

Herrn Dr. Reineke z. Verbleib

F. T. a

1000000001

66

224
A.K.F.

Ammoniaklaboratorium Op.

Journal-Auszug Nr.
vom 29. Aug. 1940

Dr. K ö l b l :

Prüfung der Eigenschaften von Seifen aus Fettsäuren von
der Kettenlänge C₁₀ - C₂₀ und aus Fraktionen der Seifen-
fettsäure aus der Paraffinoxydation.

Ammoniaklaboratorium Oppau

den 29. August 1940.

Dr. Kö/Nt.

Prüfung der Eigenschaften von Seifen aus Fettsäuren
von der Kettenlänge C₁₀ - C₂₀ und aus Fraktionen der
Seifenfettsäure aus der Paraffinoxydation.

Übersicht

- 1) Wasch- und Schaumeigenschaften von Seifen aus reinen Fettsäuren
C₁₀ - C₂₀.
- 2.) Wasch- und Schaumeigenschaften von Seifen aus 10 Fraktionen der
Seifenfettsäure W 1045.
- 3.) Die Eignung der 10 Fraktionen zur Herstellung von Seifenstücken;
die Eigenschaften der Seifen im Stück und in Lösung.

mg. G. Nitzel

1.) Die Schaum- und Wascheigenschaften der Seifen aus geradzah-
ligen Fettsäuren sind bereits eingehend untersucht worden (s. La-
bor-Bericht Nr. 1490 von Dr. Heinze). Wie aus den Laborberich-
ten Nr. 1595 (Dr. Schiller) und Nr. 1601 (Dr. B. Weiß und Dr. Haa-
se) hervorgeht, enthält die durch Oxydation von Paraffin herge-
stellte Seifenfettsäure PS_{14} neben einem geringen Anteil verschie-
dener Säuren (Oxysäuren, Ketosäuren u. a.) zu gleichen Teilen ge-
radzahlige und ungeradzahlige Fettsäuren. Es war daher von Interes-
se, das Verhalten der ungeradzahligen Fettsäuren in ihrer Wirkung
als Seifen zu untersuchen.

Ausgehend von Alkoholen mit gerader Kohlenstoffzahl wurden über die
Jodide und Cyanide die Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl
hergestellt. Diese wurden dann als Seifen der üblichen Untersuchung
betreffend Schaum- und Wascheigenschaften unterworfen. Wie aus den
Abbildungen 1 - 5 zu ersehen ist, fügen sich die Werte der Wasch-
und Schaumeigenschaften der ungeradzahligen Fettsäuren durchwegs
in den Kurvenzug der geradzahligen ein.

In der Waschwirkung auf künstlich angeschmutzte Wolle bei $45^{\circ}C$
zeigt sich der Maximalwert bei C_{17} (gegen C_{16} bei Dr. Heinze)
wobei das Maximum etwas breiter ist. In der Baumwollwäsche bei
 45° und $100^{\circ}C$ liegt das Maximum bei $C_{17} - C_{18}$, wobei die Kurve
bei $45^{\circ}C$ etwas tiefer ansetzt. Die Kurve für angeschmutzte Vistra
(Abb. 4) bei $45^{\circ}C$ ist der ^{für} Baumwolle ähnlich. Die Schaumwirkung
zeigt überaus hohe maximale Werte im Vergleich zu den Untersu-
chungen von Dr. Heinze (s. o.). Das Maximum, das von Dr. Heinze
bei C_{14} gefunden wurde, verbreitet sich noch auf C_{15} . Von ungefähr
 C_{13} bis C_{18} erreichen bzw. übertreffen die Seifen den Wert der
Nurpurseife.

2.) Zum Vergleich mit obigen Fettsäuren wurde die Seifenfettsäure
 PS_{14} über die Methylester in 10 gewichtsgleiche Fraktionen im Va-
kuum destilliert (Tab. 1). Die Fraktionen wurden verseift, die
Säuren in Freiheit gesetzt und zu Seifen verarbeitet. Die Lösungen
der letzteren wurden dann der üblichen Untersuchung unterworfen.

Vergleicht man die Schaumfähigkeit der Seifen aus den einzelnen
Fraktionen (Abb. 6) mit der Schaumfähigkeit der einzelnen Fettsäu-
ren, so fällt vor allem der Unterschied in der Höhe der maxi-
malen Werte auf (160% gegen 105 bzw. 80%). Das Maximum ist für

Tabelle 1

100000397

Fraktions Nr.	Siedebereich (Dampf)	Druck m/m Hg	Vz des Esters	mittl. Ketten- ^{x)} länge der Fett- säuren.	OH-Zahl
1	62-110°C	1,5	282,5	11	0
2	110-124	"	266,0	12	-
3	124-138	"	252,5	12,5	0
4	138-149	"	241,0	13,5	-
5	149-162	"	226,0	14,5	0
6	162-170	"	215,0	15,5	-
7	170-178	"	201,5	16,5	0
8	178-188	"	191,0	17,5	-
9	188-199	"	180,0	18,5	0
10	199-210	"	161,5	21,5	-
Rückst.	-	"	143,0	24,5	0

destilliertes Wasser gegen C_{13} verschoben.

Ebenso fällt beim Vergleich der Kurven der Waschwirkung der reinen Seifen und der Fraktionen der Unterschied in der Höhe des Maximums, sowie dessen Verschiebung gegen die niedrigeren Kettenlängen bei den Fraktionen auf (Abb. 7). Bei letzteren liegt das Maximum für Wolle und Baumwolle bereits bei C_{15} , während bei den reinen Seifen der maximale Wert bei C_{17} bzw. C_{18} liegt. Der bis zu C_{14} - C_{15} ähnliche Verlauf der beiden Kurvenpaare läßt darauf schließen, daß die höheren Fraktionen verunreinigt sind. Über die Art der Verunreinigung kann auf Grund vorliegender Daten nichts ausgesagt werden.

x) Die angegebene Kettenlänge ist aus der Verseifungszahl berechnet und stellt einen Mittelwert der in den Fraktionen vorliegenden Säuregemische dar.

3.) Weiters wurde nun versucht, aus den einzelnen Fraktionen der Seifenfettsäure pilierte Seifen herzustellen. Während es möglich war, aus den einzelnen Fraktionen von 1 - 7 ^{x)} noch einen Seifenstrang aus der Strangpresse zu bekommen, zerfiel von Fraktion 8 aufwärts der Seifenstrang und es konnte kein Seifenstück erhalten werden. Es wurde bereits früher festgestellt (Journalauszug Nr.212 von Dr. Luther), daß reine Undecan-, Palmitin- und Stearinsäure für sich allein keine pilierten Seifenstücke ergeben. Seife aus Caprinsäure läßt sich nur schlecht pilieren. Fraktionen aus Paraffinfettsäuren, die vorwiegend C₉, C₁₀, C₁₁ und C₁₄ enthielten, ergaben pilierbare Seifenstücke. Die Seifen aus den Fraktionen 1 - 7 wurden dann der Gebrauchsprüfung, wie sie von Dr. Luther angewendet wurde, unterzogen. Das Resultat ist in Tabelle 2 und Abb.8 wiedergegeben.

Tabelle 2.

Vers.Nr.	Fraktions Nr.	Mittl. Kettenl.	Schaumzahl Rheinwasser	Anzahl d.Risse	Abrieb in g.
860	1	11	4,5	0schuppig	9,4
861	2	12	4,5	4	6,6
862	3	12,5	4,8	10	4,8
863	4	13,5	4,0	19	3,8
864	5	14,5	3,9	17	3,5
865	6	15,5	1,8	10	4,0
866	7	16,5	0,25	6 schup.	3,9

Zur Ermittlung der Schaumzahl werden die Seifen in gleichen Zeitabständen zehnmal unter denselben Bedingungen wie bei gewöhnlicher Handwäsche abgewaschen, wobei abwechselnd eine Hand gespült

x)
Da Fraktion 7 zur Herstellung von Stückseifen nicht ausreichte, wurde 2/3 Fraktion 7 und 1/3 Fraktion 8 zusammen gegeben. Der Einfachheit halber wird immer Fraktion 7 angegeben.

mit dem der anderen Hand anhaftenden Schaum wieder eingeseift. ^{wird} Das Mittel aus der Zahl der Wiederholungen ergibt die Schaumzahl. Nach dem Abtrocknen wird die Anzahl der Risse und der Gewichtsverlust festgestellt.

Die bis Fraktion 5 gute Schaumfähigkeit nimmt bei den höheren Fraktionen sehr stark ab, was auch mit der Schaumfähigkeit der Lösungen aus den Fraktionen in Einklang steht (s. Abb. 6). Merkwürdigerweise durchläuft die Anzahl der Risse ein Maximum. Die Seifen aus den niedersten Fraktionen zeigen feine Risse, die nicht als solche gewertet werden und dadurch ein falsches Bild geben. Die Abnahme der Risse bei Fraktion 6 und 7 steht zu der Tatsache, daß die nächst höhere Fraktion keine pilierbare Seife mehr gibt, in Widerspruch.

Weiters wurde die Seife einer Prüfung unterworfen, die auch von Dr. Luther schon verwendet wurde. Die Seifen werden 1/2 Stunde in destilliertes Wasser gelegt, die Gewichtszunahme festgestellt, hierauf im Vakuum mehrere Stunden getrocknet, die Gewichtsabnahme und die Anzahl der auftretenden Risse festgelegt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Tabelle 3.

Vers.Nr.	Fr. Nr.	Gewichtsänderung in g ^{x)}		Anzahl d. Risse	Wasserabgabe im Vakuum x2)
		in Wasser	im Vakuum		
860	1	- 7,5	- 8,3	0 streifig	0,8
861	2	- 3,5	- 5,4	7	1,9
862	3	0,5	- 3,5	22	4,0
863	4	- 2,1	- 1,6	24	3,7
864	5	1,8	- 1,9	22	3,7
865	6	0,5	- 2,8	13	3,3
866	7	0,5	- 3,1	8	3,6

x) Auf das Trockengewicht der Seife vor dem Versuch bezogen, der positive Wert bedeutet Zunahme, der negative Abnahme.

x2) Differenz der Spalte 3 und 4.

Von den niederen Fraktionen geht beim Quellen im Wasser ein beträchtlicher Teil in Lösung. Bei der Kettenlänge von C₁₄ zeigt sich eine maximale Quellung, die mit steigender Kettenlänge wieder abnimmt. Die Wasserabgabe im Vakuum beginnt mit kleinen Werten bei den ersten Fraktionen, um ungefähr ab Fr. 4 konstant zu werden. Die Anzahl der Risse nach dem Trocknen im Vakuum durchläuft ebenso wie die Ribbildung während des Gebrauches ein Maximum bei der 4. Fraktion. Allerdings sind in der Anzahl der Risse andere Erscheinungen der Oberfläche, wie Schuppenbildung, Klebrigkeit usw. nicht ausgedrückt. Ebenso kann zwischen großen und kleinen Rissen nicht unterschieden werden. Es wäre anzunehmen, daß mit der Abnahme der Pilierrfähigkeit eine Erhöhung der Anzahl der Risse auftritt.

Aus den ersten fünf Fraktionen wurde dann eine Seife hergestellt, die folgende Eigenschaften aufwies:

Tabelle 4. Gebrauchsprüfung.

Vers.Nr.	Frakt.Nr.	Schaumzahl Rheinwasser	Anzahl der Risse	Abrieb.
890	1 - 5	2,9	3	3,4

Quellprüfung.

Vers.Nr.	Gewichtsänderung in Wasser	im Vakuum	Anzahl der Risse	Wasserabgabe im Vakuum
890	0,5	- 2,0	3	2,5

Obwohl die Seife Nr. 890 aus gut schäumenden Fraktionen hergestellt ist, ist der Schaumwert und demgemäß auch der Abrieb niedrig. Merkwürdigerweise ist die Anzahl der Risse sehr niedrig, was wahrscheinlich auf einen Mischeffekt zurückzuführen ist. Es hat sich auch

bei späteren Versuchen herausgestellt, daß Natronseifen von Fettsäuren die durch Destillation ihres Ester gereinigt wurden, nur geringe Ribbildung aufweisen.

Von den einzelnen Fraktionen wurde auch die 5%ige Lösung ihrer Na - Seifen auf p_H (bei $90^{\circ}C$), rel. Viskosität ($60^{\circ}C$) und Oberflächenspannung (Ringabreißmethode bei $60^{\circ}C$) untersucht. Aus der Abb. 9 ist zu ersehen, daß mit steigender Kettenlänge ein schwacher Anstieg im p_H , gemäß einer stärkeren Hydrolyse, vorhanden ist. Die Oberflächenspannung fällt, wie erwartet, und durchläuft ein Minimum bei Fraktion 7 und 8. Die Viskosität steigt und erreicht bei Fraktion 9 einen maximalen Wert.

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

- 1.) Wasch- und Schaumfähigkeit von Seifen aus ungeradzahligen Fettsäuren entsprechen durchaus den Werten ihrer geradzahligen, benachbarten Fettsäuren.
- 2.) Die Wasch- und Schaumfähigkeit von Seifen aus Fraktionen der Seifenfettsäure erreichten nicht die hohen Werte der einzelnen reinen Fettsäuren. Die maximalen Werte sind etwas gegen niedrige Kettenlängen verschoben.
- 3.) Aus den einzelnen Fraktionen allein konnte bis Fraktion 7 eine pilierte Seife hergestellt werden. Bei der Gebrauchsprüfung zeigte ein Maximum der Rißbildung bei der Kettenlänge $C_{13} - C_{14}$. die Schaumfähigkeit nahm bei den höheren Kettenlängen stark ab.

~~V. W. G.~~

Waschwirkung reiner Seifen.

Abb. 1

Wolle 45°C

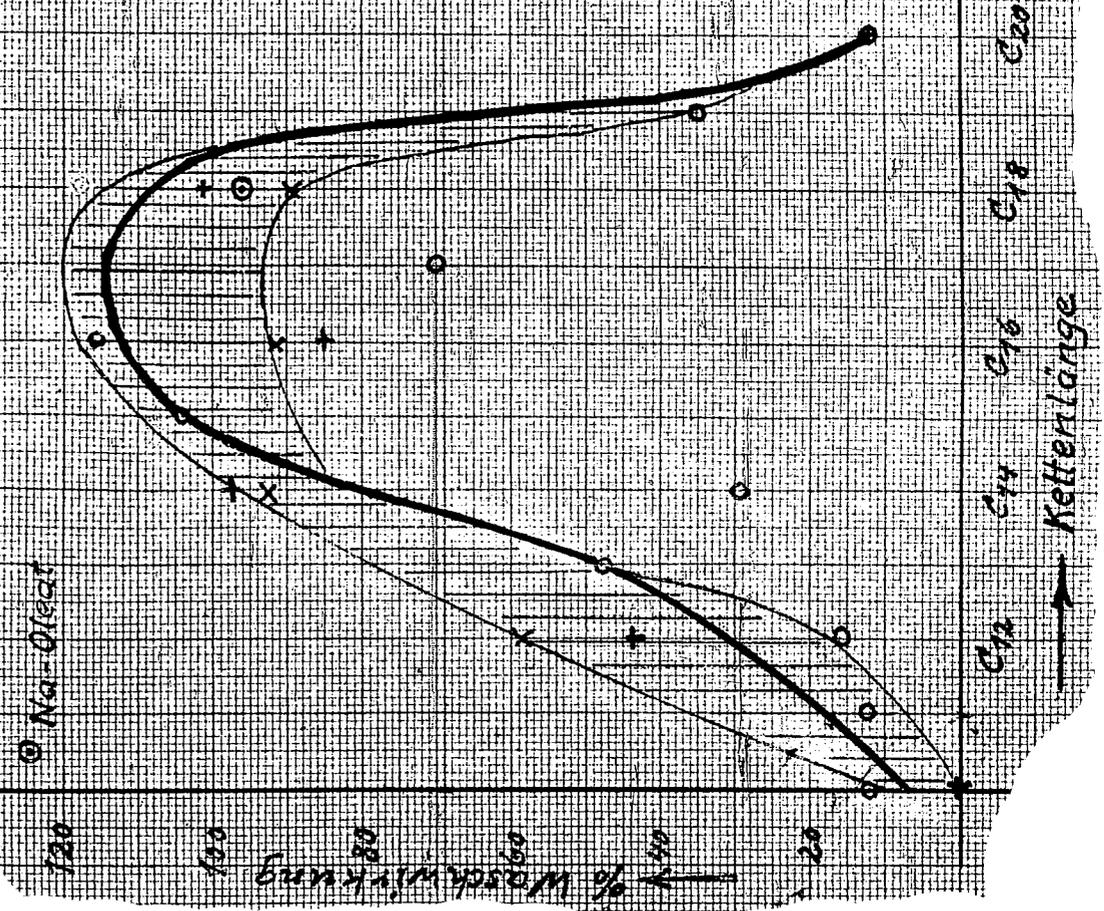


Abb. 2

Baumwolle 45°C

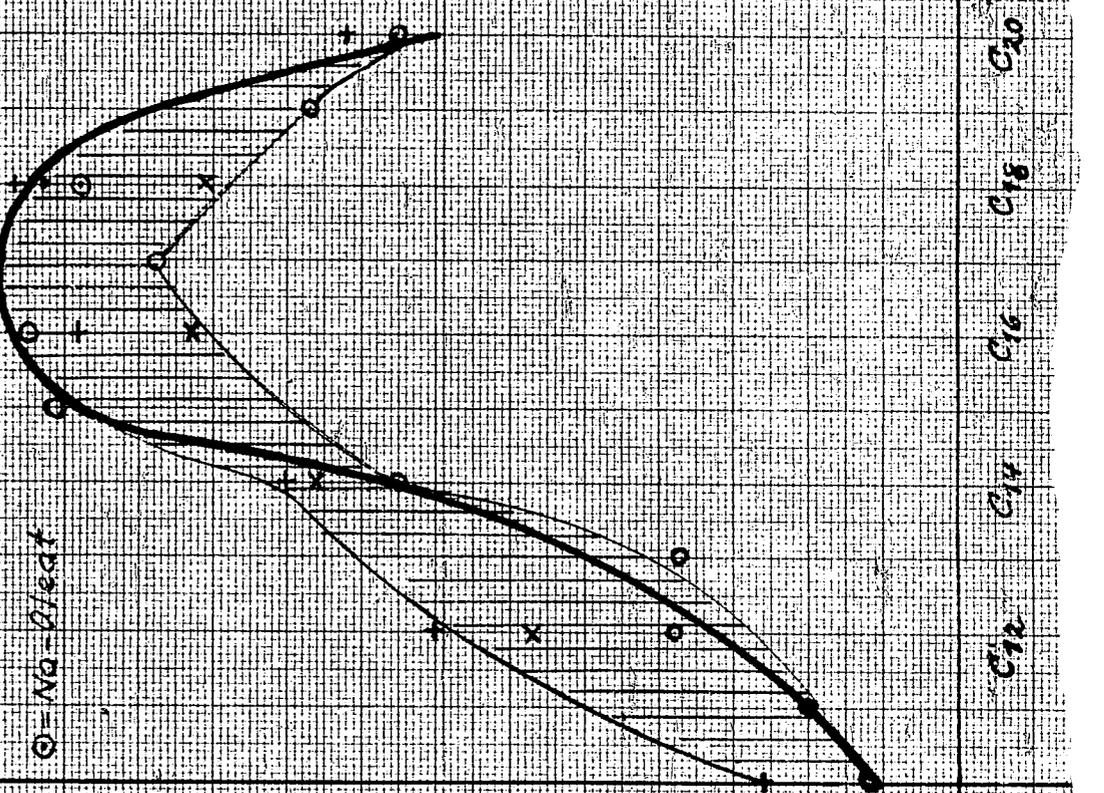
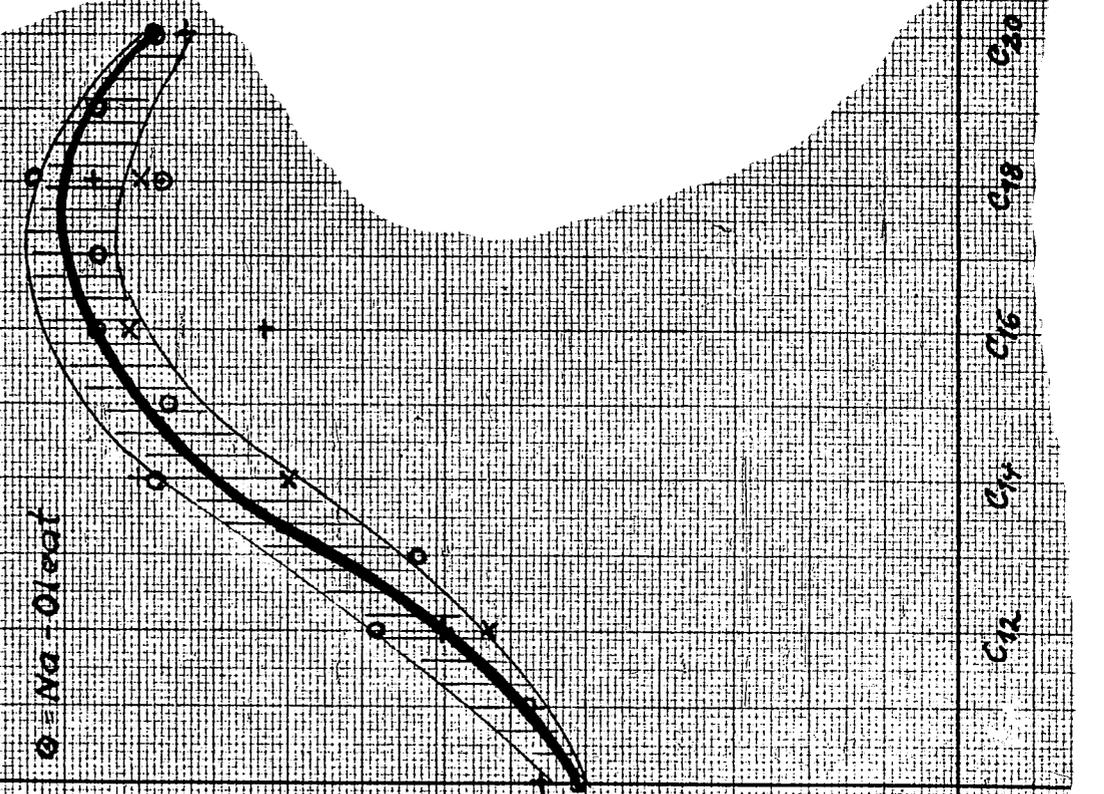


Abb. 3

Baumwolle 100°C



Waschwirkung reiner Seifen

Abb. 4

Vistra 45°C

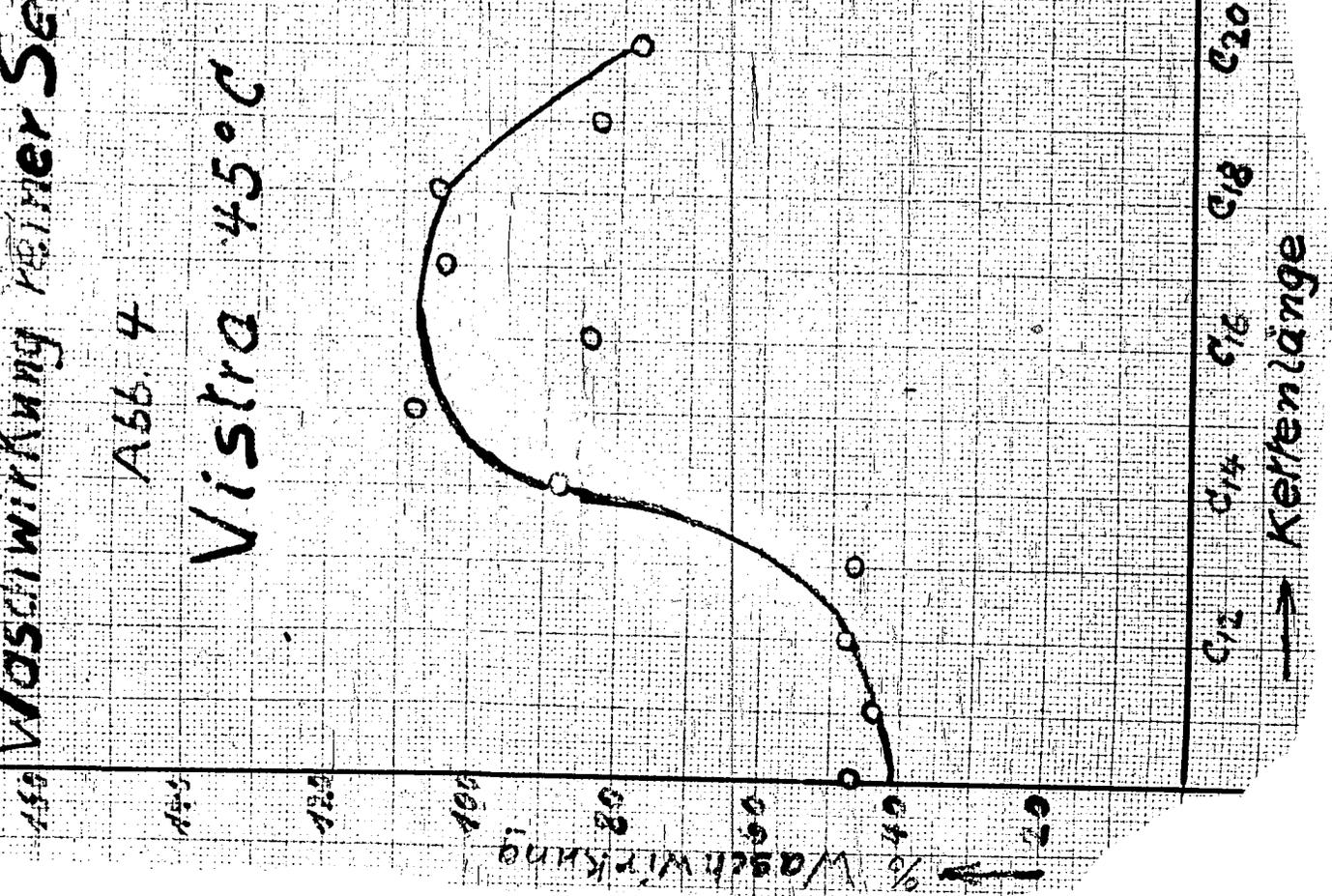


Abb. 5

Schaumfähigkeit

reiner Seifen
in dest. Wasser
" " " " " "

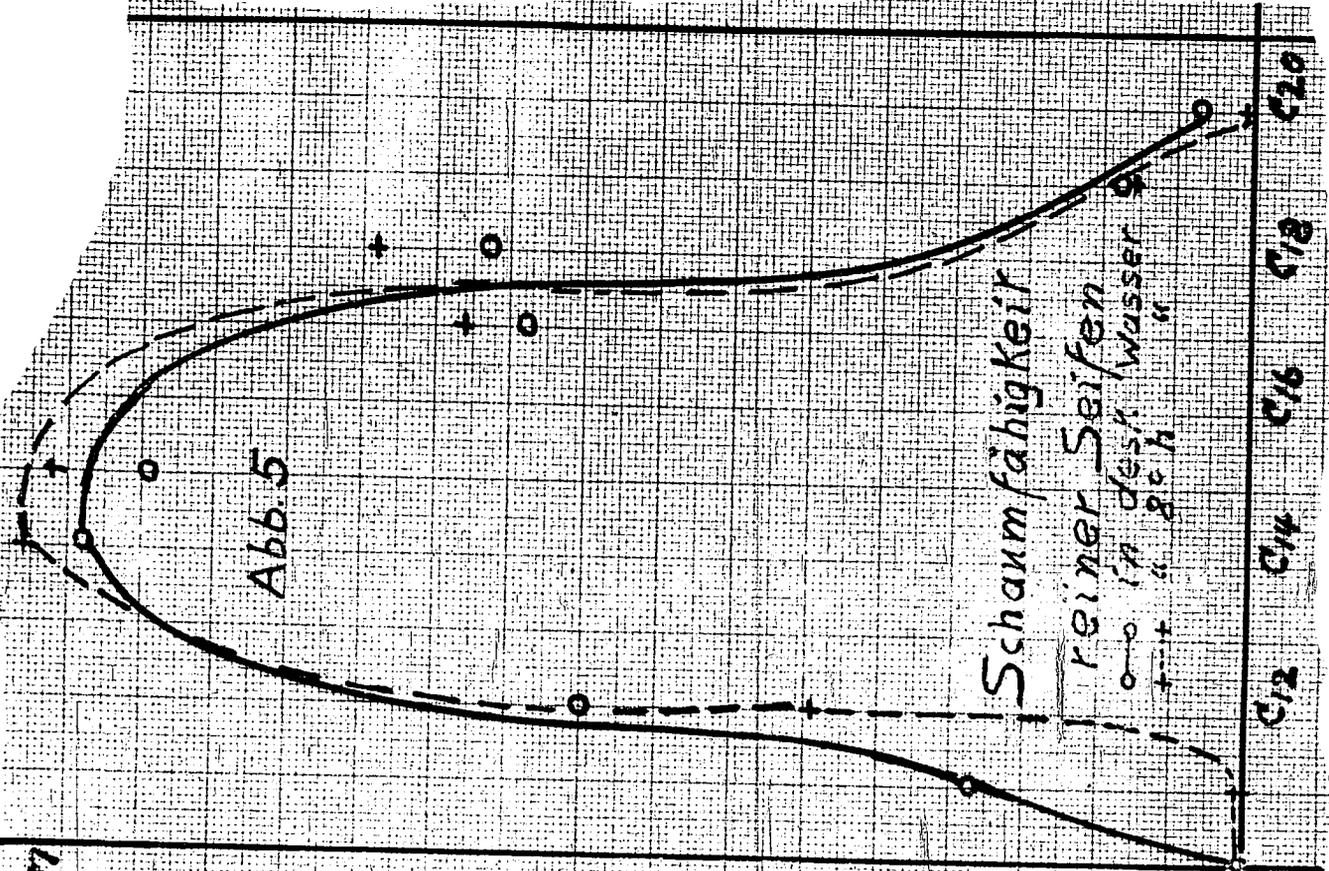


Abb. 6

Schaumfähigkeit

○ in dest. Wasser
+ in 80% "

reine Seife

Fraktion aus PSM

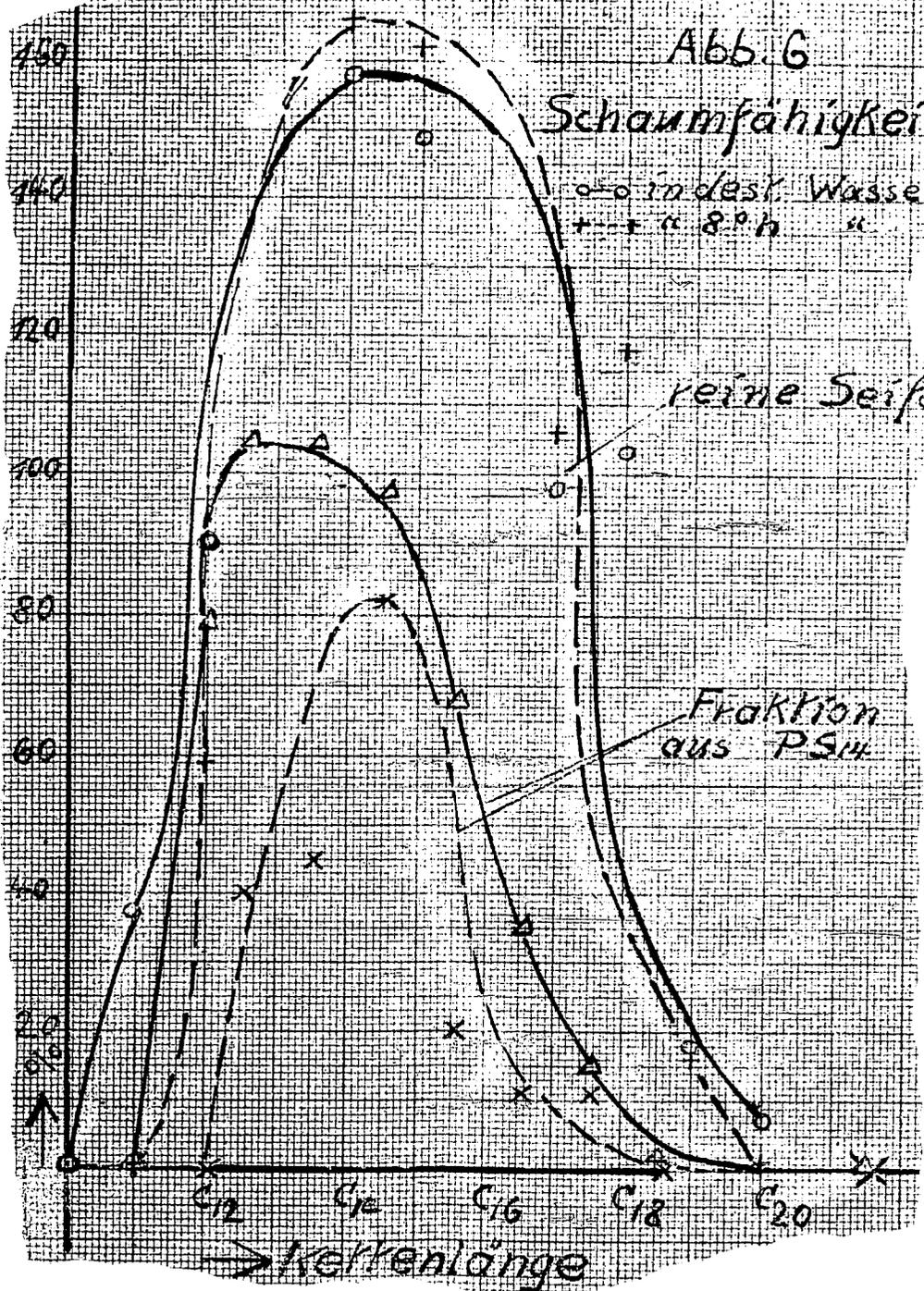


Abb. 7

Waschwirkung

— reine Seife
--- Fraktion aus PS_{14}

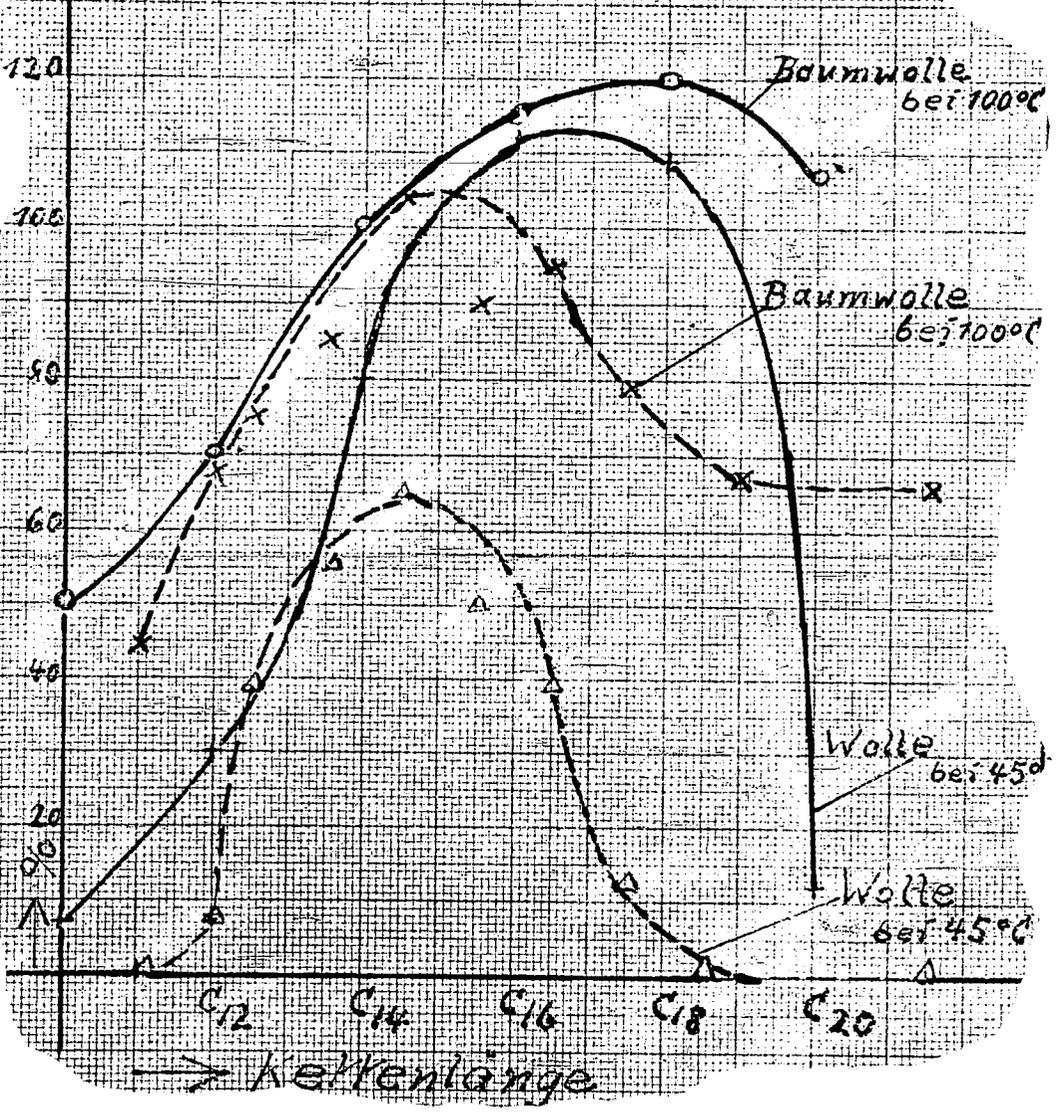


Abb. 8

Handwaschversuch

o = Risse
x = Abrieb
Δ = Schamm

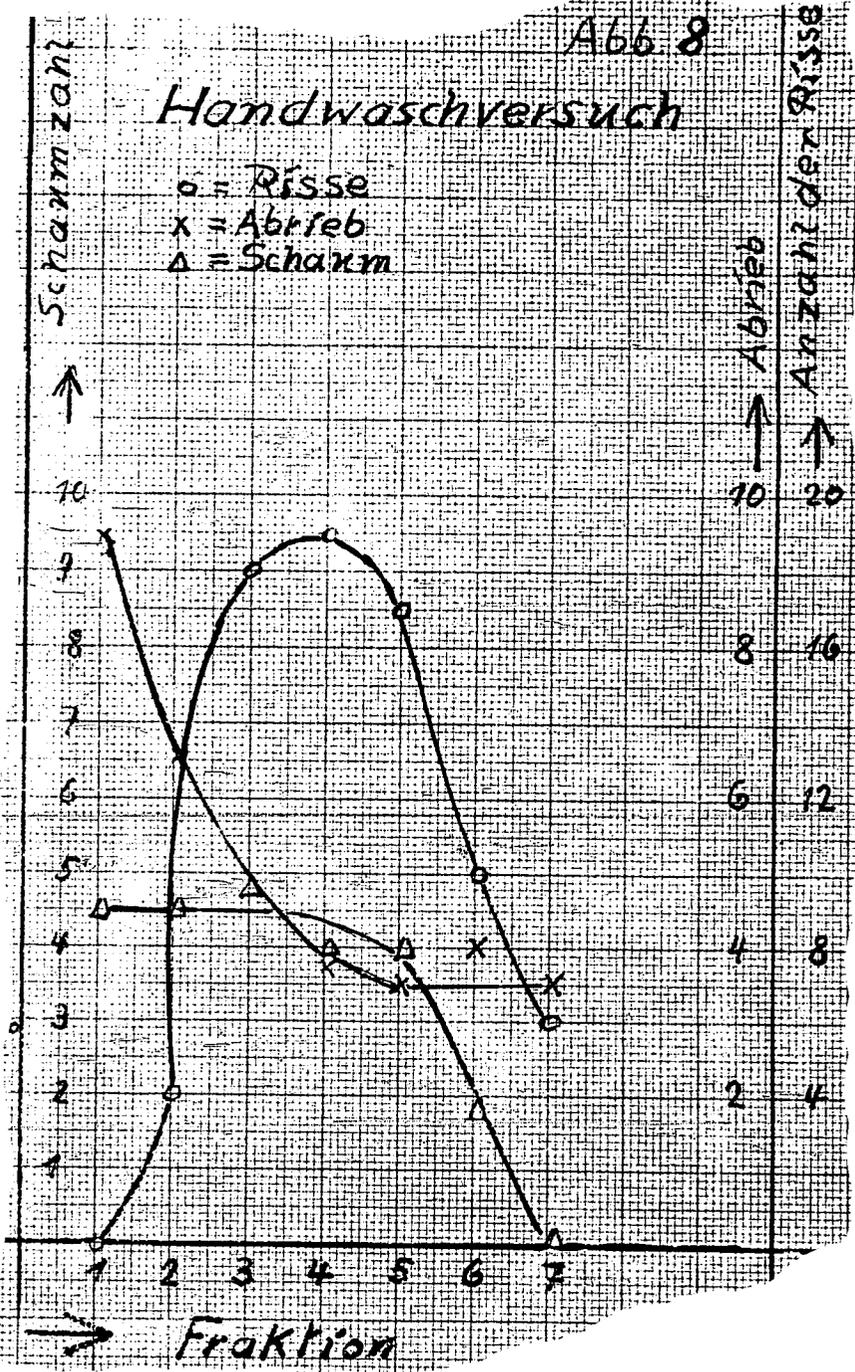


Abb. 9

