Oleum, 25°).

Reaktionsgeschwindigkeit.

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen keine erkennbaren
Abhänge von Molverhältnis und SO_3 -Gehalt, was in Anbetracht
der etwas reichlichen Methode nicht weiter verwunderlich ist. Demnach
sehen wir ein ungefähres Bild über die Eignung der Produkte in
der Textilindustrie. Besonders ausgezeichnet sind die Produkte
der Versuchsnummern 5, 14, 17 und 25, die einen Wert von etwa
110 haben.

Oberflächenspannung.

Die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Sulfozusatze
 stoff destillierten Wasser liegt bei allen bisher untersuchten
 Produkten etwa in derselben Größenordnung. Die absolute Grösse
 (vgl. Abb. 2)
 der Oberflächenspannung beträgt bei einer Konzentration von
 1 g/l Sulfozusatze bei 20° etwa 41 - 46 dyn/cm (Nr. 1, 2, 36, 38)
 gegenüber Reiflichkeitswasser von 73,5 dyn/cm. Mit steigender
 Temperatur nimmt die Oberflächenspannung noch weiter ab. So
 liegt sie bei 60° etwa zwischen 36,5 und 42,5 dyn/cm. Wenn auch
 die Werte nur innerhalb kleiner Grenzen schwanken, so muss man
 doch bedenken, dass bei stark herabgesetzter Oberflächenspannung
 eine weitere Herabsetzung derselben sehr schwierig ist bzw. nur
 durch viel weiteren Zusatz eines kapillaraktiven Stoffes bewirkt
 werden kann. Unter diesem Gesichtswinkel wiegt also ein ver-
 hältnismässig kleiner Unterschied doch schwerer als es bei
 erster Betrachtung den Anschein hat, und es ragt, so betrachtet,
 das Produkt Nr. 36 ganz besonders hervor mit einer Oberflächen-
 spannung von nur 36,5 dyn/cm in 0,1 % wässriger Lösung.

Waschversuche.

Die Sulfozusatze der Versuche Nr. 1, 36, 38 sowie Marseiller Seife
 und Mersol wurden in ihrer Waschwirkung ohne Zusätze an kleinen
 Stoffproben verglichen. Hierbei zeigten die mit Bleichsoda vor-
 behandelten Proben einen höheren Reinheitsgrad als die, die
 nicht damit behandelt wurden. Die Grösse des Wascheffektes war
 in allen Versuchsreihen (mit Bleichsoda vorbehandelt und ohne
 dasselbe, sowie mit Paraffinöl oder mit Olivenöl angeschmutzt)
 in der Reihenfolge die gleiche. An der Spitze stand Marseiller

Seife, dann folgte Produkt Nr. 1, Nr. 38 und Nr. 36. Weitaus am schlechtesten reinigte Mersol. Im ganzen genommen waren die Wascheffekte jedoch unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht befriedigend.

Es muss aber hier schon darauf hingewiesen werden, dass Waschpulver (s. weiter unten) auf Sulfonatgrundlage ein wesentlich besseres Waschvermögen zeigen als die reinen Sulfonate. Dies wird weiter unten an Hand einiger Waschversuche gezeigt werden.

Über die anderen in der Tabelle aufgeführten Versuche lässt sich noch folgendes sagen. Arbeitet man so, dass man das bei der Neutralisation nach der Sulfonierung mit entstehende Na_2SO_4 nicht entfernt, so erhält man ein Produkt, das sich nicht wesentlich von dem unterscheidet, das unter gleichen Sulfonierungsbedingungen von Na_2SO_4 befreit wurde. Die Schaumzahl liegt mit 13,6 gegen 10,3 (Nr. 33, 17) beim sulfathaltigen Produkt noch höher. Dieser Versuch zeigt also, dass man das Sulfat nicht zu entfernen braucht, wenn man die hergestellten Sulfonate zur Herstellung von Waschmitteln verwenden will, was weiter zur Folge hat, dass sich das Endprodukt durch Ersparnis eines Arbeitsganges wesentlich verbilligen würde.

Wie die Versuche Nr. 38 und 39 zeigen, gelangt man, ausgehend von nicht entparaffiniertem Spindelöl, auch zu Sulfonaten mit guter Qualität. Besonders das Produkt des letzten Versuches zeigt bezüglich Schaumzahl (bei $25^\circ = 12,2$ ccm) wie auch Beständigkeit gegen Kalk, Bittersalz und Säure recht befriedigende Werte.

Zu den Versuchen mit entparaffiniertem, gebleichtem synthetischen Spindelöl ist noch nachzutragen, dass eine Sulfosäure, die aus 1 Mol Spindelöl und 3 Mol 25 % Oleum bei 25° gewonnen wurde, mit verschiedenen Basen: KOH, NH₄OH, Picolin, Dimethyl- und Trimethylpyridin (Nr. 27-32) neutralisiert wurde. Hieraus ergibt sich, dass es bei den anorganischen Basen ziemlich belanglos ist, womit man neutralisiert. Schaumzahl sowie Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit zeigen keine nennenswert ins Gewicht fallenden Unterschiede. Bei den organischen Basen zeigen sich dagegen deutlich Unterschiede, und zwar steigt die Schaumzahl mit der Zahl der in der Base vorhandenen Methylgruppen. So beträgt sie bei 25° bei Picolin 8,9 ccm, Dimethylpyridin 12,2 ccm, Trimethylpyridin 14,0 ccm.

Endlich zeigt Versuch 40, dass ein Sulfonat aus natürlichem Spindelöl kaum ein brauchbares Produkt darstellt. Insbesondere zeigte es nur ein ganz geringes Schaumvermögen.

Da es wünschenswert ist, dass auch die Abfallprodukte der Schmierölsynthese nicht ungenutzt bleiben, wurde ein Bleicherde-extrakt der Spindelölfraction sulfoniert (Nr. 43). Das Natriumsulfonat stellte ein hellbraunes Pulver dar, das eine genügende Schaumzahl und hinreichende Beständigkeit gegen Kalk, Bittersalz und Säure aufwies.

Führt man die Sulfonierungen in Gegenwart von Lösungsmitteln - Tetrachlorkohlenstoff, Enabon, mit starker Schwefelsäure raffiniertes AK-Benzin - durch (Nr. 35, 36, 37), so zeigt sich, dass diese Arbeitsweise keinen Vorteil gegenüber dem Arbeiten ohne Lösungsmittel bringt. Kennzeichnend für die mit leicht-

siedenden Lösungsmitteln hergestellten Produkte scheint zu sein, dass sie ein sehr niedriges Mol-Gewicht besitzen. Auch scheint der Schwefelgehalt bei den in Lösungsmitteln hergestellten Produkten höher zu liegen als bei den auf normalem Wege erhaltenen Sulfonaten. Vergleicht man z.B. die Sulfonate, die mit 3 Mol 25 % Oleum bei 0° hergestellt wurden, so zeigt das normal hergestellte Produkt ein Mol-Gewicht von 1463 (Nr. 17) und einen NaSO_3 -Gehalt von 29,4 %, während das mit Lösungsmittel hergestellte Produkt (Nr. 37) ein Mol-Gewicht von 156 und einen NaSO_3 -Gehalt von 35,4 % aufweist. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man die beiden mit Chlorsulfonsäure durchgeführten Sulfonierungsversuche (Nr. 34, 35) vergleicht, obwohl die beiden letzteren streng genommen sich nicht unmittelbar miteinander vergleichen lassen, da in dem einen Fall mit einem Molverhältnis Säure : Öl von 1,5, in anderen von 5 gearbeitet wurde. Immerhin lassen auch diese beiden Produkte dieselbe Tendenz erkennen.

Die Chlorsulfonsäureprodukte zeigen im übrigen einen ausserordentlich hohen SO_3 -Gehalt, was sich auch durch eine hohe Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit kund tut. Sofern sie ohne Zusatz von Lösungsmitteln hergestellt wurden, liegt auch das Mol-Gewicht ausserordentlich hoch. Die Farbe ist bei den Chlorsulfonsäureprodukten nicht so hell wie bei den mit Oleum hergestellten Produkten. Weiter sind sie nicht löslich und geben auch mit Wasser keine ganz klare Lösung.

In Ergänzung der Sulfonierungen, die mit anderen Ölen als synthetischen Spindelöl durchgeführt wurden, ist noch ein Versuch zu erwähnen, der die Darstellung von Propylnaphthalinsulfonat

mit konz. H_2SO_4 bei 50° zum Gegenstand hatte (Vers. Nr. 2). Das Sulfonat hatte eine hellgelbe, fast weisse Farbe. Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit waren zufriedenstellend, entsprechend dem hohen $NaSO_3$ -Gehalt mit 29,1 %. Die niedrige Schaumzahl mit 3,5 bzw. 3,7 ccm bei 50° deutete darauf hin, dass es weniger Waschnittel als Netzmittel ist. Doch weder die Bestimmung der Netzgeschwindigkeit noch die Erniedrigung der Oberflächenspannung zeigte die hohen Werte, die bei Produkten aus Spindelöl erzielt wurden. Im übrigen ist das Propylnaphtalinsulfat, sofern es als Netzmittel überhaupt in Frage kommen sollte, ein typischer Heissnetzer.

5) Besprechung der Versuchsergebnisse

Bei der Betrachtung der Versuchsergebnisse heben sich zwei Kenndaten der Sulfonate besonders heraus, die die Eigenschaften der Sulfonate weitgehend bestimmen: das Molegewicht und der $NaSO_3$ -Gehalt.

Wie der $NaSO_3$ -Gehalt von den Versuchsbedingungen abhängt, zeigt zunächst Abb. 1, in der der $NaSO_3$ -Gehalt in Abhängigkeit vom Molverhältnis 1 : Säure sowie auch vom Gesamt- SO_3 -Gehalt der Säure aufgetragen ist. Diese beiden Kurven zeigen recht anschaulich, dass mit zunehmendem Gesamt- SO_3 der Säure der $NaSO_3$ -Gehalt des Endproduktes nicht der zunehmenden Stärke der Säure entsprechend wächst. Einen analogen Verlauf zeigt der andere Kurvenzug. Ein grosser Überschuss an Säure bedingt nicht demselben Masse eine Steigerung des $NaSO_3$ -Gehaltes.

3289A

Rein äusserlich betrachtet sind die Schaumzahl und die Schaumbeständigkeit das in die Augen springendste Kennzeichen eines Sulfonates. Wie diese beiden Zahlen vom Mol-Gewicht abhängen, zeigen Abb. 2 und 3. Man erkennt zunächst aus der Abb. 2, dass niedrigmolekulare Produkte ein hohes Schaumvermögen besitzen, das dann in der Gegend von etwa 500 - 750 ein Minimum erreicht, um dann mit zunehmendem Mol-Gewicht wieder anzusteigen. Im Zusammenhang mit dem oben ausgeführten Verhalten, dass niedrigmolekulare Produkte öllöslich und nicht wasserlöslich, hochmolekulare dagegen wasserlöslich und nicht öllöslich sind, kann man die Sulfonate für den jeweiligen Zweck aussuchen. So wird man, wenn man z.B. für die Avivage Wasser-Öl-Emulsionen herstellen will, zweckmässig ein Sulfonat hoher Schaumkraft mit niedrigem Mol-Gewicht verwenden. Für die Herstellung von Waschmitteln wird man dagegen zu hochmolekularen, festen Produkten greifen, die zudem den Vorteil haben, sich besser verarbeiten zu lassen.

Die Schaumbeständigkeiten in Abhängigkeit vom Mol-Gewicht zeigen, dass niedrigmolekulare Produkte eine hohe Beständigkeit haben, dass diese zunächst stark abfällt, und dass dieser steile Abfall etwa bei einem Mol-Gewicht von 500 sein Ende gefunden hat. Wie die Kurve dann weiter verläuft, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, da in dem Gebiet hoher Molekulargewichte noch zu wenig Messungen vorliegen. Es ist durchaus denkbar und wahrscheinlich, dass auch die Beständigkeiten mit steigendem Mol-Gewicht wieder zunehmen.

Die nächste Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Schaumzahl und der Schaumbeständigkeit vom Molverhältnis Säure : Öl. Man

erkennt ausnahmslos bei allen Versuchsreihen, dass diese beiden Konstanten bei einem Mol-Verhältnis von 2 ein Minimum haben. Wahrscheinlich hängt diese Tatsache damit zusammen, dass das Mol-Gewicht mit zunehmendem Molverhältnis zunimmt. Wie die Kurven in Abb. 2 und 3 zeigten, haben ja Produkte mit einem Mol-Gewicht zwischen 500 und 750 ein Minimum an Schaumkraft und Schaumbeständigkeit. Aus der Schar der Kurven fällt übrigens besonders der Kurvenzug der Versuchsreihe auf, die mit 25 % Oleum bei 25° durchgeführt wurde. Der Rückgang der Schaumzahl und Schaumkraft ist beim Übergang vom Molverhältnis 1 auf 2 am geringsten. Diese Tatsache deckt sich auch z. T. mit den Beobachtungen, dass Produkte aus 25 % Oleum bei 25° (Molverhältnis 2 u. 3) die besten Eigenschaften als Waschmittel haben.

Es ist bekannt, dass die Beständigkeit eines Sulfonats gegen Kalk, Bittersalz und Säure mit zunehmendem NaSO_3 -Gehalt zunimmt. Dasselbe konnte auch bei unseren Produkten festgestellt werden (Abb. 5, 6 und 7). Bei näherer Betrachtung tritt aber auch noch ein zweites nicht minder wichtiges Kriterium zutage: das Mol-Gewicht. Bei den Beständigkeiten gegen Kalk und Bittersalz zeigen die niedermolekularen (bis zu einem Mol-Gewicht von etwa 800) Produkte deutliche Unterschiede von den hochmolekularen (> 800), insofern als die hochmolekularen Produkte grössere Beständigkeiten aufweisen; bei ihnen steigen auch die Beständigkeiten mit zunehmendem NaSO_3 -Gehalt stärker als bei den niedermolekularen Produkten an. Bei den eben erörterten Beziehungen liegen sowohl die niedermolekularen als auch die hochmolekularen Produkte je auf einer Geraden. Nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen scheint das Mol-Gewicht bei der Säurebeständigkeit in

Abhängigkeit von NaSO_3 -Gehalt belanglos zu sein. Diese Beziehung stellt im übrigen ebenso wie die Kalk- und Bittersalzbeständigkeit eine Gerade dar.

6) Verwendungsmöglichkeiten der erhaltenen Produkte

Für die Praxis ist es nun von besonderem Interesse, zu erfahren, für welche Zwecke die aus synthetischem Spindelöl hergestellten Sulfonate eingesetzt werden können. Die Sulfonate auf der Basis synthetischen Spindelöls können für alle die Zwecke verwandt werden, für die auch entsprechende Sulfonate auf Mineralölbasis oder auf der Basis von aromatischen Kohlenwasserstoffen Verwendung finden. In erster Linie ist also an die Textilindustrie zu denken, wo sie als Textilhilfsmittel eingesetzt werden können, und zwar sowohl als Netz- als auch als Wasch- und Dispergiermittel. Weiter könnte man die öllöslichen Sulfonate zur Herstellung von Ölemulsionen verwenden, die sowohl als Avivagemittel in der Textilindustrie als auch als Bohröle und dergleichen brauchbar sind. Endlich wäre noch evtl. eine Verwendung der freien Sulfosäure als Fettsäure in Erwägung zu ziehen.

a) Netzmittel.

Beim Färben von Textilgeweben ist es erforderlich, für eine gute Benetzung der Faser Sorge zu tragen. Es ist im übrigen schon oben bei der Besprechung der Ergebnisse der Netzgeschwindigkeiten erörtert worden, dass sich unter den Sulfonaten des synthetischen Spindelöls ausgezeichnete Netzer befinden.

b) Waschmittel:

Vorwendet man die Sulfonate nicht rein, sondern in Mischung mit Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2SiO_3 und NaHCO_3 , also Mischungen, wie sie etwa den Seifenpulvern entsprechen und die ein Maximum an Reinigungskraft des verwendeten Sulfonats bedingen, so erhält man ganz hervorragende Produkte, Es wurden nun verschiedene Seifenpulver angesetzt und auf ihre Waschwirkung in der oben beschriebenen Art untersucht. Die Waschpulver hatten in einzelnen folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Ansatz Nr.	Sulfonat aus Vers. Nr.	Sulfonat g	Na_2CO_3 g	NaHCO_3 g	Na_2SO_3 g	Na_2SiO_3 g	Schaumzahl	beständigkeit bei 25°
1	1	15	40	10	5	1	7,1	2'
2	36	15	40	10	7,5	1	11,4	2'8"
3	17	15	40	10	-	1	11,7	2'16"
4	33	15	40	10	-	1	13,6	2'13"

Anfallend hierbei sind die hohen Schaumzahlen und Schaumbeständigkeiten. Was nun die Reihenfolge der Reinigungswirkung der einzelnen Ansätze angeht, so ergibt sich folgendes Bild: Ansatz Nr. 3, 4, 2, 1. Die gewaschenen Stoffproben entsprechen durchaus den an ein normales Waschpulver zu stellenden Anforderungen, z. B. waren sie jedoch noch wesentlich besser zu bewerten (Ansatz Nr. 3 u. 4).

c) Dispergiermittel.

Um gebleichte oder gefärbte Fasern für die Weiterverarbeitung oder zum Verkauf geschmeidiger zu machen, unterzieht man sie im allgemeinen einer Ölavivage. Die Grundlage der bisherigen Avivagemittel sind sulfonierte pflanzliche und tierische Fette.

Es hat sich aber nun gezeigt, dass auch Sulfonate zusammen mit Mineralölen als Avivagemittel geeignet sind, wenn sie auch noch nicht ganz die Qualität der bisher marktgängigen Produkte aufweisen. Voraussetzung für eine Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen auf Mineralölbasis als Avivagemittel ist deren Beständigkeit.

Es wurde nun versucht, mit zwei Sulfonaten auf Basis von synthetischen Spindelöl und Weissöl sowie unter Zusatz von verseiften Nachlaufettsäuren und Butanol haltbare Emulsionen herzustellen. Zur Verwendung gelangte ein Weissöl mit der Dichte 0,845, ein Sulfonat, das gemäss Vers.-Nr. 18 hergestellt worden war, jedoch mit wässrigem NH_3 neutralisiert wurde (Produkt war flüssig), sowie festes Sulfonat, wie es bei Versuch Nr. 20 anfiel.

Zunächst wurde das Sulfonat im Öl (zusammen jeweils 10 g) gelöst, in eine Emulgiermaschine (zum Dampfen) gegeben und innerhalb 35 Minuten 990 ccm 60° warmes, destilliertes Wasser zugegeben. Anschliessend wurde noch 5 Minuten weiter umgepumpt. Die Emulgiermaschine machte 60 - 80 Pumpenhübe je Minute. Die Emulsion wurde in einen Schüttelzylinder gegeben und nach 2 Tagen abgelesen, wieviel ccm aufgerahmt waren. Diese Aufrahmung wurde in % der in den Schüttelzylinder gegebenen Menge Emulsion angegeben.

3294

Die Versuchsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Vers. Nr.	Sulfonat g	Weissöl g	Sulfonat Weissöl g	Aufrauhung n. 2 Tagen in %	Bemerkungen
1	1,67	8,33	1 : 5	0,7	
2	2,86	7,14	2 : 5	0,8	Sulfonat entsprechend Vers. Nr. 18, mit wässr. NH_3 neutralisiert
3	3,75	6,25	3 : 5	1,0	
4	4,45	5,55	4 : 5	0,2	
5	5,0	5,0	5 : 5	Spuren	
6	5,45	4,55	6 : 5	-	
7	5,85	4,15	7 : 5	-	
8	6,15	3,85	8 : 5	-	
9	1,67	8,33	1 : 5	2,5	
10	2,86	7,14	2 : 5	2,0	
11	3,75	6,25	3 : 5	2,0	

Die Tabelle zeigt, dass man erst eine beständige Emulsion erhält, wenn man 6 Teile Sulfonat + 5 Teile Weissöl verwendet (Versuch Nr. 6). Bei dem Sulfonat aus Versuch 20 würde der Wert wahrscheinlich noch ungünstiger liegen, wie es der Vergleich der Aufrauhung in beiden Versuchsreihen zeigt. Die Versuche mit dem Sulfonat Nr. 20 konnten nur bis zu einem Mischungsverhältnis Sulfonat : Weissöl = 3 : 5 durchgeführt werden, da kein Material mehr für weitere Versuche zur Verfügung stand.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun untersucht, ob man durch Zusatz geringer Mengen Nachlaufettsäure sowie eines weich-

machenden Mittels (Butanol) zu einer beständigen Öl-in-Wasser-Emulsion mit geringerem Sulfonatanteil gelangen kann. Dies war deshalb erwünscht, weil die Avivagemittel, die lediglich auf Sulfonatbasis hergestellt waren, der Seide noch nicht den weichen Griff verliehen, wie es die bisherigen Avivagemittel taten.

Bei der Herstellung dieser Emulsionen wurde der Sulfonat-Öl-Lösung ein konstanter Anteil an Nachlauffettsäure und Butanol zugegeben. Die Menge Öl + Sulfonat blieb unverändert, während das Verhältnis dieser beiden Komponenten zueinander verändert wurde. Ausserdem wurde dem Wasser eine der Säurezahl der Nachlauffettsäure (177,7 mg KOH/g Säure) entsprechende Menge NaOH zugegeben. Im Übrigen wurden die Emulsionen genau so wie in der ersten Versuchreihe dargestellt. Die Versuchsergebnisse zeigt die nachfolgende Tafel:

Vers. Nr.	Nachlauf- fettsäure g	Butanol g	Sulfonat g	Weissöl g	Sulfonat Weissöl g	Aufräumung n. 2 Tagen in %	Bemerkungen
12	1,25	1,25	-	10	-	1,5	Vergleichs- versuch
13	1,25	1,25	1,67	8,33	1:5	0,5	Sulfonat entspr. Vers Nr. 18 mit wässr. NH ₃ neutrali- siert
14	1,25	1,25	2,86	7,14	2:5	0,5	
15	1,25	1,25	3,75	6,25	3:5	-	
16	1,25	1,25	1,67	8,33	1:5	1,0	Sulfonat von Vers. Nr. 20
17	1,25	1,25	2,86	7,14	2:5	1,0	
18	1,25	1,25	3,75	6,25	3:5	0,3	

Aus diesen Versuchen ist erkennbar, dass ein Fettsäurezusatz den Sulfonatanteil in der Emulsion erheblich herabsetzen kann. Es ist dies nicht weiter verwunderlich, da ja schon lediglich ein Fettsäurezusatz zum Weissöl eine, wenn auch wenig beständige, Emulsion bildet (Nr. 12). Im übrigen kann man auch aus dieser Versuchsreihe erkennen, dass ein flüssiges Sulfonat (Vers. Nr. 13, 14, 15) besser ölemulgierend wirkt als ein festes Produkt (Vers. Nr. 16, 17, 18).

Es wäre nun weiter zu untersuchen, ob ein niedriger sulfoniertes, flüssiges Produkt als das bisher verwendete ein noch besseres Emulgiervermögen zeigt. Des weiteren wäre die Frage der Herstellung und Eignung von Heissdampfzylinderölemulsionen sowie von Bohrölen auf Sulfonatgrundlage zu prüfen.

7) Vergleich der Sulfonate aus synthetischem Spindelöl mit Konkurrenzfabrikaten.

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften einiger Konkurrenzfabrikate zusammengestellt. Was nun zunächst die Schaumzahlen anbetrifft, so kann man in der Zusammenstellung erkennen, dass kein Produkt von anderen Firmen die Kernseife erreicht. Erstaunlich ist besonders die niedrige Schaumzahl des Mersols. Auch bei unseren Produkten lag die Schaumzahl im allgemeinen niedriger, obwohl es in einzelnen Fällen bei der Reproduktion von Sulfonierungsversuchen gelang, die Schaumkraft der Kernseife noch zu übertreffen. So hatte ein Sulfonat aus synthetischem Spindelöl, bei 0° mit 3 Mol 25 % Oleum hergestellt, bei 25° eine Schaumzahl von 18,4 ccm. Die Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit,

die bei der Kernseife ausserordentlich gering ist, lag bei den Konkurrenzzeugnissen (mit Ausnahme von Nokal) auch im allgemeinen wesentlich niedriger als bei unseren Produkten. Die Depression der Oberflächenspannung (vgl. Abb. 8 u. 9) bewegt sich beim Nokal in derselben Grössenordnung wie bei unseren Produkten mittlerer Kapillaraktivität, wird jedoch von unseren Spitzenprodukten noch übertroffen. Allerdings erreichte die Depression der Oberflächenspannung bei keinem unserer Produkte den Wert des Marsols.

wichtig für die voraussetzliche Güte eines Textilhilfsmittels sind jedoch die oben bereits wiederholt erwähnten Waschversuche. Bei den Probewaschen mit reinen Sulfonaten zeigte z.B. Nokal ein wesentlich schlechteres Verhalten als unsere zum Vergleich herangezogenen Sulfonate. Beim Vergleich von Rif-Seifenpulver sowie von Rif-Beinwaschmittel mit den Seifenpulvern auf Sulfonatbasis, wie sie von uns zu Probewaschen benutzt wurden, zeigte sich, dass unsere Seifenpulver sämtlich das Rif-Seifenpulver an Reinigungskraft wesentlich übertrafen, während das Rif-Beinwaschmittel zwischen Ansatz Nr. 4 und 2, also an dritter Stelle lag. Es darf als sicher gelten, dass bei weiteren systematischen Versuchen die Güte unserer Waschpulver noch wesentlich verbessert werden kann, so dass noch eine weitere Annäherung an die Waschkraft der Marsëiller Seife durchaus im Rahmen des Möglichen liegt.

Produkt	Schaumzahl		Schaumbest.		Beständigkeit gegen			Oberflächenspannung											
	ccm	50	25	50	Kalk DH.	Bittersalz ccm	Säure ccm/60	1 g/l	20	40	60	0,5 g/l	20	40	60	0,25 g/l	20	40	60
Kernseife	16,8	8,1	130	114	7,3	4,2	1,5	1,0	1,5	41,7	40,7	38,3	50,0	48,9	46,3	60,0	58,4	56,8	
Nekal BX	2,5	2,2	108	90	14,7	21,8	1,5	1,3		36,3	36,0	32,0	44,7	44,0	40,3	49,5	47,8	45,3	
Mersol	7,7	5,4	96	85	nicht klar wasserlöslich														
Igepal C	6,3	6,5	108	108															
Supralan konz.	8,2	4,9	108	91															
Texapon	10,3	5,9	99	84															

39.- 3293

d. Schluss.

1) Zusammenfassung.

Die bei der Herstellung von synthetischen Spindelölen mit Schwefel-
 säure bzw. Natriumhydroxid durch Zentralisation mit Natrium-
 sulfat erhaltene Flüssigkeit. Je nach den Versuchsbedingungen
 enthalten die Flüssigkeiten 1 bis 2 Mol Natrium sulfat, mit
 dieser die elektrische Leitfähigkeit ist. Die erhaltenen Flüssigkeiten
 werden als Mittel zur Reinigung und Aufbereitung verwendet wer-
 den. Diese Flüssigkeiten sind als Netz-
 mittel zu verwenden sind. In Hinblick auf die Her-
 stellung von Spindelölen ist es sich als vorteilhaftesten,
 1 Mol Natrium sulfat, bezogen auf 1 Mol Spindelöl,
 2 Mol Natrium sulfat. Es ist es nicht einmal erforder-
 lich, die Flüssigkeiten zu versäufeln, da auch so in Wasser
 emulsierten klar flüssige Produkte erhalten werden. Für die
 Anwendung ist es bedauerlich, ob das bei der Zentralisation
 bei entstehende Natriumsulfat entfernt wird oder nicht.

Die Flüssigkeiten werden als vorteilhaftesten als Mittel in
 der Reinigung mit Soda, Natriumcarbonat, Natriumsulfat, Silbercarbonat usw.,
 als Mittel zur Reinigung verwendet. Die Wirkung der Flüssigkeiten
 ist zu untersuchen.

Die Flüssigkeiten sind, wenn sie richtig sulfoniert
 sind, als Netzmittel zu verwenden. Wenn sie sind sie geeig-
 net, als Netzmittel Verwendung zu finden, z.B. zur Her-
 stellung von Netzmitteln und Schmelzen.

2) Weitere Aufgaben.

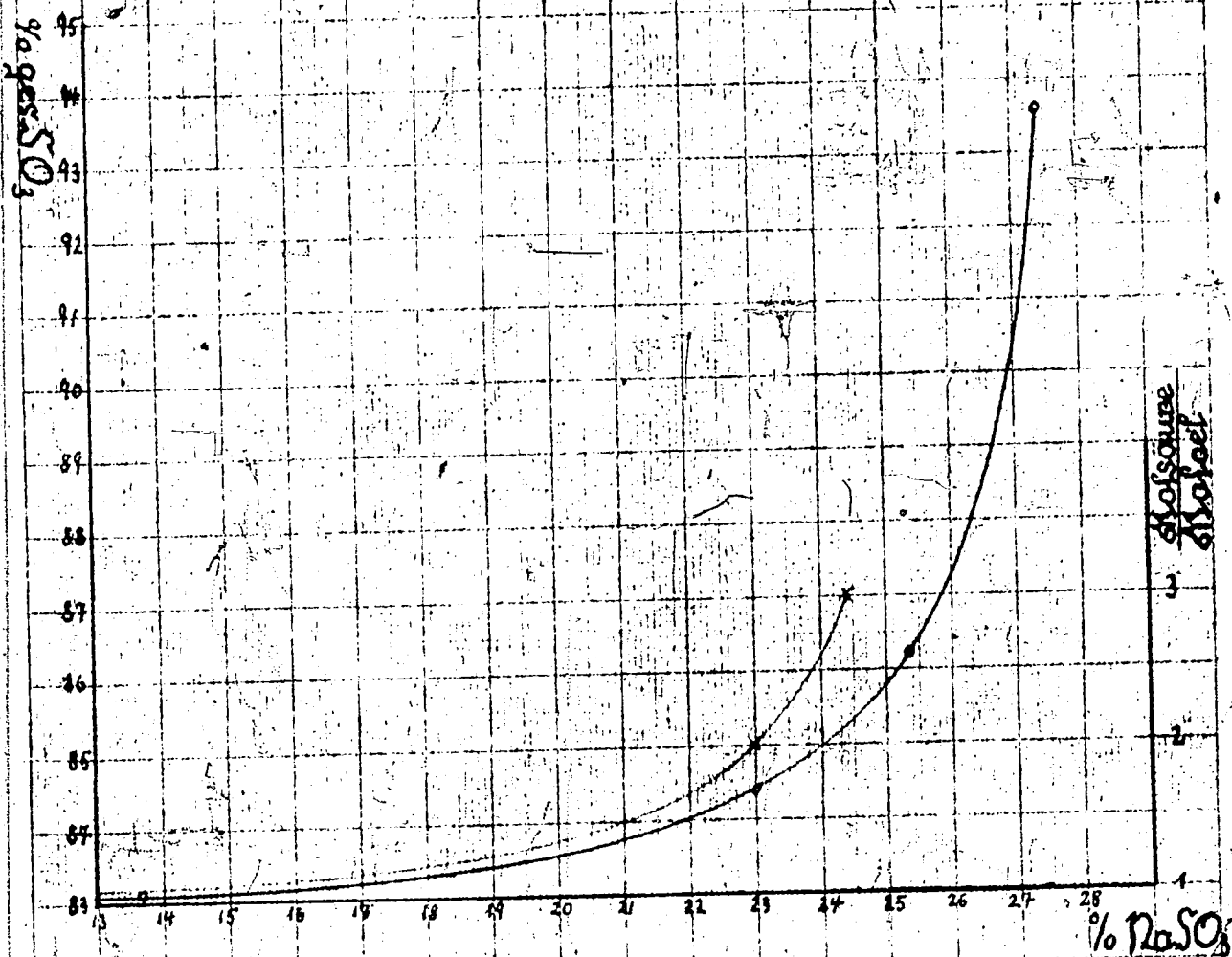
Als weitere Aufgabe bleibt zunächst die Sichtung der Wasch-

salven auf Sulfonatgrundlage in Grosswässchen festzustellen.
Schliesslich sind die Treibmittel noch verbesserungsbedürftig,
so die No. 10, die mit Treibmitteln auf Sulfonatgrundlage
behandelt wurde, noch nicht den gleichen Erfolg zeigt, wie ihn
die bisherigen Treibmittel hervorbringen. Schliesslich
muss auch die Herstellung und Erprobung von Bohrölen auf
Sulfonatgrundlage noch einiger Aufmerksamkeit.

Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen
Treibstoffwerk/Anlage IV

R. Müller Geller

Na₂SO₃ Gehalt in Abhängigkeit von
 der SO₂ Konzentration α und vom
 Molenhältnis x
 Abb. 1.



Schaumzahl, Schaumbeständigkeit
in Abhängigkeit vom Ölgehalt.

Abb. 2
50°

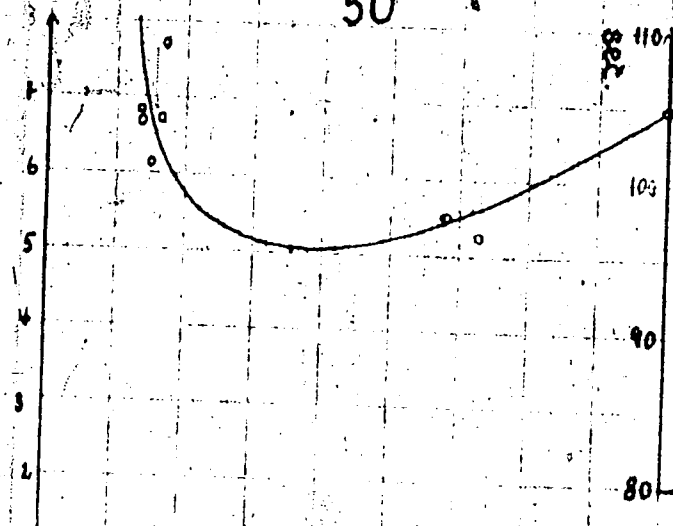
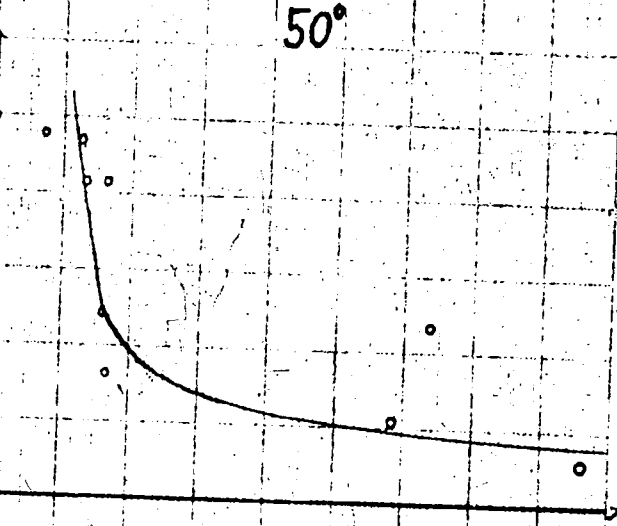
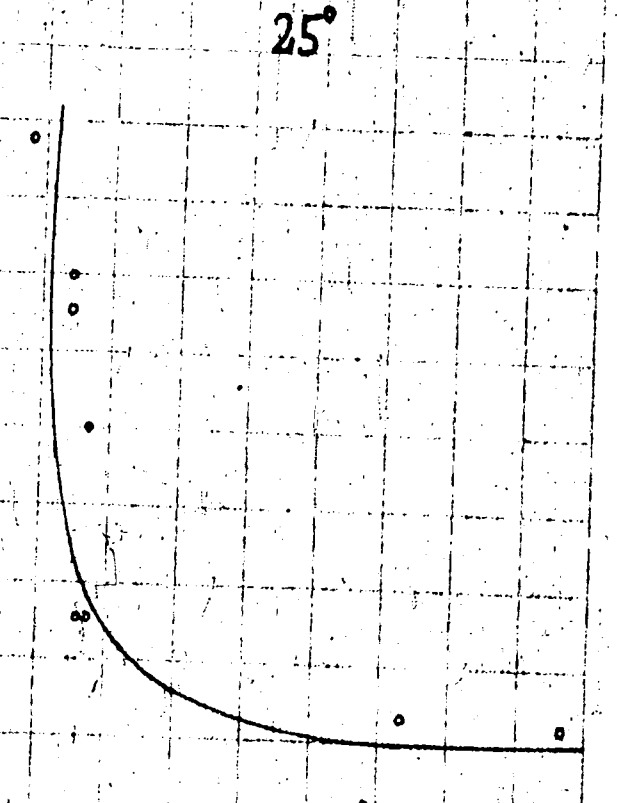
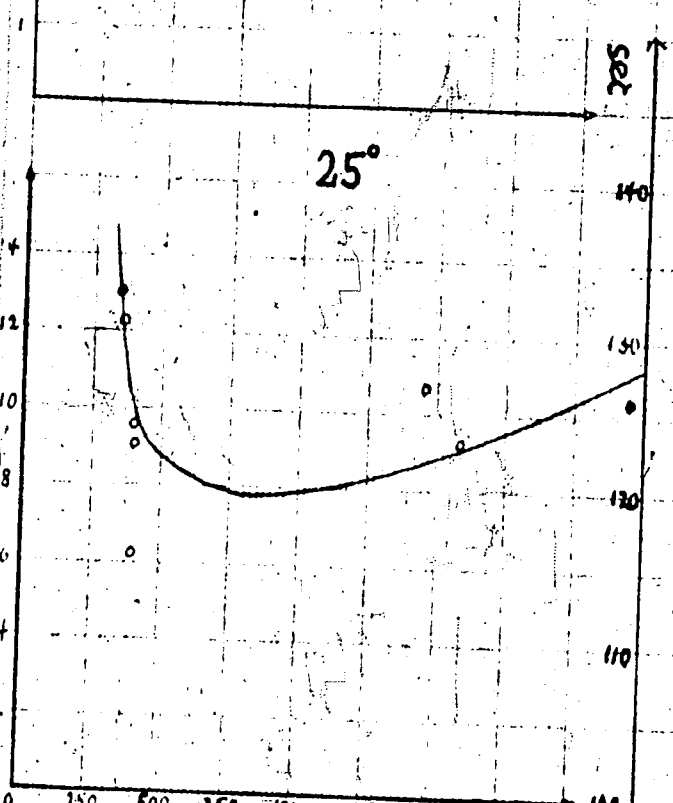


Abb. 3
50°



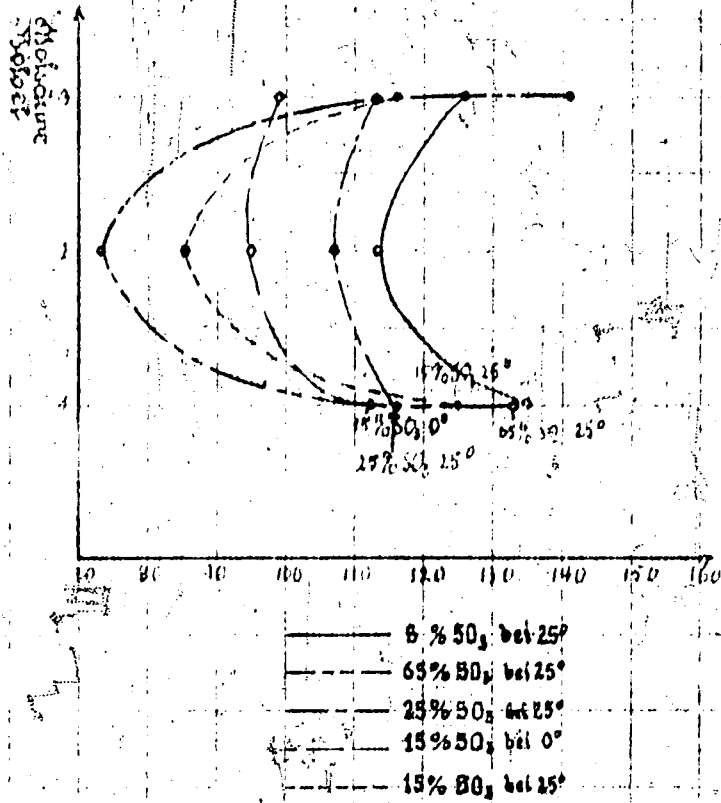
25°



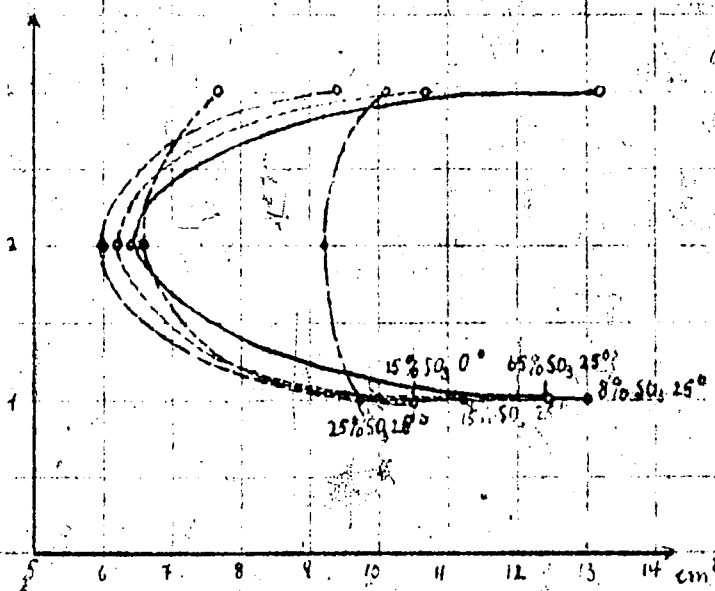
0 250 500 750 1000 1250 1500 1750 2000 Ölgehalt

Abb. 4

Schaumbeständigkeit bei 25°
und Molverhältnis.

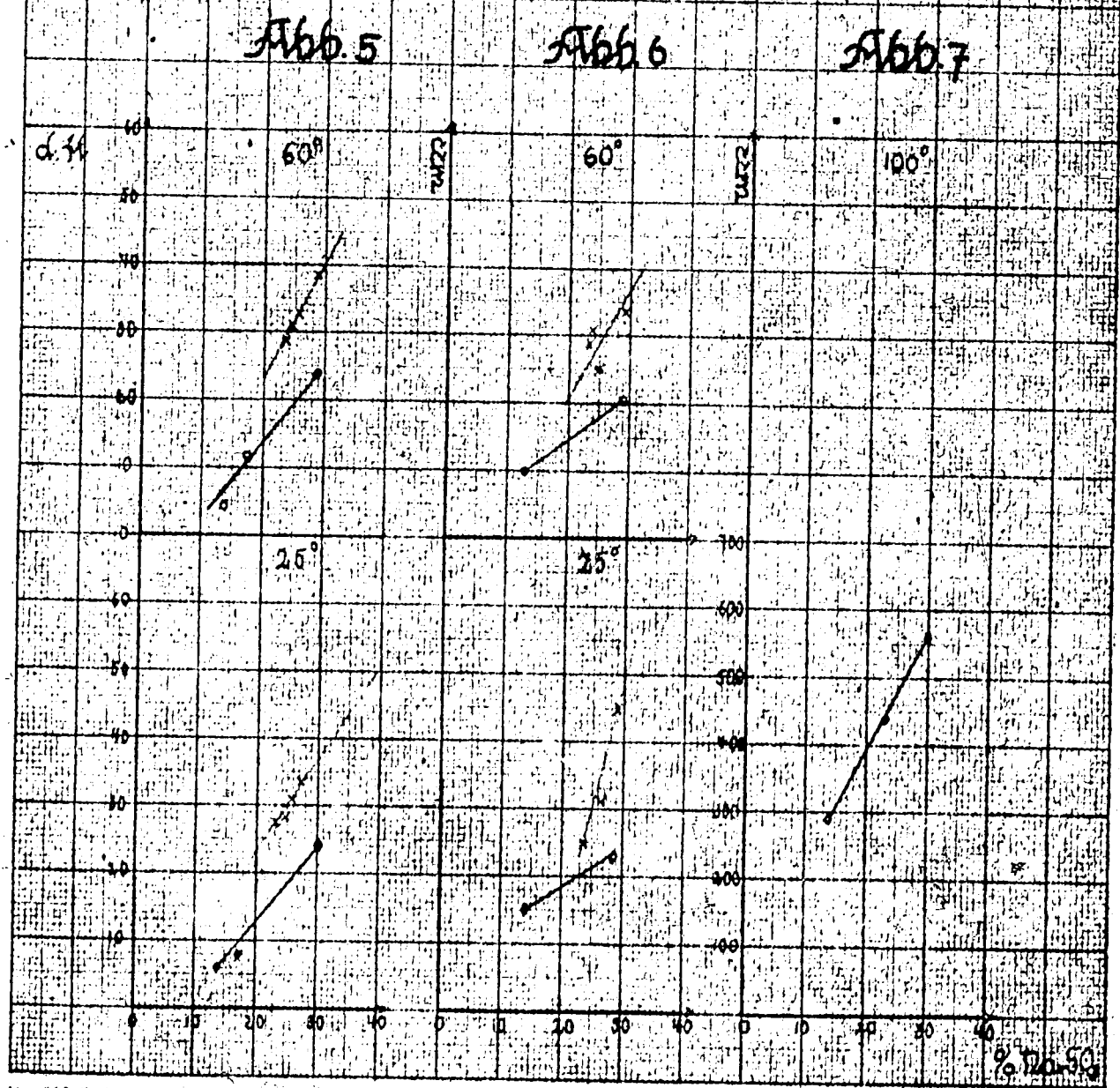


Schaumzahl bei 25° und
Molverhältnis.



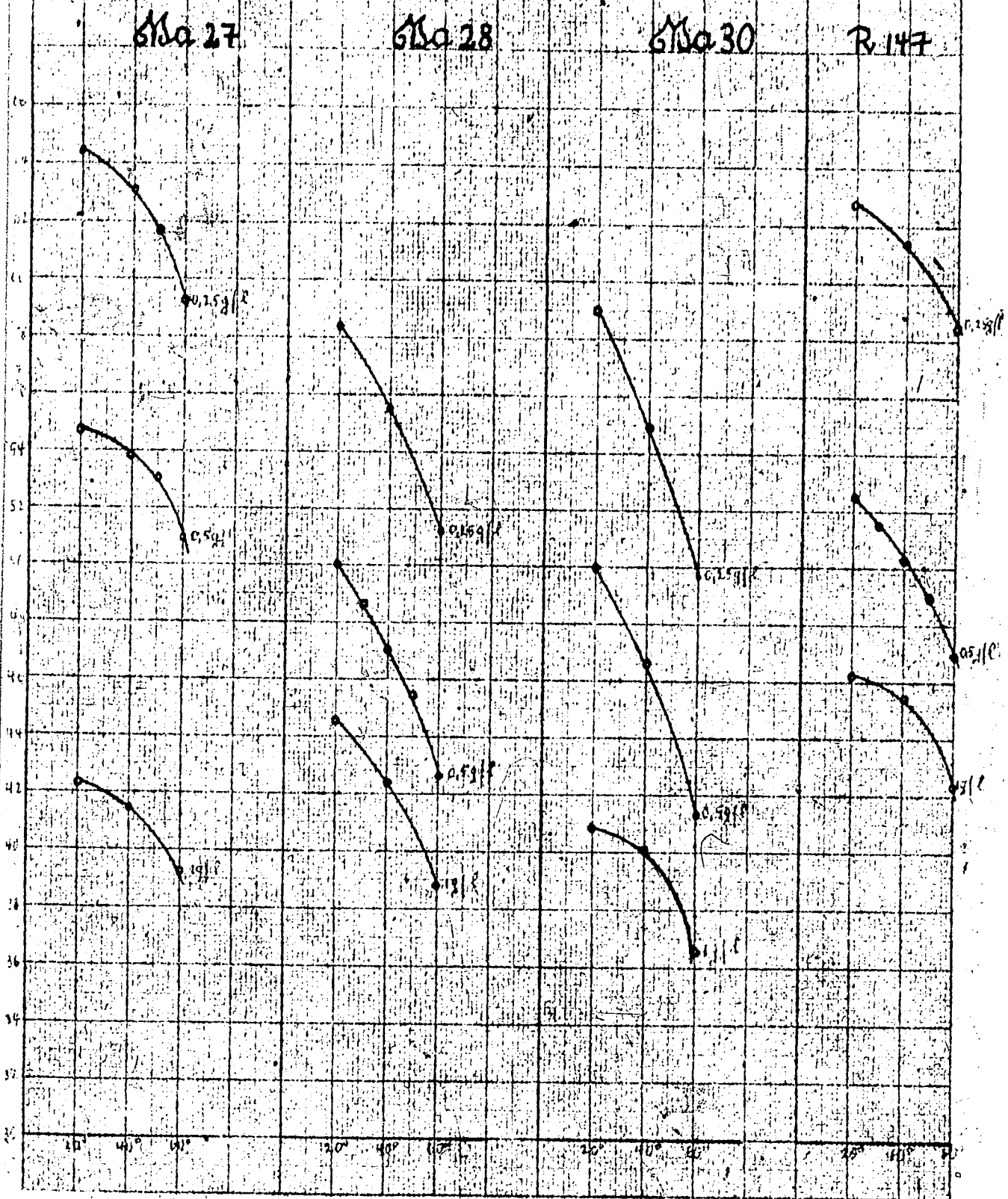
Kalk · Bittersalz · Säurebest. in Abhängigkeit vom Na₂SO₄ Gehalt

— x — hochmolekular
— o — niedermolekular



Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Temperatur und Konzentration

Abb. 8



Abhängigkeit der Oberflächenspannung von Temperatur und Konzentration.

Abb. 9

