

1255

Tabelle 4.

| Lfd. Nr. | Bezeichnung der Probe | Oxydations-temperatur °C | Verseifungs-temperatur °C | Entfernung des Unverseifbaren | Gehalt d. Seife an Unverseifbarem | a) Waschwirkung in 80 hartem Wasser | | B) Prozent-Verhältnis der Schaumvolumina zu Nurpleuseife (Summe v. 3 g/l u. 5 g/l) in dest. 30 hartem Wasser (Ca+Mg) (Ca) Durchschnitt | | | | |
|----------|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | | | | 3 g/l | 5 g/l | (Ca+Mg) | (Mg) | (Ca) | (Ca) | (Ca) |
| a) | W I | 140 | 300 | extrah. | 3,0 | 50 | 70 | 70 | 15 | 0 | 20 | 30 |
| b) | W II | 115 | 125 | " | 4,2 | 75 | 80 | 80 | 70 | 50 | 90 | 70 |
| c) | W III | 115 | 300 | destill. | 1,6 | 80 | 85 | 80 | 70 | 65 | 90 | 80 |
| d) | Lurgi 2. Sendung | 115 | 125 | extrah. | 6,4 | 50 | 65 | 75 | 30 | 10 | 45 | 40 |
| e) | Lurgi 3. Sendung Fr. 2 (157-235) | 115 | 300 | destill. | 1,5 | 75 | 85 | 95 | 80 | 90 | 95 | 90 |
| f) | Lurgi 3. Sendung Fr. 3 (235-276) | 115 | 300 | " | 3,3 | 65 | 80 | 30 | 25 | 5 | 30 | 20 |
| g) | Mischung von e) und f) | 115 | 300 | " | 2,0 | 75 | 85 | 70 | 55 | 55 | 60 | 60 |
| | Nurpleuseife | - | - | - | 1 | 75 | 85 | (100) | (100) | (100) | (100) | (100) |

Tabelle 4a: Messungen nach der Extraktion des Unverseifbaren

| | | | | | |
|----------|----|----|----|----|----|
| Probe a) | 85 | 45 | 30 | 50 | 55 |
| b) | 95 | 85 | 75 | 90 | 85 |
| d) | 95 | 75 | 65 | 75 | 60 |

Ausgangsmaterial für a) Crude Scale Wax, für b) bis g) Riebeck-Hartparaffin.

Um festzustellen, inwieweit hier der Gehalt an Unverseifbarem die Schaumentwicklung beeinträchtigte, wurden die Proben a), b), d) und f) durch Extraktion vom Unverseifbaren befreit und nochmals geprüft. Hierbei zeigten (vgl. Tabelle 4a) die Proben a) und b) und vor allem d) eine wesentliche Verbesserung besonders in hartem Wasser, sodaß die Werte von d) nahe an die von b) heranrücken, während sich Probe f) nicht mehr veränderte.

Neben dem starken Einfluß des Unverseifbaren und der Kettenlänge lassen diese Ergebnisse auch erkennen, daß nach dem Lurgi-Verfahren gegenüber der Wecker-Destillation keine besseren Produkte erzielt wurden, daß vielleicht aber eine schärfere Fraktionierung möglich ist.

V. Verwendbarkeit der Vorlauf-Fettsäuren.

Um die Frage zu prüfen, welcher Anteil des bei der Wecker-Destillation bis 150°C abgetrennten Vorlaufes zur Seifenherstellung noch brauchbar ist, wurde eine größere Partie dieser Fettsäuren durch sorgfältige Vakuum-Destillation in 10 gleiche Fraktionen zerlegt¹⁾, von denen Nr. 5-10, wie oben beschrieben, verseift und durchgeprüft wurden.

1) Ausgeführt von Herrn Dr. Luther.

Tabelle 5.

| P r o b e | % Waschwirkung in 80 hartem Wasser bei | | Prozentverhältnis der Schaumvo- lumina gegen Nurpleuseife in | | | | |
|---------------|--|-------|---|---------------------------------|-------|-------|-------------------|
| | 3 g/l | 5 g/l | dest. Wasser | 30. hartem Wasser (Ca+Mg) | (Mg) | (Ca) | Durch- schnitt |
| Fraktion 5 | 25 | 30 | 50 | 0 | 10 | 0 | 15 |
| " 6 | 25 | 30 | 80 | 10 | 30 | 25 | 35 |
| " 7 | 35 | 50 | 105 | 60 | 65 | 65 | 75 |
| " 8 | 55 | 60 | 115 | 100 | 110 | 90 | 105 |
| " 9 | 65 | 70 | 125 | 115 | 125 | 120 | 120 |
| " 10 | 70 | 75 | 110 | 85 | 105 | 110 | 110 |
| Mischung 7-10 | -- | -- | 110 | 100 | 110 | 100 | 105 |
| Nurpleuseife | 75 | 85 | (100) | (100) | (100) | (100) | (100) |

Die Zahlen der Tabelle 5 bestätigen die Vermutung, daß die höheren Anteile (ab Fraktion 7 = 40 %) des Vorlaufs Seifen von z.T. vorzüglichem Schaumvermögen und ebenfalls steigender Waschwirkung geben¹⁾. Da die Abtrennung eines reichlichen Weckervorlaufs für die Geruchsverbesserung der Seifen erforderlich ist, jedoch infolge der schlechten Fraktionierung des Weckerverfahrens ein großer Teil der für das Schäumen besonders wertvollen Säuren mit entfernt wird, wäre eine nochmalige sorgfältige Fraktionierung des Vorlaufs (ohne Wasserdampf!) zu empfehlen.

1) Auf Grund von Versuchen, die schon vor längerer Zeit an reinen fettsauren Salzen von C₁₁-C₂₂ durchgeführt wurden (ein Bericht ist in Vorbereitung), liegt (nach den beschriebenen Prüfmethoden) das Maximum der Schaumentwicklung bei C₁₄, das des Waschvermögens bei C₁₆-C₁₈. Das Schaumvermögen nimmt mit steigender Kettenlänge sehr rasch ab entsprechend der abnehmenden Löslichkeit; sinngemäß macht sich auch eine Änderung der Prüftemperatur bemerkbar.

Folgerungen:

Während das Waschvermögen der entsprechend vorgereinigten Proben bei der Weißwäsche dem einer guten Handelsseife (Nurpurseife) entspricht, ist die Schaumentwicklung, besonders in hartem Wasser, das Magnesiumsalze enthält, im allgemeinen noch unbefriedigend.

Im Sinne einer Qualitätssteigerung wirken:

- 1.) niedrigere Oxydationstemperatur,
- 2.) möglichst weitgehende Entfernung des Unverseifbaren,
- 3.) schonende Destillation der Fettsäuren.

Das Herder-Beck-Verfahren bringt gegenüber dem normalen Verfahren (Niederdruckverseifung und Extraktion des Unverseifbaren) keine Verbesserung der Wasch- und Schaumeigenschaften, eher eine gewisse Verschlechterung, aber nur unter der Voraussetzung, daß die Entfernung des Unverseifbaren durch Extraktion technisch bis zum gleichen geringen Prozentsatz gelingt, wie durch Abdestillieren; andernfalls wäre das Harder-Beck-Verfahren doch vorzuziehen.

Als wichtigste Verbesserungsmöglichkeit erscheint aber eine schärfere Fraktionierung durch Abschneiden der hochsiedenden Anteile über C_{18} und Hinzunahme des oberen Drittels des üblichen Wecker-Vorlaufs, soweit es der Geruch dieser Säuren zuläßt (ab C_{11}). Insbesondere dürfte eine stärkere Annäherung an die günstigen Schaumeigenschaften der Kokosseife (großes Schaumvolumen bei niedriger Temperatur, geringe Beeinflussung durch Magnesiahardheit des Wassers sowie durch Zusätze stark alkalischer Salze) nur möglich sein, wenn man die Fettsäurefraktion auch dem Kettenlängenbereich dieser Seife (hauptsächlich $C_{12} - C_{16}$) angleicht. Eine grundsätzliche Ueberlegenheit der natürlichen Fettsäuren besteht dann nicht mehr.¹⁾

1) Ueber diese Versuche wird später berichtet werden.

Zusammenfassung.

Um den Einfluß verschiedener Herstellungsverfahren auf das Wasch- und Schaumvermögen von Seifen aus Paraffinoxydationsprodukten zu prüfen, wurde eine Reihe von Rohseifen sowie von Seifen aus nach dem Wecker- oder nach dem Lurgi-Verfahren destillierten Säuren untersucht, die sich hinsichtlich der Oxydationstemperatur, der Verseifungstemperatur und der Abtrennung des Unverseifbaren unterschieden.

Während derartige Produkte im Waschvermögen verhältnismäßig leicht an die Qualität einer guten Handelsseife herankommen, ist in der Schaumentwicklung das gleiche Ziel nur bei tiefer Oxydationstemperatur, möglichst weitgehender Entfernung des Unverseifbaren und schärferer Fraktionierung der Fettsäuren zu erreichen.

Almge
1937

Die Versuche wurden neben anderen Arbeiten in der Zeit von Ende Oktober 1936 bis Januar 1937 in der Gruppe Dr. Luther ausgeführt.

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Laboratoriumsbericht Nr. 403.
vom 13.1.1937.

1260

Dr. Sachsse:

Explosionsgrenzen und Flammgeschwindigkeiten von
Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffgemischen.

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON
FROM THE FIRST SETTLEMENT TO THE PRESENT TIME

IN TWO VOLUMES.
BY NATHANIEL BENTLEY.
LONDON: PRINTED BY R. CLAY AND COMPANY, BUNGAY, SUFFOLK.
1856.

THE HISTORY OF THE CITY OF BOSTON
FROM THE FIRST SETTLEMENT TO THE PRESENT TIME

1. Bestimmung der Explosionsgrenzen.

Methoden. Die Explosionsmessungen wurden in dem in Figur 1 dargestellten Reaktionsgefäß ausgeführt. Zwischen Voltzählrohr Elektroden von 2 mm Abstand springt der Induktionskondensator zur Zündung über. Das ganze Gefäß befindet sich in einem elektrischen Ofen und kann bis auf 500° erhitzt werden. Zur Genauigkeit der Methode ist zu sagen, daß bei der Empfindlichkeit der Explosionsgrenzen gegenüber Zündungsart und Gefäßform der Hauptwert auf die Relativwerte zu legen ist. Jedoch zeigt die Überbestimmung anderer mit gemessener Werte mit schon aus der Literatur bekannten. Davon, daß auch die Absolutwerte die Größe haben, wie sie mit den üblichen Methoden erhält.

Resultate bei Kaltem Gemischtem.

Es wurde zunächst die Explosionsgrenze bei Gemischen von Dinitrobenzolgemischen ... von der ... schon Zusammensetzung des kornigen Bestandteils ... Die Resultate sind in dem Diagramm ... Zur Ergänzung sind ... Grund von ... Die Explosionsgrenzen ... Methoden, die aus ...

EASTMAN

erfolgt, die besagt, das der reziproke Wert der Explosionsgrenze eines Gemisches gleich dem reziproken Summe der reziproken Explosionsgrenzen der Komponenten ist:

$$\frac{1}{Eg} = \frac{a}{A} + \frac{b}{B}$$

Eg = Explosionsgrenze des Gemisches
 A = Explosionsgrenze der Substanz A
 B = Explosionsgrenze der Substanz B
 a = Anteil von A am Brennbaren M
 b = Anteil von B am Brennbaren M

Diese Beziehung ist rein empirisch gewonnen, und eine physikalische Erklärung für den formal relativ einfachen Zusammenhang steht wohl noch aus. In der Dreiecksdarstellung der Figuren 2 - 9 liegen die nach der Le Chatelier'schen Formel 6 berechneten Explosionsgrenzen der Gemische auf der Geraden-Verbindung der Explosionsgrenzen der Komponenten. Die Figuren zeigen, das die gemessenen Grenzen nur wenig von der geraden Verbindungslinie abweichen. Es ergibt sich daher jetzt, das die Le Chatelier'sche Formel näherungsweise auch für Sauerstoff-Brennstoffgemische verwendet werden kann.

Bei Stickstoffzusatz zu $KV-O_2$ -Gemischen bleibt, sofern man nicht zu extrem hohen N_2 -Konzentrationen übergeht, das Verhältnis KV/O_2 konstant, der Sauerstoffbedarf wird also durch die Anwesenheit des Stickstoffs nicht oder nur kaum erhöht (Figur 8 und 9). Das bedeutet, das der Stickstoff nur wenig von der bei der Entflammung frei-

verwendenden Wärme zur eigenen Aufwärmung verbraucht. Seine spezifische Wärme ist kleiner als die der Kohlenwasserstoffe, vor allem aber schlucken die KW bei der Erwärmung besonders viel Wärme, weil sie sich endotherm zersetzen unter Bildung von Ruß, ungesättigten KW usw. Überraschenderweise wirken geringere Zusätze von H_2 auf die Explosionsgrenze von KW- O_2 -Gemischen genau so wie die von Stickstoff, das KW- O_2 -Verhältnis bleibt näherungsweise erhalten (Figur 2 - 4). Der Wasserstoff wirkt also zunächst einmal nur als Puffer. Erst bei sehr hohen Wasserstoffgehalten tritt eine wesentliche Änderung ein. Ganz anders ist das Bild, wenn man zu Methan-Sauerstoffgemisch, z.B. Propan, zusetzt (Figur 6). Hier tritt nicht nur ein Puffer, sondern ein neuer Sauerstoffverbraucher hinzu, so daß die zur Explosion erforderliche O_2 -Konzentration sogleich ansteigt. Es ergibt sich so das zunächst paradox erscheinende Bild, daß man die Explosivität eines Methan-Sauerstoffgemisches viel leichter durch Zugabe eines Brennstoffes herabzudrücken kann, als durch Zugabe eines inerten Gases. Der Wasserstoff, der einen besonders kleinen Sauerstoffbedarf bei der Verbrennung hat und auch nicht unter Wärmeverbrauch zerfallen kann, nimmt eine Mittelstellung zwischen inerten Gasen und Brennstoffen ein, ähnelt aber in seinem Einfluß auf die Explosionsgrenzen viel mehr den inerten Gasen als den Kohlenwasserstoffen. Insgesamt hängen die Explosionsgrenzen von sehr vielen verschiedenartigen Eigenschaften der beteiligten Stoffe ab, in erster Linie von der bei

der Anflammdruck, der kritischen Wärme, derer von Verle-
verfracht für den Notfall der Gase, die nicht ver-
brannten, und für die Aufheizung des gesamten Gases und
schließlich von der Durchleitfähigkeit des Gases, die
wieder eine komplizierte keineswegs additive Funk-
tion der Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten ist. Man
kann sich daher wundern, daß trotzdem eine so einfache
Interpolationsformel, wie die von Le Chatelier näherungs-
weise gültig ist.

Resultate bei vorgegebener Gasmischung

Es wurden weiterhin in der Anordnung Figur 1 die Explo-
sionsgrenzen einfacher Gemische in Abhängigkeit von der
Temperatur bestimmt. (Figur 10 - 12.) Es war leider
mit dieser Methode nicht möglich, die Explosionsgrenzen
bis kurz unterhalb der Entflammungstemperatur zu bestim-
men, da oberhalb einer gewissen Temperatur gleich beim
Einfüllen des Gasmisches in den Reaktionsraum eine
heterogene Reaktion einsetzt, derart, daß beim Einschalten
der Zündung eine Entflammung überhaupt nicht mehr
eintritt, da schon zu viel abgebrannt ist. Speziell die
Metallelektroden, hier aus Wolfram, bewirken früh schon
eine heterogene Reaktion. Entsprechend der besonderen
Neigung für höhere Kohlenwasserstoffe zu Wandreaktionen,
tritt diese Störung bei Ethan und Propan schon wesentlich
früher ein als bei Methan. Um die Explosionsgrenzen bei
noch höheren Temperaturen zu untersuchen, wie das gerade

1266

für den Wert der Dehnung von einem ...
... man zu anderen ...
Gründen wurde die ...
fertiggestellt

Die Figuren 10 - 14 zeigen, daß die ...
... mit der Temperatur ...
... beim ...
... von ...

2. Bestimmung der Flammgeschwindigkeit.

Methodenfehlerquellen.

Zur Bestimmung von Flammgeschwindigkeit wurde bei der Leuchtflamme die Höhe des Innenke als ausgemessen. Bei gegebener Linsengeschwindigkeit des $KW-O_2$ -Gemisches im Brennerrohr ist der Kevel um so niedriger, je höher die Flammgeschwindigkeit ist. Die Gase werden aufrecht und nach unten im Brennerrohr. Es besteht von 1 m Länge aufgewickelt. Das Rohr ist direkt mit Widerstandsdraht gewickelt, und zwar ist die Wicklungswerte gerant abgestuft, das sich in den letzten 10-20 cm des Rohres bei streichendem Gas konstante Temperatur einstellt. Es ist zweckmäßig, die Heizwicklung nach außen hin wenig zu isolieren, da man bei stürzender Isolation immer einen Temperaturabfall zu den Rohrenden hin erhält. Die Temperatur, auf die jeweils vorgewärmt wurde, wurde mit einem Thermoelement an der Rohrmündung bestimmt, nachdem die Flamme gelöscht war. Das Thermoelement tauchte etwa 1/2 cm in das Rohr ein. Eine Wärmeübertragung vom Rohr auf das Element auf Grund von Strahlung fand dabei nicht statt. Bei brennender Flamme ist eine Temperaturmessung unmöglich, da das Platinelement durchschmilzt. Da sich das Thermoelement in dem Strom der heißen unverbrannten Gase unter Umständen auch in Folge katalytischer Verbrennung an Element selbst aufheizen kann, wurde zur Kontrolle die Temperatur noch einmal bestimmt, nachdem - unter Konstanthalten der Heizung - der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt worden war. Es zeigte sich, daß bei CH_4-O_2 -Gemischen keine katalyti-

sche Verbrennung am Element auftrat, dagegen ist bei C_2H_6 und C_2H_4 eine Temperaturbestimmung im $KW-O_2$ -Gemisch oberhalb 400° aus diesem Grund nicht mehr möglich. Die Neigung zur heterogenen Reaktion begrenzt bei diesen beiden letzten Gasen auch die Möglichkeit der Vorwärmung des Gasmisches. Über 500° kommt man nicht hinaus, aber nicht etwa, weil infolge der hohen Temperatur die Flamme zurückschlägt, sondern weil eine Wandreaktion im Brennröhr einsetzt. Man beobachtet in der Nähe dieses Punktes, daß der Kegel sich auf einmal mit steigender Temperatur wieder erhöht (da ein Teil des Sauerstoffs schon vorher verbraucht ist) und bald verschwindet die Flamme völlig, während gleichzeitig das Röhr innen unter starker Wärmentwicklung die Reaktion katalysiert. Die Kegelhöhe der Flamme wurde mit dem Kathetometer auf 0,2 mm genau abgelesen. Die gesuchte Flammgeschwindigkeit w_f ergibt sich aus dem Brennradius r der Kegelhöhe h und der Lineargeschwindigkeit des Gases im Brennröhr w_g auf Grund der Beziehung:

$$\frac{w_f}{w_g} = \frac{\pi r^2}{\pi r \sqrt{r^2 + h^2}} = \frac{r}{\sqrt{r^2 + h^2}}$$

(siehe Figur 13).

Die Methode ist namentlich für kalte Brennstoffluftgemische schon sehr häufig verwendet und bezüglich der Fehlerquellen diskutiert worden. Zur Prüfung untersucht man am einfachsten, ob die Flammgeschwindigkeit von Brennerdurchmesser und vom Durchsatz unabhängig

1) Unter Flammgeschwindigkeit versteht man auch diejenige Gasmenge, die pro sec. und pro m² der Brennoberfläche (das ist hier der Kegelmantel) hindurchtritt. Obige Formel besagt dann einfach, daß sich w_f zu w_g verhält wie Kegelantel zu Brennerquerschnitt. Bei dessen Ausbildung ist laminare Strömung des Gases vorzuziehen. Nur, wenn bildet sich eine ruhige, vertikale Brennoberfläche aus. Bei Turbulenz, die beim üblichen Laborbrenner, dessen Röhr zur Ausbildung laminarer Strömung zu kurz ist, rasch die Flamme der Kegeloberfläche und ist in kleinere Elemente aufgespalten.

2) Siehe z.B. K. Sauer, G.W.F. 73, 213, 1932

ist, wie es sein soll. Figur 14 zeigt eine Reihe von derartigen Messungen an Methan. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung befriedigend. Die Werte gruppieren sich ohne systematische Abweichung um den Mittelwert. Bei der Empfindlichkeit der Flammgeschwindigkeit gegenüber der Gaszusammensetzung erklären sich die vorliegenden Abweichungen schon zum großen Teil durch die Schwankungen bei der Gasanalyse. Bei den Messungen dieser Figur wurden insgesamt Kegeln zwischen 7 und 25 mm abgelesen. Bei sehr hohen und spitzen Kegeln ist die Länge des Kegels nicht sehr genau definiert, da derselbe abgerundet ist (s. Figur 15). Bei kurzen Kegeln fällt ein Fehler in der Längenmessung proportional viel stärker ins Gewicht. Alle diese Umstände sind auch schon in der Literatur diskutiert, für den vorliegenden Zweck genügt die mit verhältnismäßig einfachen Mitteln zu erzielende Genauigkeit. Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß die Flammgeschwindigkeiten durch Verwendung eines Spaltrohres nicht merkbar beeinflusst wurde, wurde auf die weitere Verwendung desselben verzichtet.

Figur 15 - 17 zeigt die Flammgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Flammgeschwindigkeit von Methan-Sauerstoff und Propan-Sauerstoff ließ sich leider wegen der Tendenz zur Wandreaktion nicht bis zu höheren Temperaturen verfolgen. Jedoch zeigt der gesamte Verlauf der Kurven, daß die homogene Verbrennungsgeschwindigkeit dieser Gase die gleiche Temperaturabhängigkeit hat wie die des Methans.

Figur 14, 18 und 19 bringen die Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration. Bei Propan, Figur 19, wurde ähnlich wie bei Methan-Durchsatz und Brennerrohr variiert,

die Werte streuen jedoch stärker, da sich bei der Propenflamme die Kegelhöhe nicht so gut und sicher ablesen ließ wie bei Methan.

3. Diskussion.

Die Temperaturabhängigkeit der Flammgeschwindigkeit ist wesentlich geringer als man auf Grund der allgemeinen Vorstellungen von der Flammenfortpflanzung von Mallard, Le Chatelier und von Russell¹⁾ und neuerdings von Lewis und van Elbe²⁾ erwarten sollte. Es soll im folgenden kurz diskutiert werden, was dieses Resultat zu bedenten hat.

Figur 20 gibt ein schematisches Bild von den Temperaturverhältnissen in der Flamme. Das Frischgas trete mit der Temperatur T_0 in die Verbrennungszone ein, die betreffende Gasschicht wird zunächst durch Wärmeaufnahme aus heißeren Nachbarschichten auf die Zündtemperatur T_z aufgewärmt, daraufhin beginnt die Gasschicht selbst Wärme auf Grund der chemischen Reaktion zu entwickeln, sie gibt gleichzeitig Wärme an kälteres Gas ab, bis die Endtemperatur der Flamme T_e erreicht ist. Die aus diesem Bild sich ergebende Zündtemperatur sei der dynamische Zündpunkt genannt, es ist also dieje-

1) Russell, V.D.I. 22, 972, 1925; Miller, Fuellet 111, 15, 259

2) Lewis und van Elbe, J. chem. Phys. 2, 257, 1934; siehe auch Inst. Z. Elektro. 2, 463, 1936

nige Temperatur, bei der die Wärmeabgabe einer Gasschicht größer ist als die Wärmeaufnahme aus der Umgebung.¹⁾

Bezeichnen wir die Wärmemenge, die in der Flammenfront pro cm^2 Flammenfläche dem Frischgas zugeführt werden muß, um das selbe auf T_2 aufzuwärmen mit Q , so ergibt sich zunächst:

$$1. \quad Q = w_f n c_p (T_2 - T_0)$$

wobei w_f die Gasgeschwindigkeit senkrecht zur Brennfläche in cm/sec . ist, n die Anzahl der Mole pro cm^3 und c_p die mittlere spezifische Wärme dieses Gasgemisches.

Dieser Wärmestrom ist durch das Temperaturgefälle in der Flammenfront und durch die Wärmeleitfähigkeit bestimmt:

$$2. \quad Q = \lambda \frac{dT}{dx}$$

und damit ergibt sich für die Flammengeschwindigkeit:

$$3. \quad w_f = \frac{\lambda \frac{dT}{dx}}{n c_p (T_2 - T_0)}$$

Bei der weiteren Auswertung nimmt man mit Musselt in der Regel an, daß das Temperaturgefälle in der Flammenfront, $\frac{dT}{dx}$, umso steiler ist, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung ist. Aus der Figur 15 kann man jedoch ohne besondere Rechnung rein qualitativ erkennen, daß diese Annahme nicht richtig sein kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nämlich sehr stark von der Temperatur ab, speziell die der Methanverbrennung verdoppelt ihren Wert bei einer Temperatursteigerung

¹⁾ Die am besten entwickelten Vorstellungen über Ursache für die Zündung, bei denen die chemische Reaktion durch die Wärme ausgelöst wird, sind die der radikalischen Kettenreaktion. Bei den Kohlenwasserstoffen handelt es sich hauptsächlich um den Fall der Kettenreaktion, bei der Radikalisierung, die sich durch Berührung mit der flammenden Mischung ergibt, die Zündung auslöst.

von 20° . Wenn so steil hätte der Temperaturanstieg der Flammgeschwindigkeit sein, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Temperaturgefälle und damit auf die Flammgeschwindigkeit von Einfluß wäre. Die experimentelle Kurve zeigt dagegen einen ganz auffallend geringen Anstieg mit der Temperatur, so daß ein merkbarer Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Flammgeschwindigkeit ausgeschlossen ist.

Figur 15 läßt noch eine zweite Tatsache erkennen. Der in Gleichung 3 einzusetzende "dynamische Zündpunkt" T_2 muß wesentlich höher liegen als der mit den üblichen Zündpunktbestimmungen zu erhaltende "statische Zündpunkt"¹⁾, weil nach Formel 3 die Flammgeschwindigkeit unendlich groß wird, wenn man das Gasgemisch auf Zündtemperatur vorwärmt. Das müßte also auf Grund der bekannten Messungen des Zündpunktes zwischen 650° und 750° der Fall sein, während das Experiment auch bei 1000° noch eine gut meßbare Flammgeschwindigkeit liefert. Die Erklärung für diesen Befund ist darin zu suchen, daß bei jedem Entflammungsvorgang die Zündung nicht momentan einsetzt, sondern erst nach einer gewissen Induktionszeit, die umso kürzer ist, je höher die Temperatur ist. Bei ²⁾ statischen Zündpunktbestimmungen erhält man daher den tiefstmöglichen Zündpunkt, da man dem Gas genügend lange Zeit zur Entflammung läßt. Der statische Zünd-

1) Eine ungenügende Zusammenstellung früherer Zündpunktbestimmungen mit eigenen Messungen und einer Kritik der verschiedenen Methoden geben Bunte und Bloch S. u. F. 78, 322, 1933. Die Tatsache der Induktionszeit wird hier jedoch nicht berücksichtigt, so daß eine Veränderung dieser Werte bei Methanflammen bestimmt zu falschen Resultaten führt. Aber auch bei anderen Flammen erscheint die Anwendung dieser Zündpunktewerte äußerst zweifelhaft.

2) H. Sachse, Z. phys. Chem. 9 33, 229, 1904.

punkt liegt für die verwendeten Methan-Sauerstoffgemische bei 630° und ist mit einer Induktionszeit von mehreren Sekunden behaftet. Wird man in strömenden System, so ist der Zündpunkt umso höher, je kürzer die Verweilzeit bei der entsprechenden Temperatur ist. Man sind die Verweilzeiten in der Reaktionszone der Verbrennung, die ein sehr schroffes Temperaturgefälle besitzt, äußerst kurz, viel kürzer als man es sonst im Laboratorium realisieren kann und daher liegt der entsprechende dynamische Zündpunkt besonders hoch. Bei einer Dicke der Reaktionszone der Verbrennung von 0.2 bis 0.3 mm und einer Flammgeschwindigkeit von 25 cm/sec., bezogen auf kaltes Gas, ergibt sich eine Verweilzeit von $2 \cdot 10^{-4}$ sec. Da während dieser Zeit das Gas die ganze Erwärmung von Zimmertemperatur auf Flammentemperatur durchmacht, für den Induktionsvorgang jedoch nur ein gewisser Zeitraum bei höherer Temperatur ins Gewicht fällt (da bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist), setzen wir für die Induktionszeit den 10ten Teil der Verweilzeit an. Die zu dieser Induktionszeit von $2 \cdot 10^{-5}$ sec. gehörige Zündtemperatur kann man nur abschätzen, da frühere Messungen²⁾ einen allgemeinen Ausdruck für die Abhängigkeit der Induktionszeit von der Tempe-

Werte dieser Größenordnung wurden schon von Micra, Physik der Verbrennungserscheinungen, abgeschätzt. Man berechnet zunächst auf Grund von Formel 1 die Wärmemenge, die sekundlich auf das Frischgas übertragen wird. Bei Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich: $Q = \dots = 4.2 \cdot 10^4$ cal/sec/cm². $n = \frac{1}{24000} = 4.2 \cdot 10^{-5}$ cm/sec. $T_1 = 20^{\circ}$ $T_2 = 1400^{\circ}$ $c_p = 3$ cal/Mol/°C

(Für 1) Werte der Wärmegewinnung, den die spätere Rechnung liefert). Nach Formel 2 ergibt dieser Wärmestrom, dividiert durch die Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 1.75 \cdot 10^{-4}$ bei 1400° C das Temperaturgefälle:

$$\frac{Q}{\lambda} = \frac{4.2 \cdot 10^4}{1.75 \cdot 10^{-4}} = 2.4 \cdot 10^8$$

Zum Zweck des grobenordnungsmäßigen Überschlagens setzen wir diese Temperaturgefälle linear an und erhalten für die gesuchte Schichtdicke:

$$\Delta x = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \quad \Delta T = 1400^{\circ} \quad \lambda = 2.4 \cdot 10^8$$

Auf diesem Wege ermittelt sich also das Gas von der Anfangs- auf die Endtemperatur.

H. Sackse, Z. phys. Chem. 833 229 1917

...wenn in Mater. Anordnung ergibt sich für die Temperatur T_0 die
 Wert $10000 \text{ } ^\circ\text{K}$. Auf Grund des ähnlichen der theoretischen
 Wertes von $10000 \text{ } ^\circ\text{K}$ bei $10000 \text{ } ^\circ\text{K}$ erhalten wir jetzt mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{2 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} = 10 \cdot \frac{10000}{10000}$$

für die gesuchte Temperatur T_0 bei einer Induktionszeit von $2 \cdot 10^{-4}$
 sec. $10000 \text{ } ^\circ\text{K}$. Bei einer Unsicherheit von einer Temperatur in der In-
 duktionszeit schwankt dieser Wert um $\pm 110 \text{ } ^\circ\text{K}$. So groß wird also die Ge-
 nauigkeit der Abschätzung sein. Bei den kleineren Verweilzeiten, die
 Flammgeschwindigkeiten von 10 cm/sec und 7 cm/sec entsprechn, er-
 hält man nämlich $14700 \text{ } ^\circ\text{K}$ und $11000 \text{ } ^\circ\text{K}$ für T_0 .

Diese Zündtemperaturen sind also an die Stelle der früheren Bestimmungen
 zu setzen. Um festzustellen, wie sie sich auf die Temperaturabhängig-
 keit der Flammgeschwindigkeit auswirken, setzen wir die Werte in
 Gleichung 3 ein, in der wir zunächst versuchsweise das Produkt $\frac{dT}{dx}$
 unabhängig von der Temperatur annehmen. So wurde die ausgedehnte Kurve
 der Figur 14 berechnet, der Pz Punkt ist mit dem experimentellen Wert
 zur Deckung gebracht. Man kann jetzt aus der Übereinstimmung von experi-
 mentellen und berechneten Werten unmittelbar entnehmen, daß $\frac{dT}{dx}$
 über ein weites Temperaturgebiet konstant sein muß. Damit sieht man
 auch, daß sich die Dicke der Reaktionszone der Verbrennung nur ganz
 unwesentlich mit der Temperatur ändert, sie vergrößert sich in dem Aus-
 maß, in dem sich die Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur verbessert
 (das ist mit \sqrt{T}). Der Wärmefluß erg sec. und cm^2 bleibt konstant,
 nur das Gefälle ist umso geringer,

in besonderer Weise beachtet ist. Die Ursache dafür ist die Abhängigkeit der Flammgeschwindigkeit von der Temperatur, die durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D und der Geschwindigkeit u hervorgerufen wird. Infolge dieser Abhängigkeit ist die Flammgeschwindigkeit in gewissem Maße unabhängig von der Temperatur. Diese Werte können daher in keiner Weise für die Beurteilung der Flammgeschwindigkeit herangezogen werden. Das ist zum Beispiel bei der Flammgeschwindigkeit mit der Sauerstoffkonzentration ist, dass die höhere Temperatur des Sauerstoff-reicheren Gemisches führt, die ein stärkeres Temperaturgefälle in der Flamme zur Folge hat.

Von einer vollständigen Berechnung der Flammgeschwindigkeit ist man noch weit entfernt. Denn können auch die Überstrahlungswärmen keinen Beitrag haben, da im denselben Maße die Wärmeleitung von $\lambda \frac{dT}{dx}$ bzw. gerechnet ist, während man für eine genaue Rechnung den exakten Temperaturverlauf dieser Größen berücksichtigen müsste. Es kommt auf die Zündung nicht unbedingt durch Erwärmung sondern auch durch eindiffundieren Radikale bewirkt werden kann¹⁾. Dieser Gesichtspunkt konnte bei der CH_4 -Verbrennung vernachlässigt werden, da hier die Radikalkonzentration während der Verbrennung sicher nicht wesentlich größer ist als die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration und auch die Druckabhängigkeit der Explosionsgrenzen für den Fall der

1) Bei Berechnung der Verweilzeiten in der Verbrennungszone wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht berücksichtigt. Die dadurch entstehende Ungenauigkeit fällt jedoch nicht ins Gewicht.

2) F. L. Bunte und Bloch *Zf. Chem. Phys.* 20: 375 (1935)

3) Lewis und von Elbe, *J. chem. Phys.* 2: 337 (1934)

4) H. Schesse, *Zf. phys. Chem.* 223: 279 (1956)

Wärmeexplosion sprechen, bei anderer Partikelanzahl, die jedoch Radikalstärker beteiligt sein. Ihr Einfluß ist schwer abzuschätzen.²⁾

Es ist ferner fraglich, ob bei den beschriebenen Zeiten, an denen sich das Gas von Zimmertemperatur auf Flammtemperatur erwärmt, (10^{-4} sec.) der Wärmeleitfähigkeitswert verwendet werden darf, der auf Grund von Messungen im thermischen Gleichgewicht bestimmt ist. In derart kurzen Zeiten können Beschleuniger der Energieübertragung von Molekül zu Molekül ins Gewicht fallen, wie die Messungen der Schalldispersion gezeigt haben.

Diese Umstände machen wohl vorläufig eine vollständige Berechnung der Flammgeschwindigkeit unmöglich. Sie sind aber vielleicht in der Lage, Abweichungen von der einfachen Formel 3 zu erklären, so daß es nicht erforderlich ist, zu dieser Sache einen Einfluß der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen.

1) Säglitz, Zt. phys. Chem., **27**, 1929

2) Bei Beteiligung von Radikalen an der Verbrennungsflamme tritt vor allem neben der Wärmeleitfähigkeit noch der Diffusionskoeffizient der Partikel und neben dem Temperaturgefälle noch das Konzentrationsgefälle derselben (das auch von der Temperatur abhängt), wenn diese Größen überhaupt bei der Verbrennung eine Rolle spielen, so gilt für sie dasselbe, was oben für Wärmeleitfähigkeit und Temperaturgefälle abgeleitet wurde; sie müssen im wesentlichen von der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig sein.

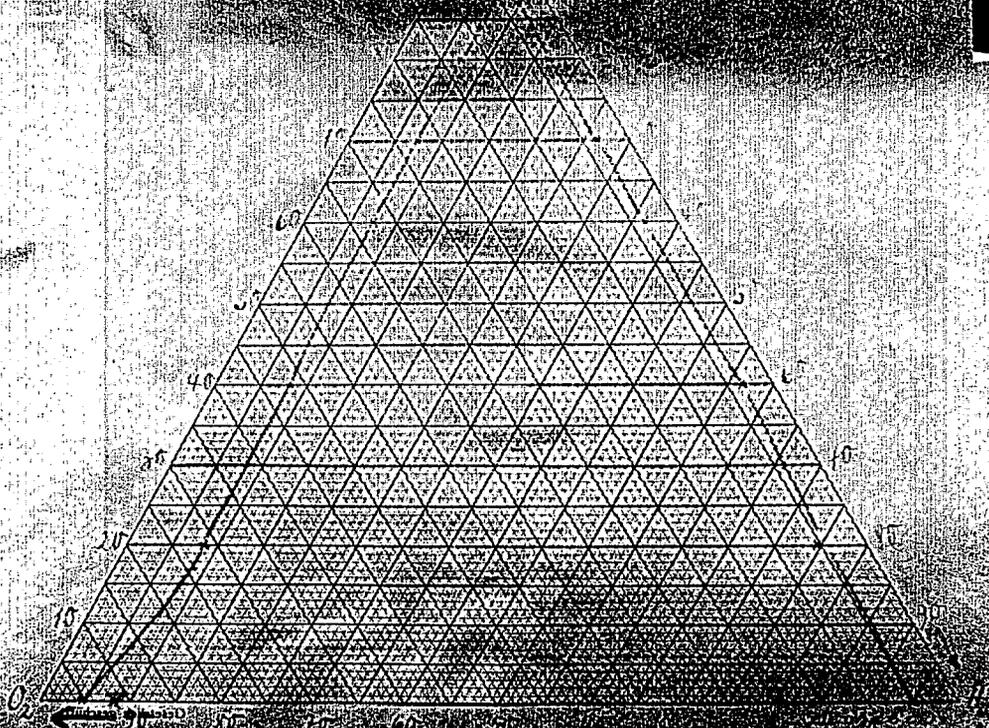
7) J. L. A. Eucken, *Recherches Physico-Chim.* **EZ** 219 1934
827 255 1934
PCO 85 1935

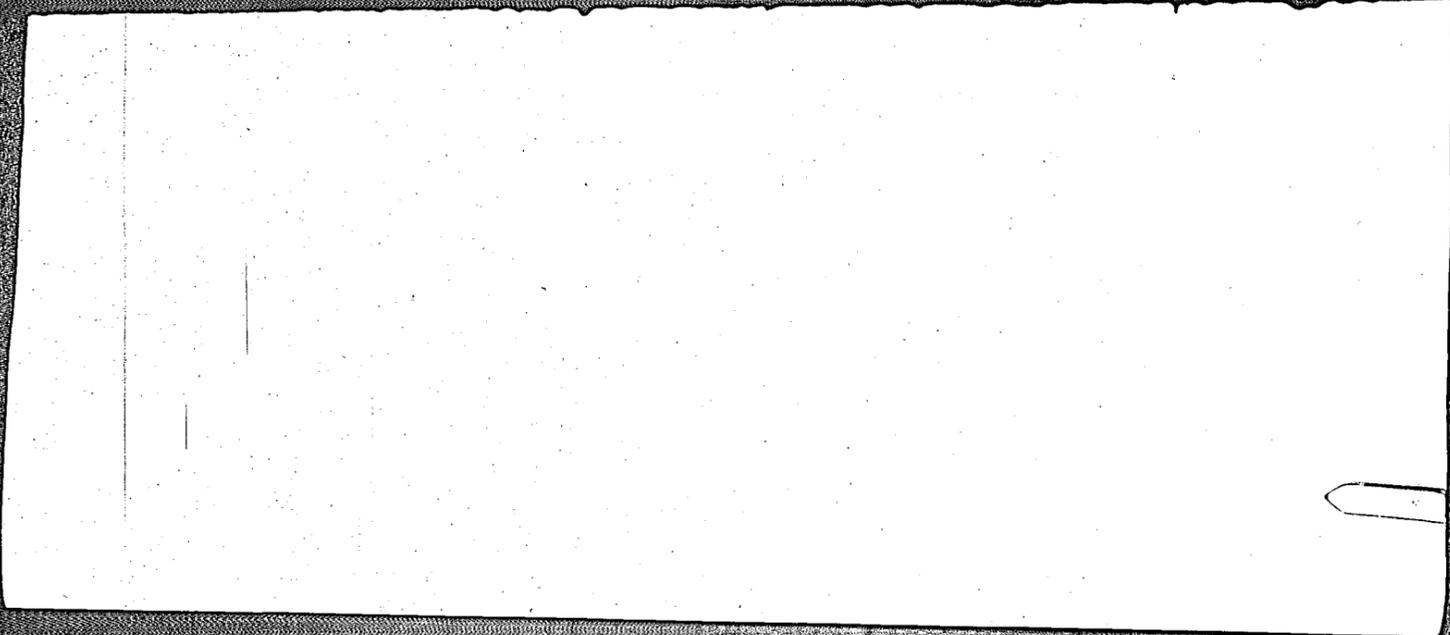
1. Die oberen Explosionsgrenzen folgender Gemische werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht: Methan-Wasserstoff-Sauerstoff, Athan-Wasserstoff-Sauerstoff, Propan-Wasserstoff-Sauerstoff, Methan-Athan-Sauerstoff, Methan-Propan-Sauerstoff. Es ergibt sich, daß die Explosionsgrenzen dieser Gemische näherungsweise auf Grund der Le Chatelier'schen Regel aus den Explosionsgrenzen der Komponenten berechnet werden können.
2. Die Explosionsgrenzen von Methan, Athan und Propan mit Sauerstoff werden in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Grenzen erweitern sich mit steigender Temperatur.
3. Durch Ausmessen der Kegelhöhe der Bunsenflamme wird die Flammgeschwindigkeit von Methan, Athan und Propan im Gemisch mit Sauerstoff in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt und der Vorwärmtemperatur bestimmt. Es zeigt sich, daß die Flammgeschwindigkeit überraschend langsam mit der Temperatur ansteigt, für Methan-Sauerstoff beträgt sie bei 1000°C nur das dreifache des Wertes bei Zimmertemperatur. Diese Ergebnisse werden im Zusammenhang mit früheren Messungen der Induktionszeit und mit den allgemeinen Vorstellungen über die Flammenfortpflanzung diskutiert. Es ergibt sich, daß die chemische Reaktionsgeschwindigkeit des Verbrennungsvorganges keinen merkbaren Einfluß auf die Geschwindigkeit der Flammenfortpflanzung hat.

Die Versuche wurden im November und Dezember 1936 in der Gruppe Dr. Klein durchgeführt.

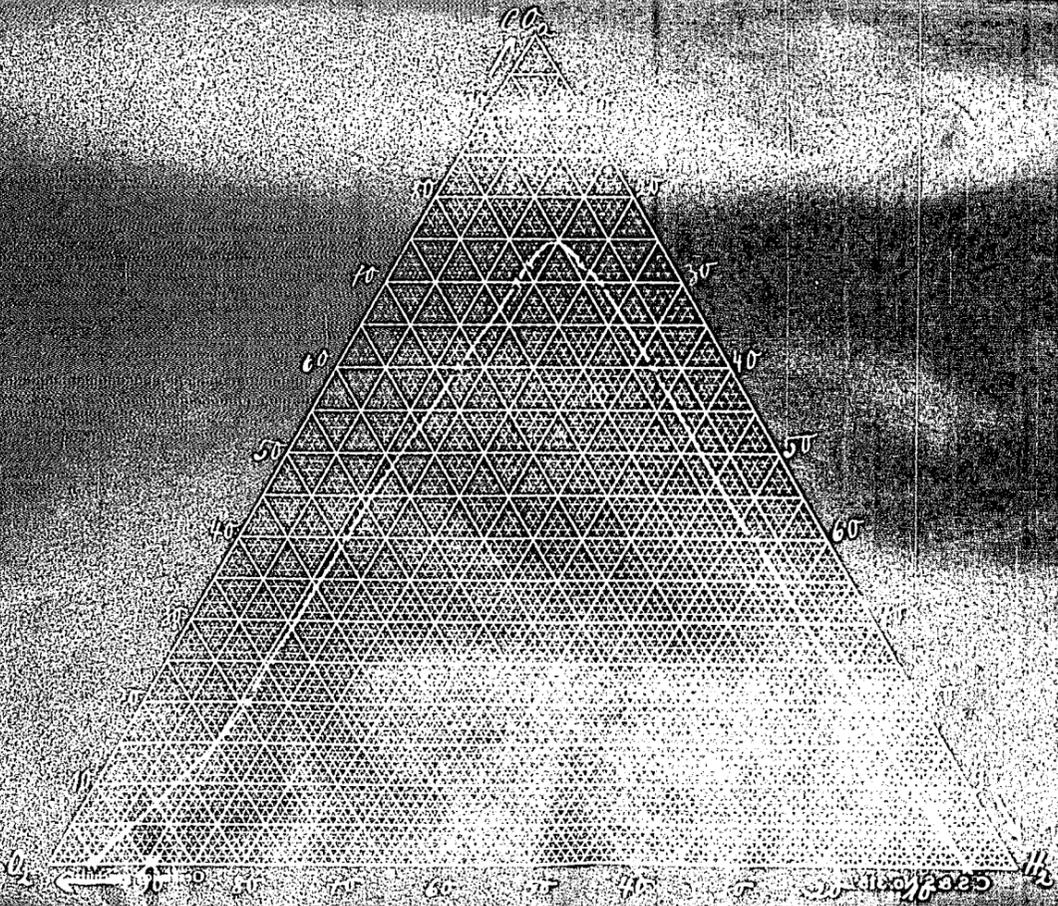
Lechner
N

1278





1279





H_2

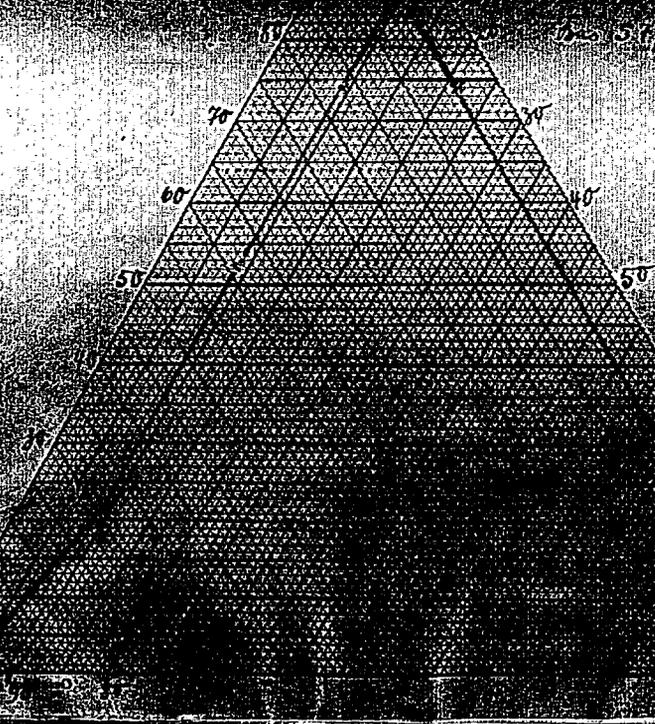
Aus der Arbeit von F. J. Valbenburg

Über die Explosionsgrenzen

von Wasserstoff und Sauerstoff

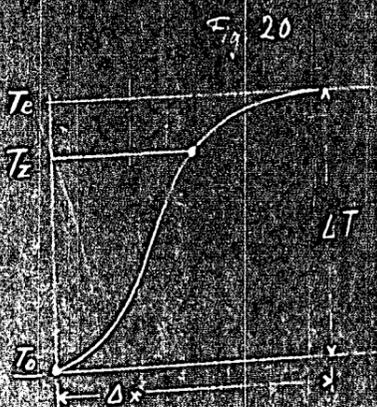
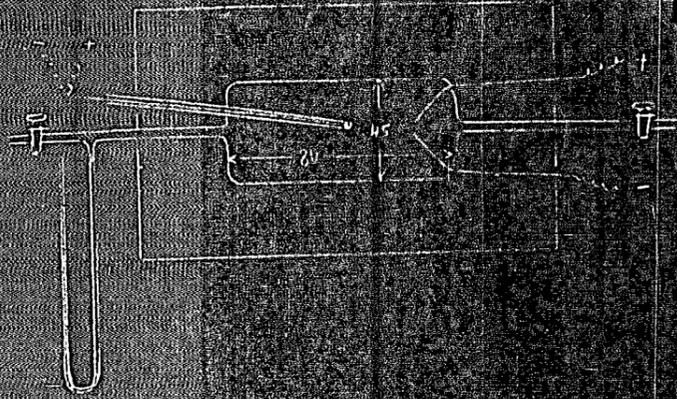
Zeitschrift für physikalische Chemie

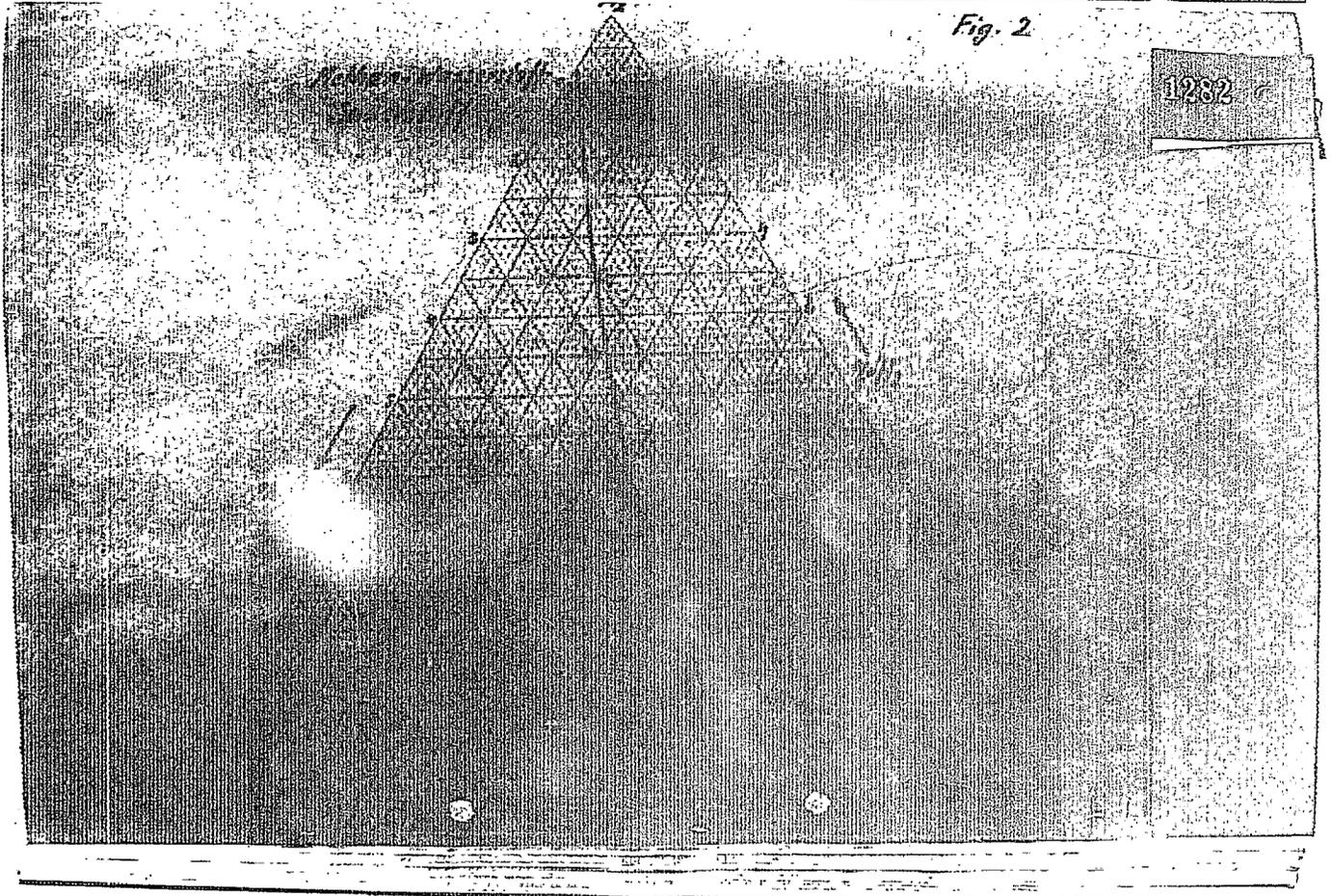
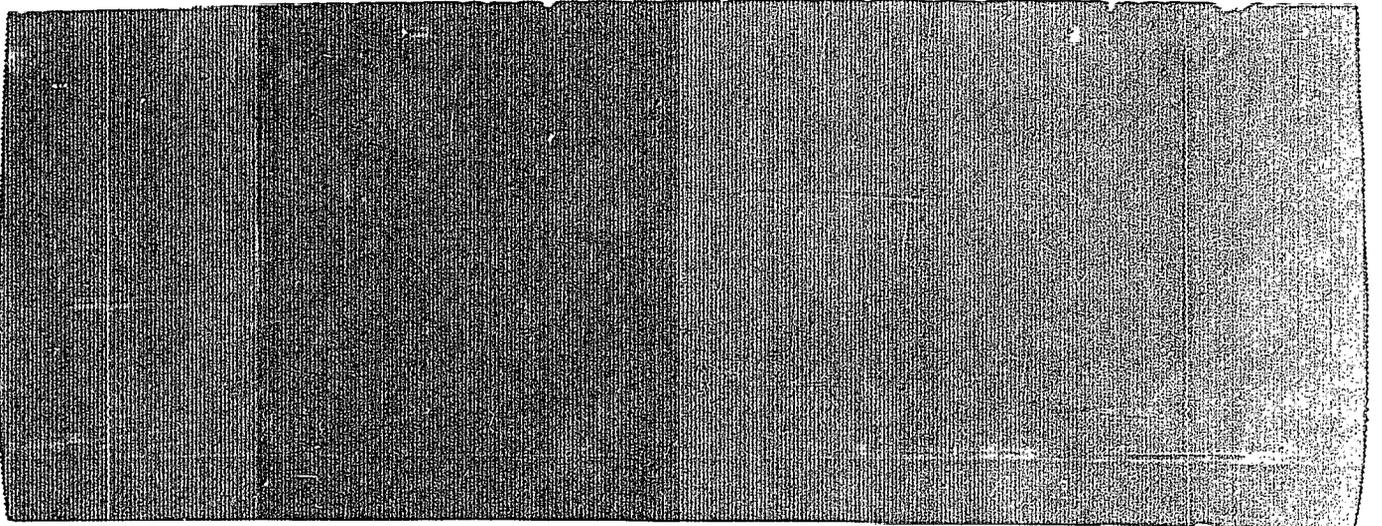
1280



1280/2

1281





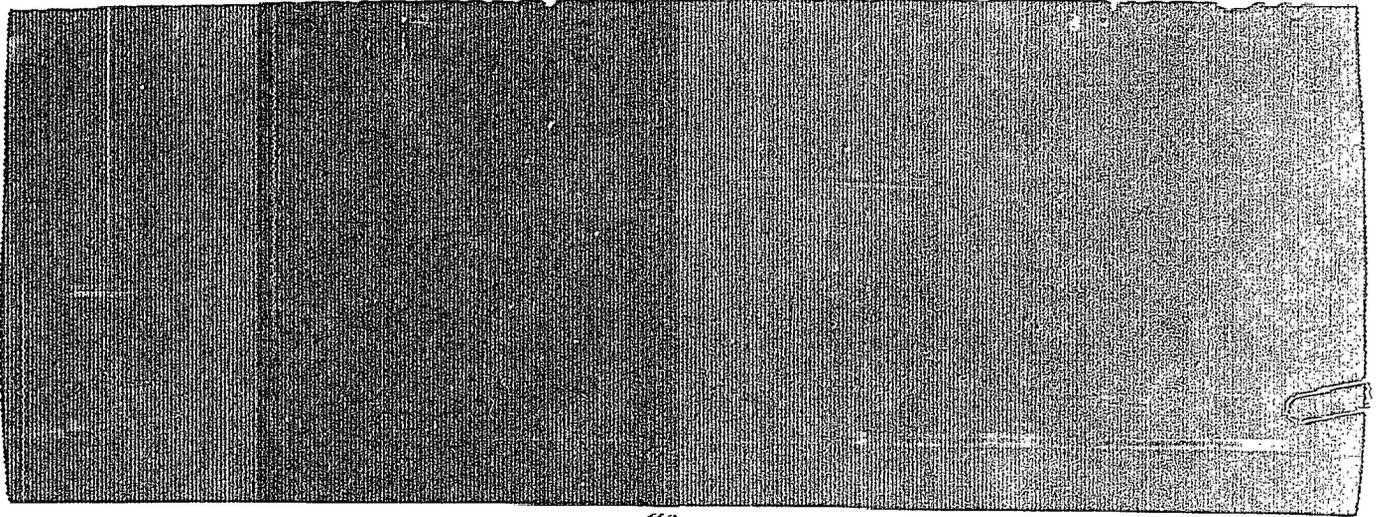
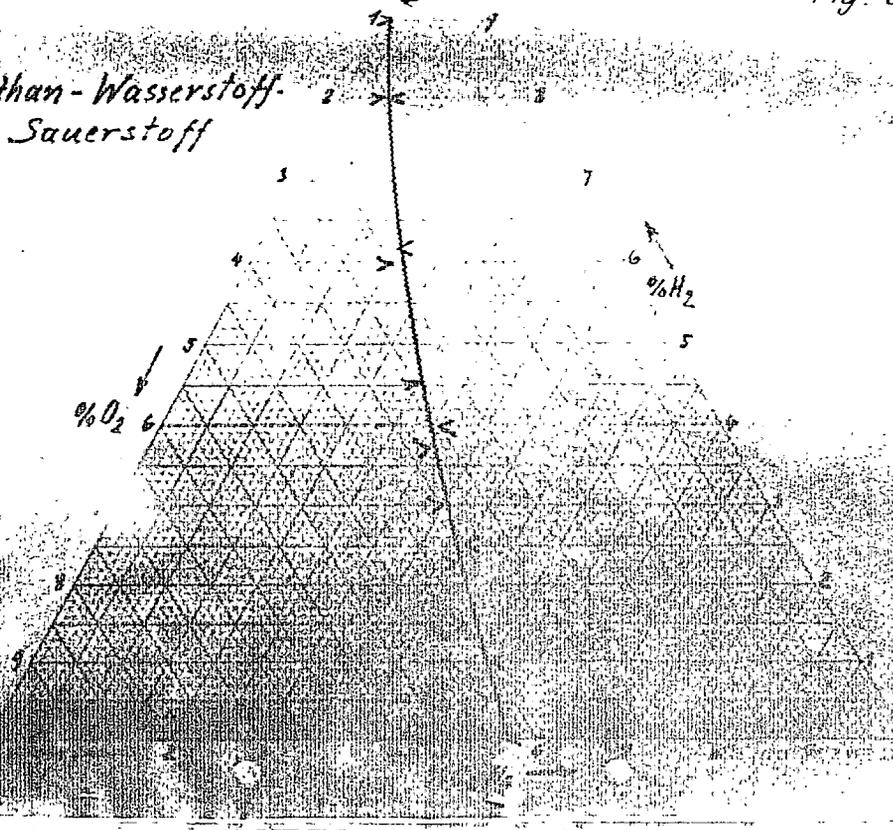


Fig. 3

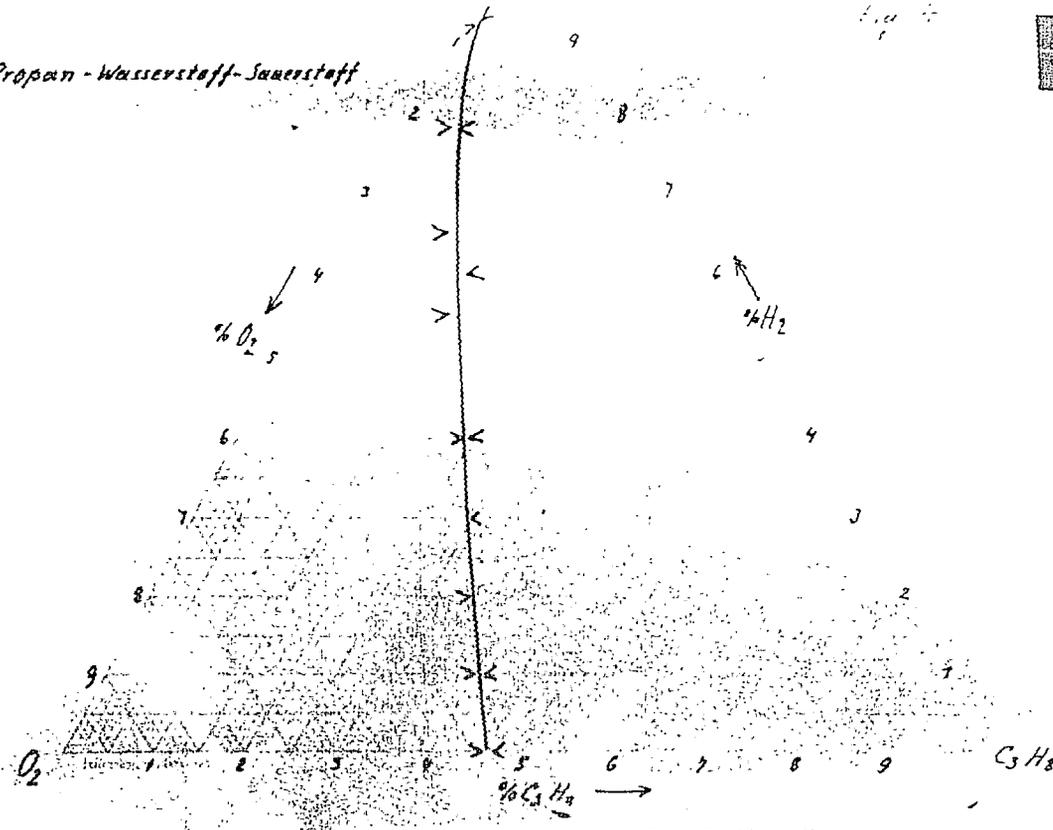
Äthan-Wasserstoff-
Sauerstoff

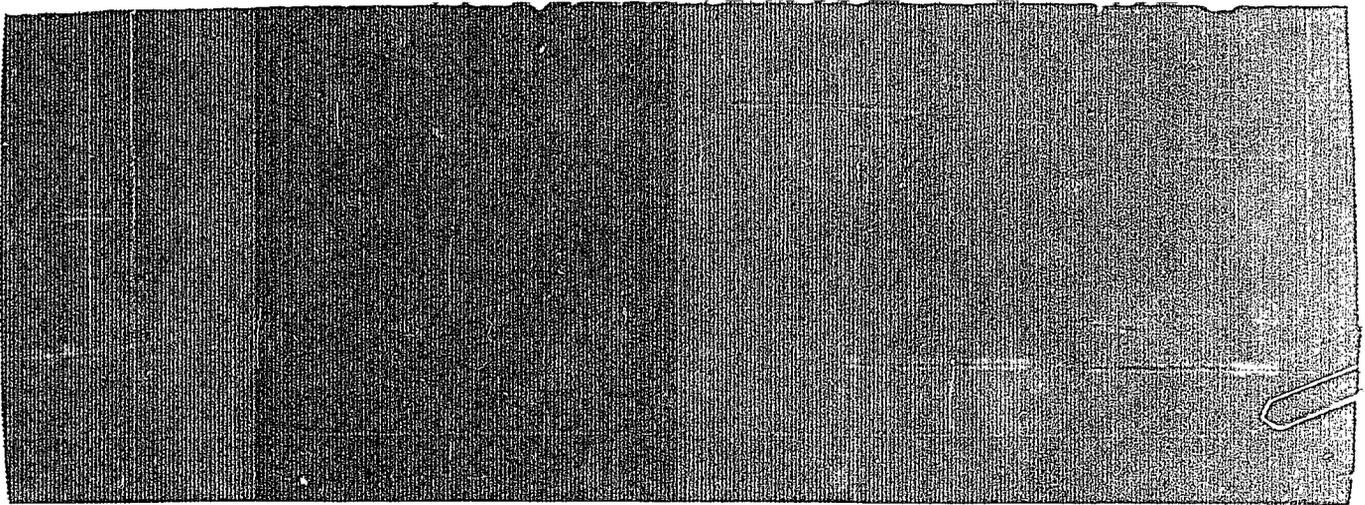
1288



Propan - Wasserstoff - Sauerstoff

1284



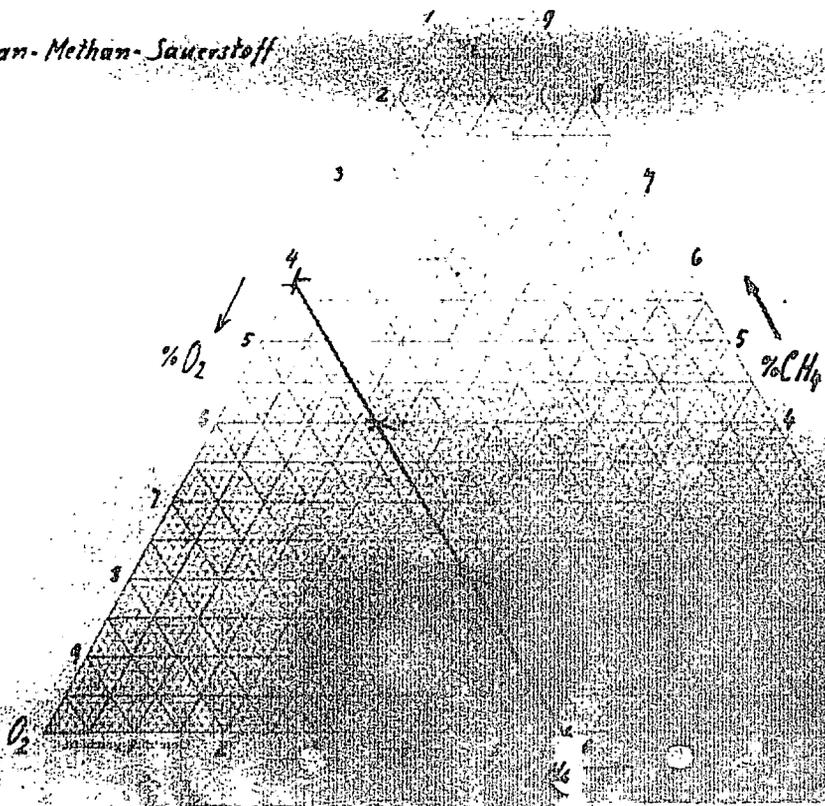


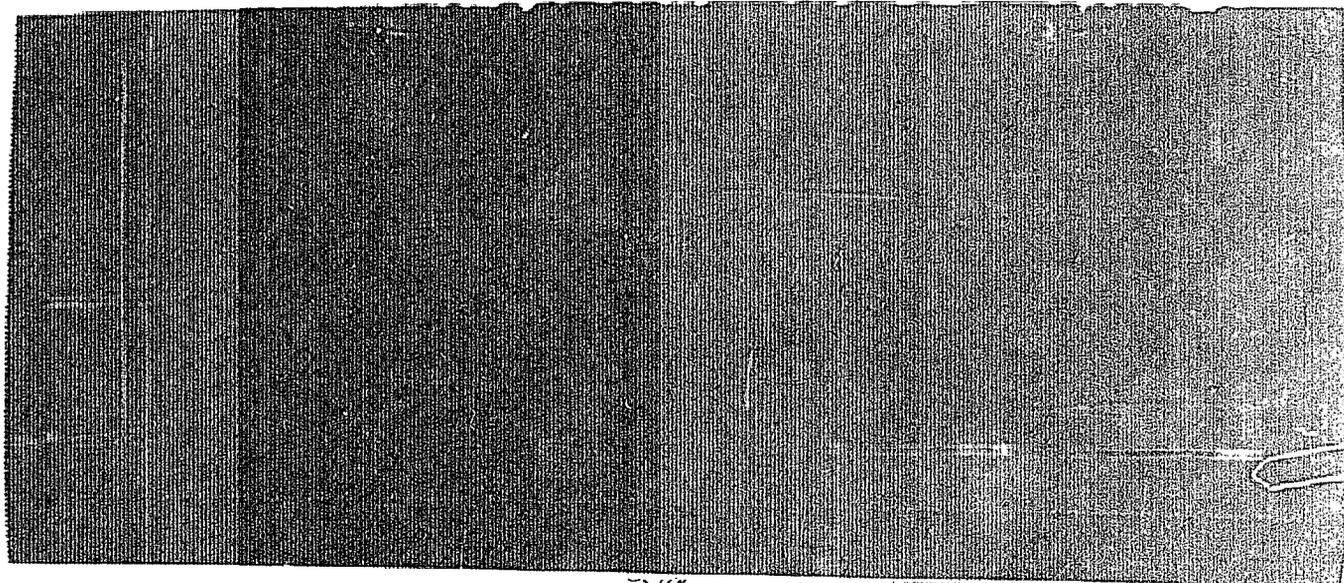
CH₄

Fig. 5

Äthan-Methan-Sauerstoff

1285

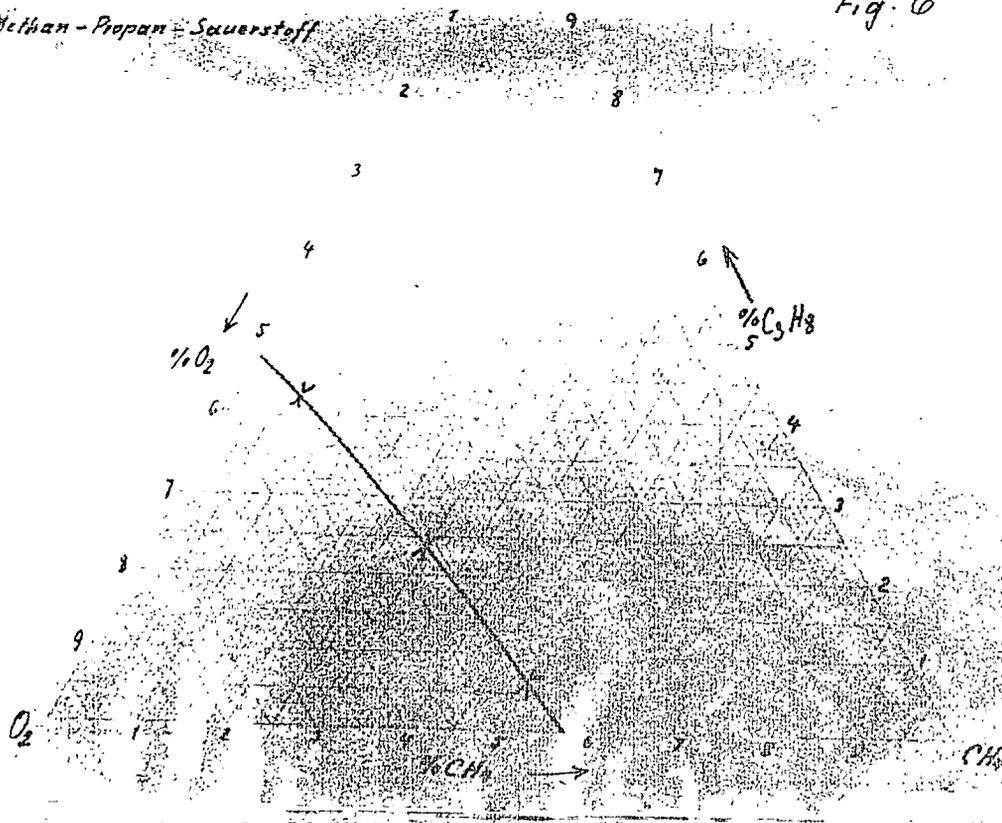


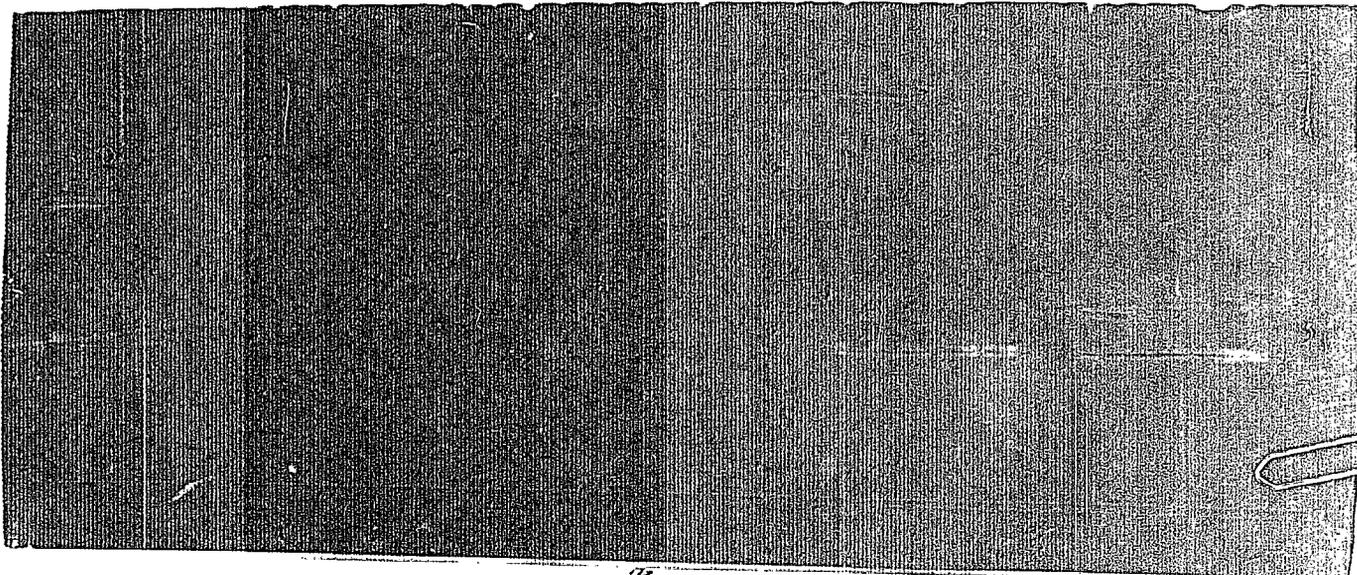


Methan - Propan - Sauerstoff

Fig. 6

1236

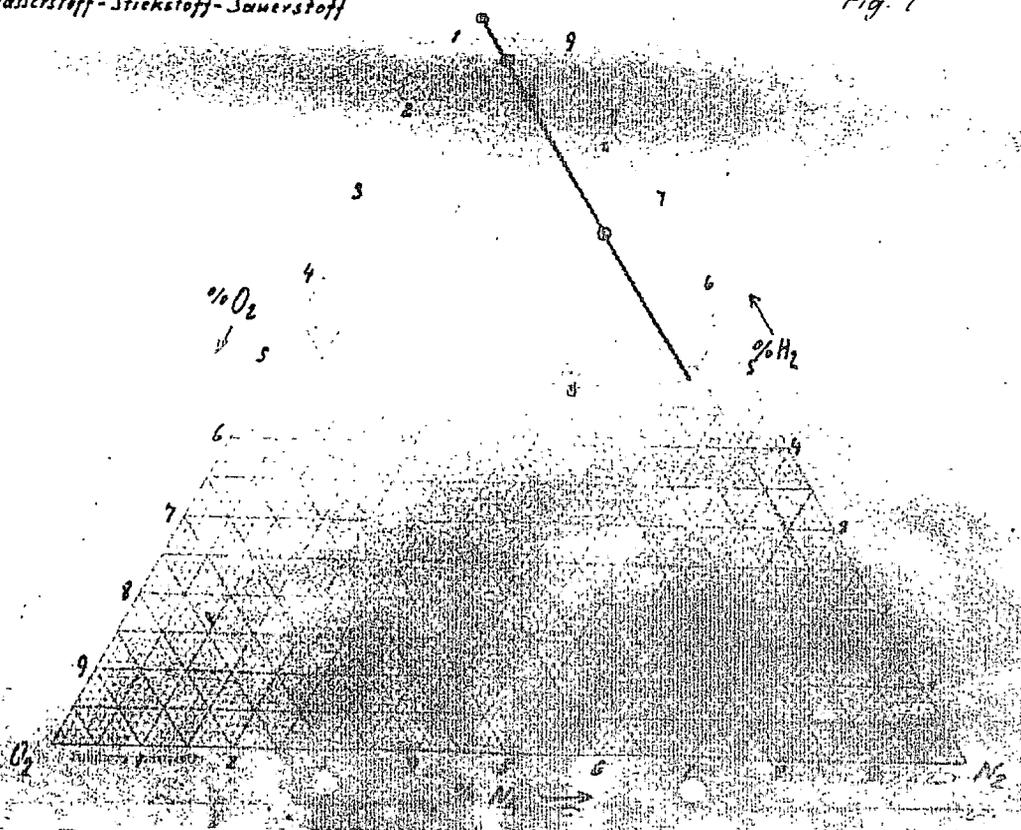




Wasserstoff-Stickstoff-Sauerstoff

Fig. 7

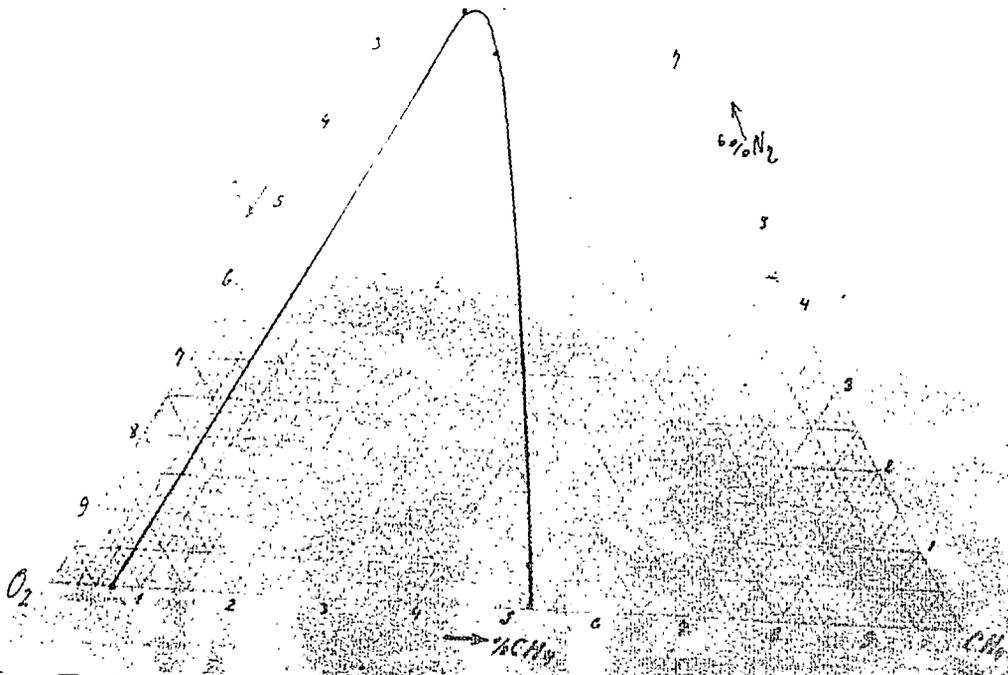
1287

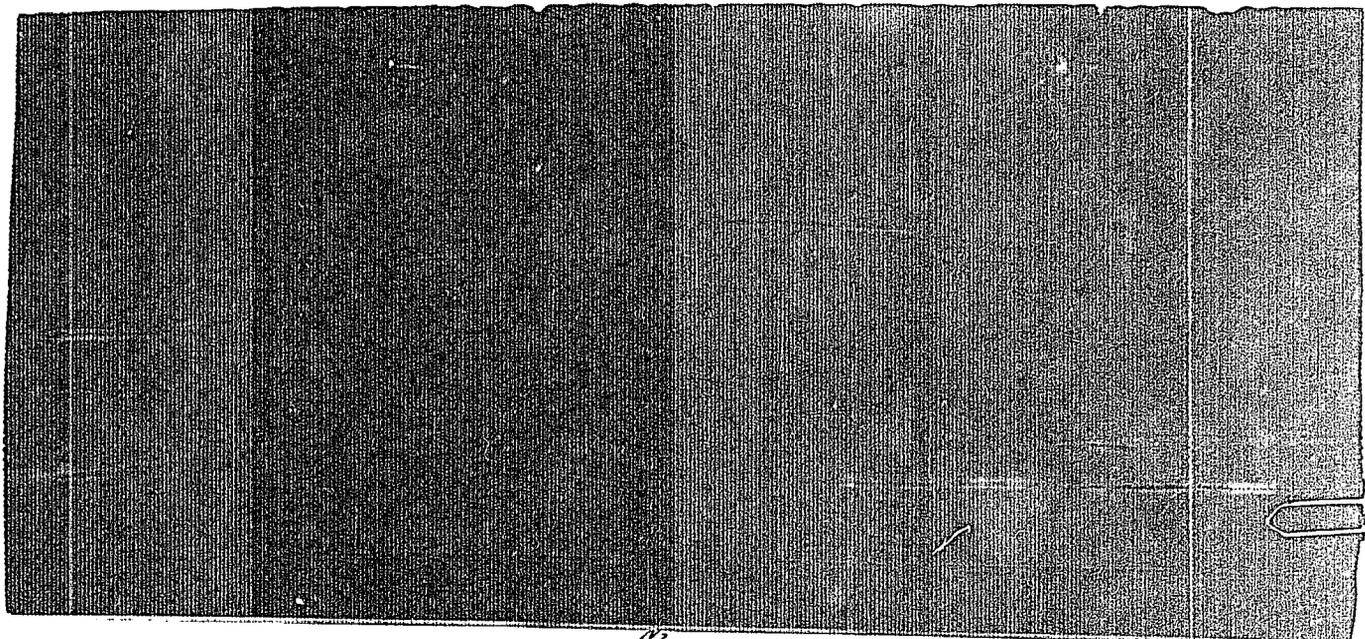


Methan-Stickstoff-Sauerstoff
Terres. G. W. F. 20. S. 920

Fig. 8

1288

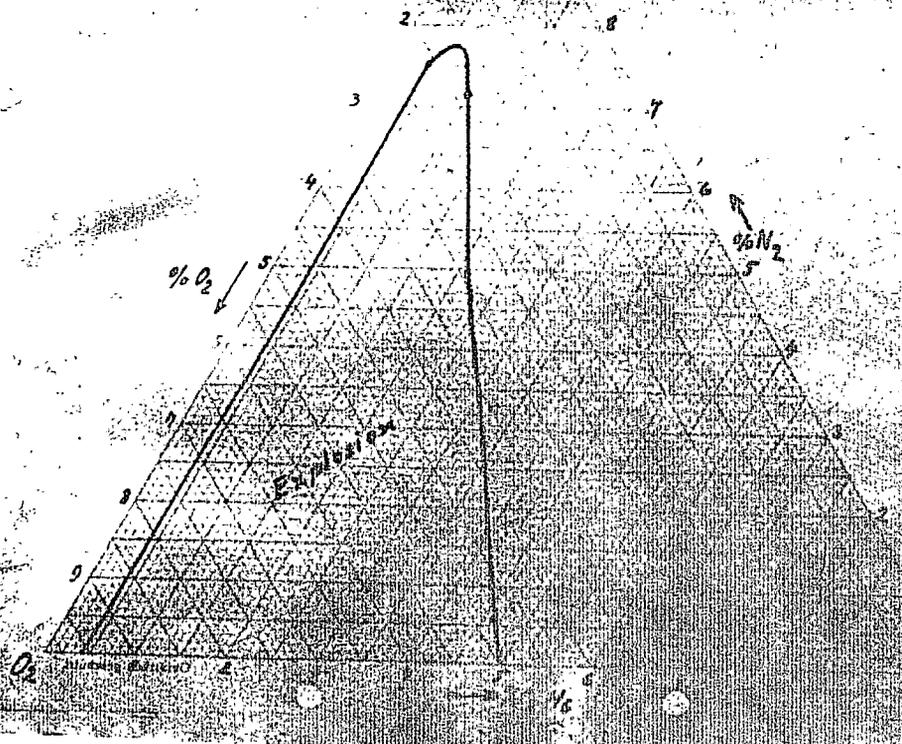


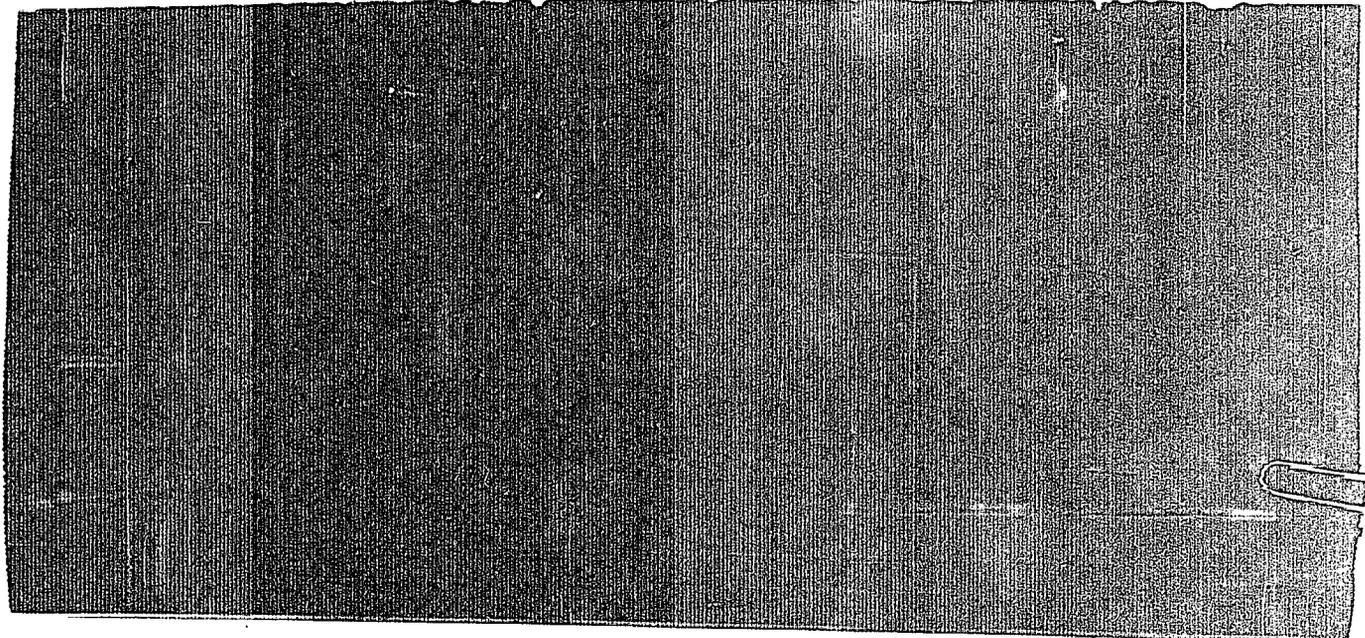


Alkan - Strickhoff - Sauerstoff
Terres. G.W.F. 20 S.820

Fig. 9

1289

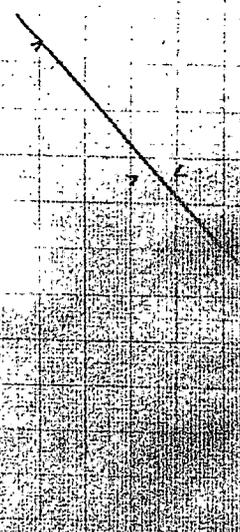




Temp
°C

600
500
400
300
200
100
0

2.5 5.0 7.5 10.0

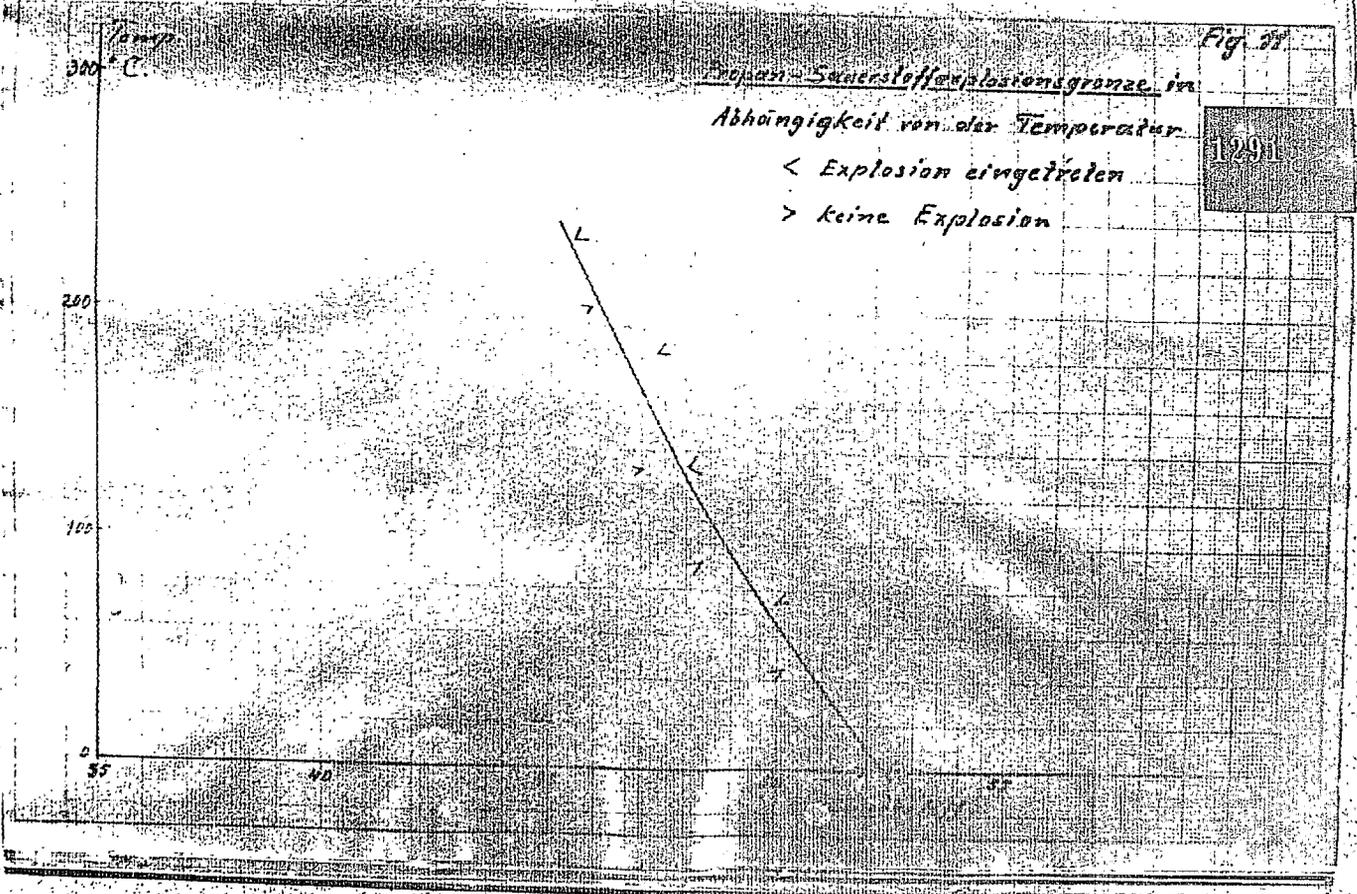
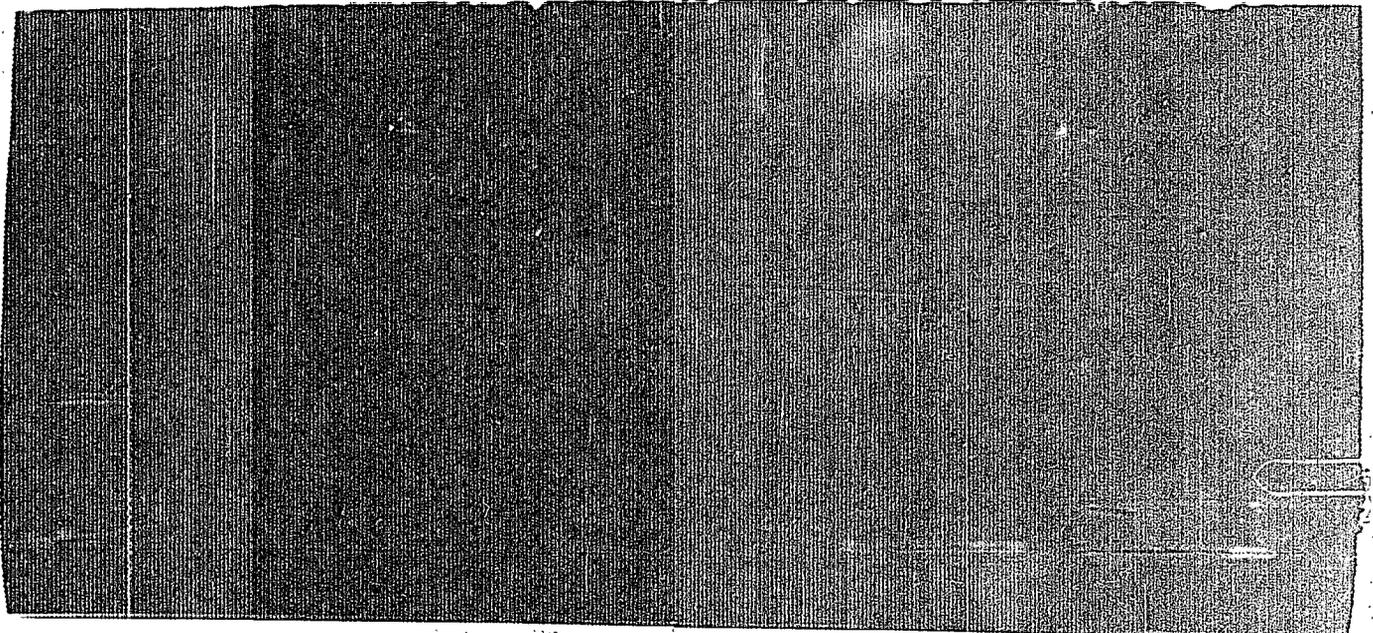


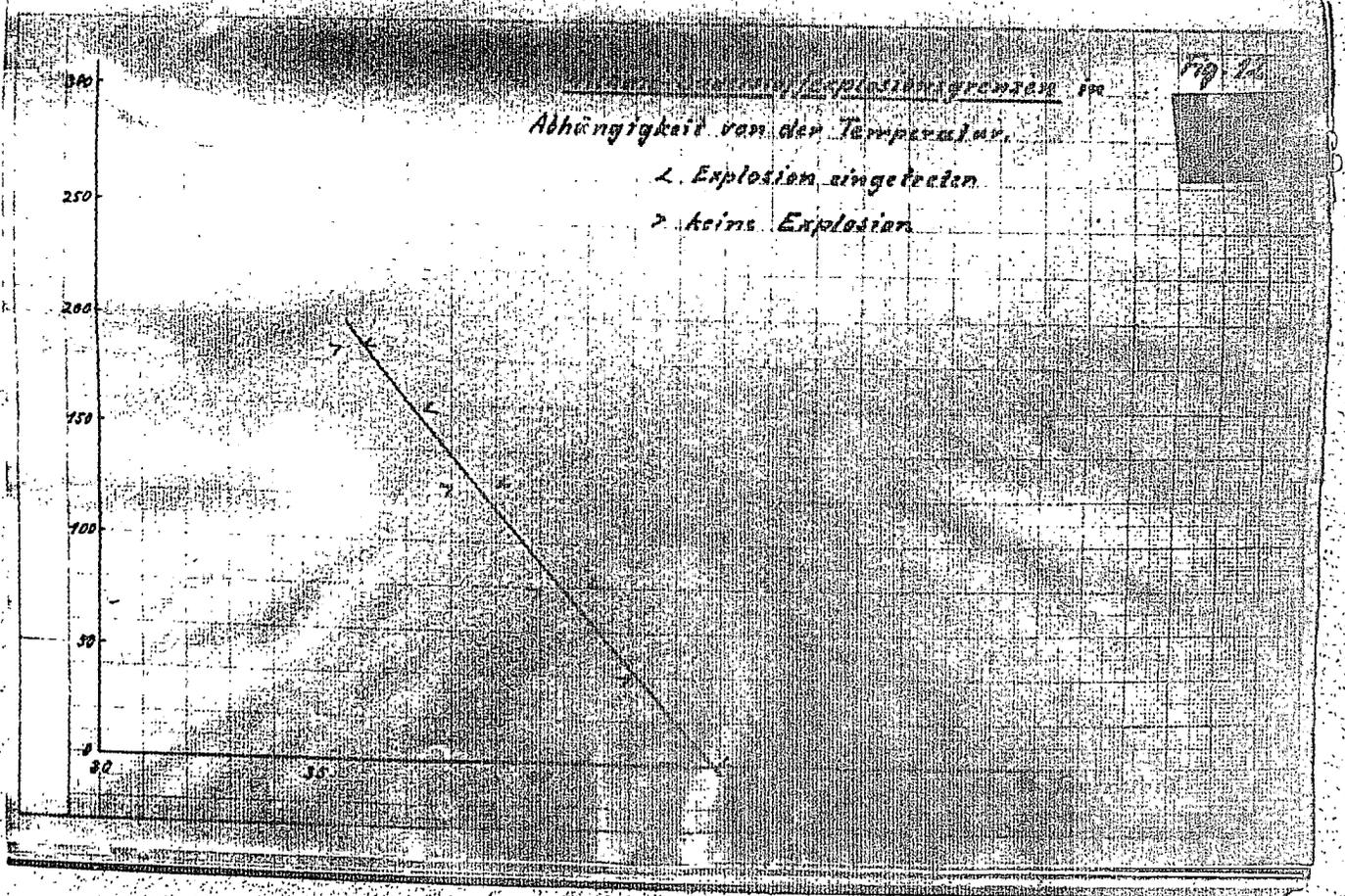
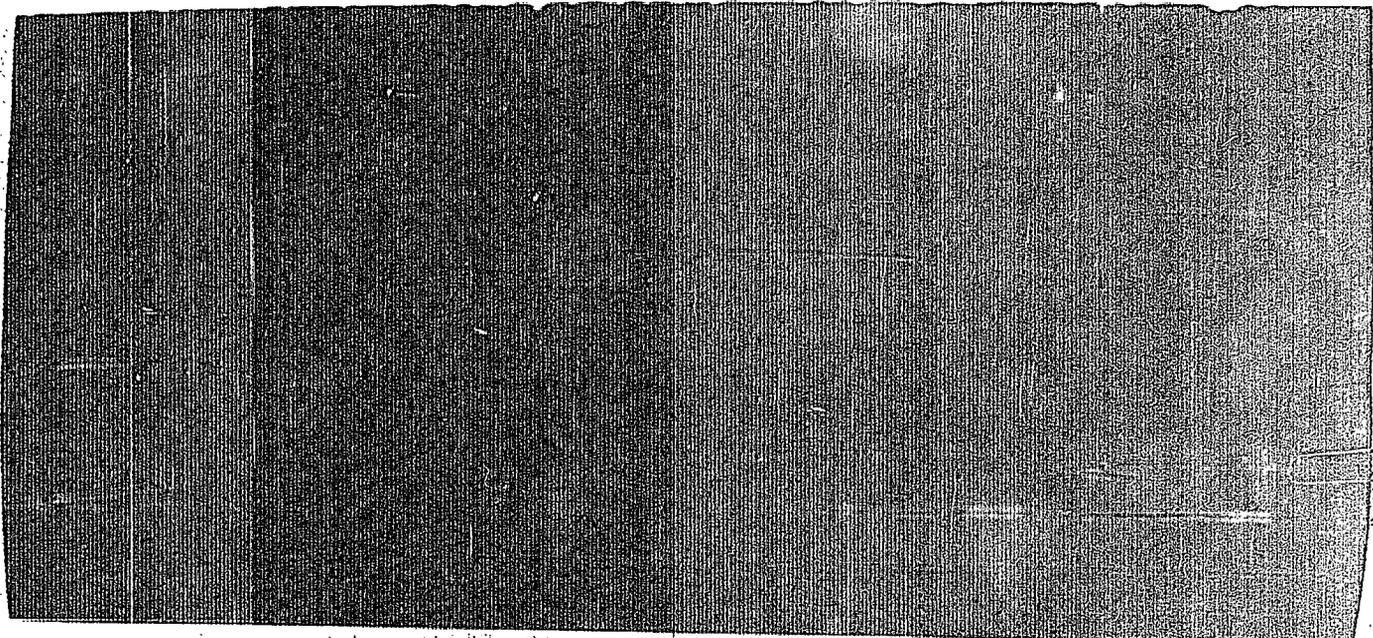
Sauerstoff-Methan
Temperaturabhängigkeit der Explosion

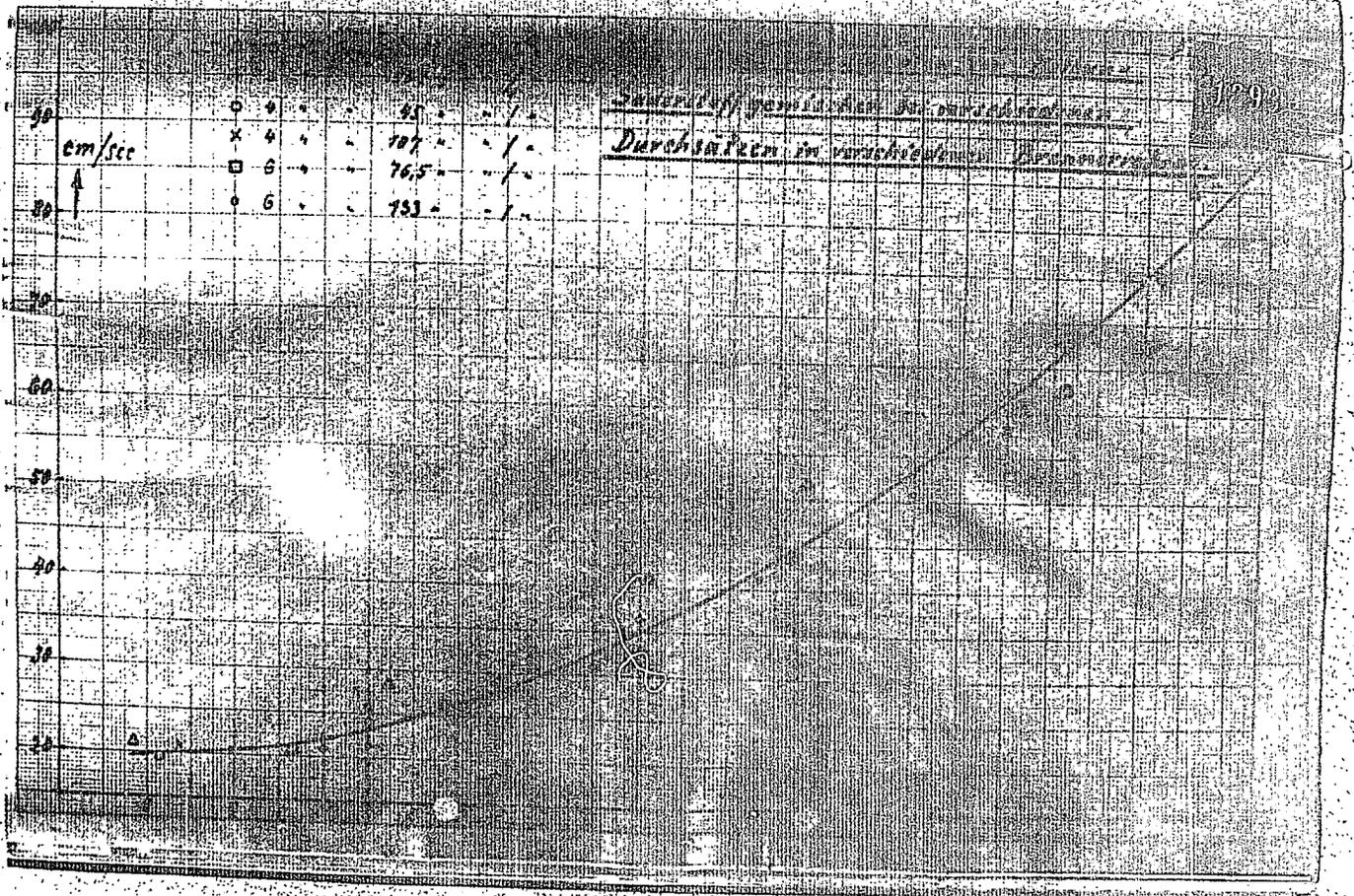
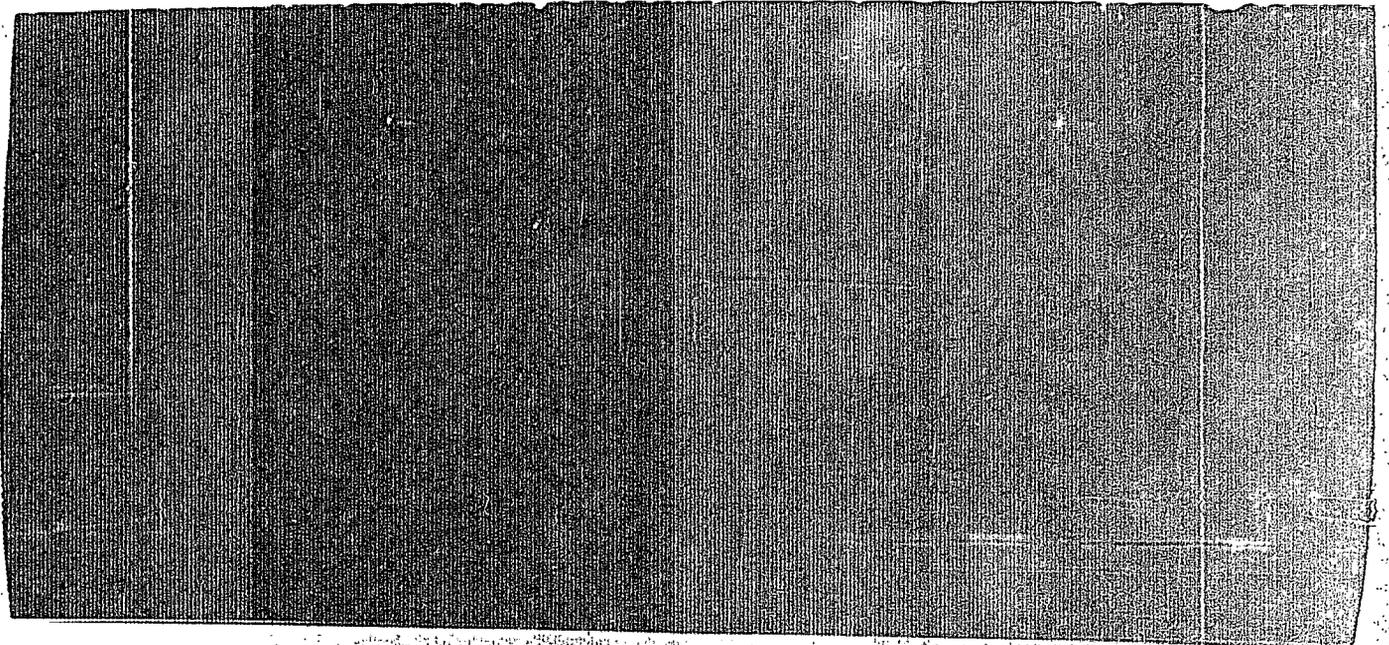
← Explosion eingetreten
→ keine Explosion

Fig. 10

1298







Methan

Fig. 10

Temperaturabhängigkeit der
Flammgeschwindigkeit

1294



Alkan

Anstieg der Flammgeschwindigkeit
mit der Temperatur

1293



Temperaturabhängigkeit der Flammgeschwindigkeit bei

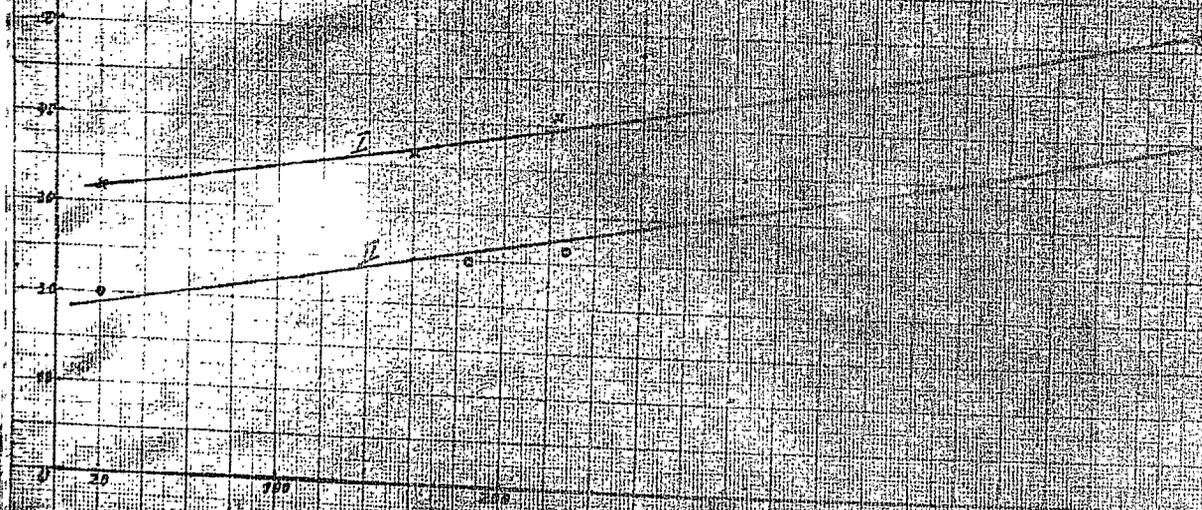
2 verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen

I 67% O₂

II 65% O₂

1296

cm
Sec



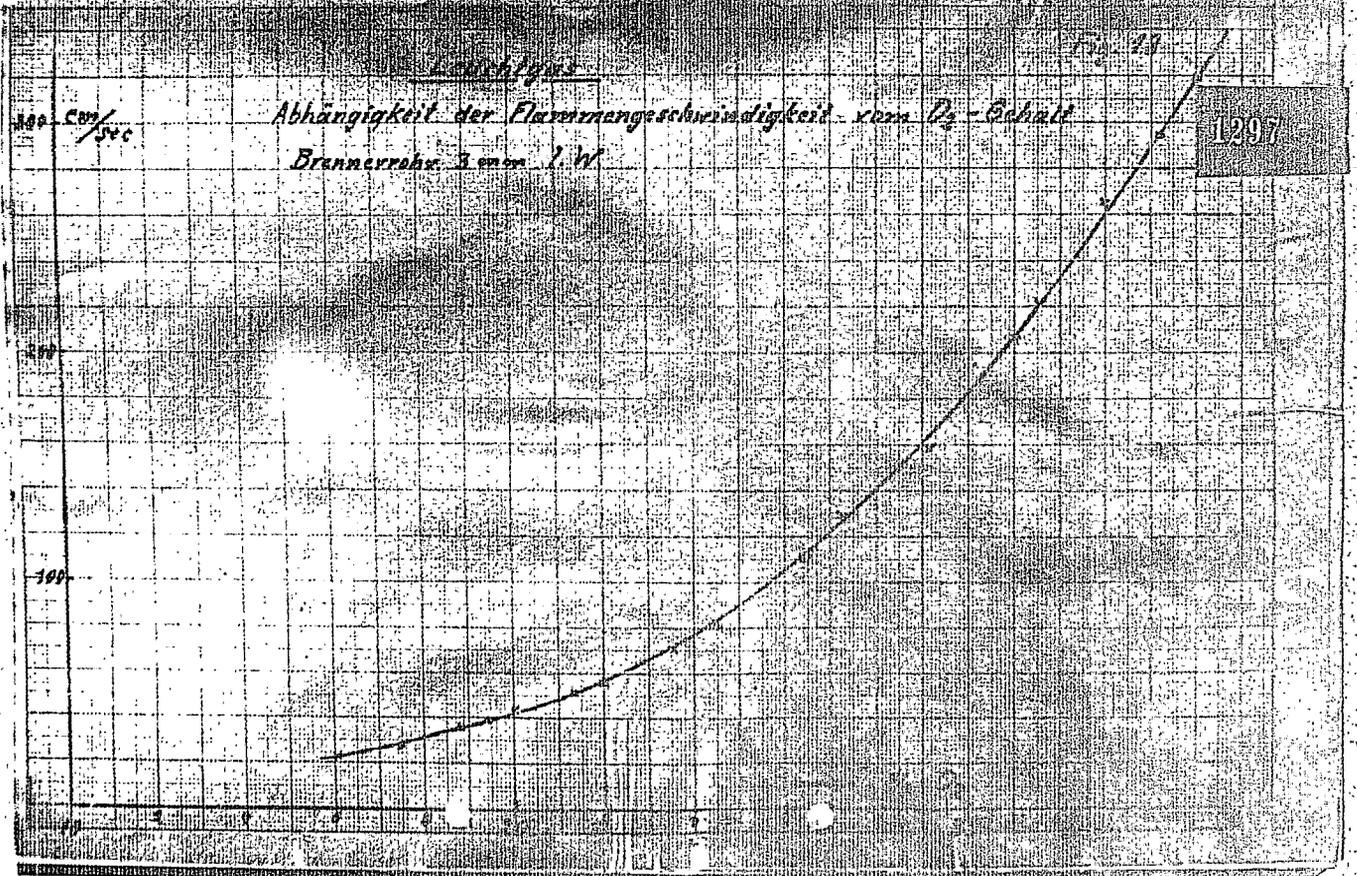
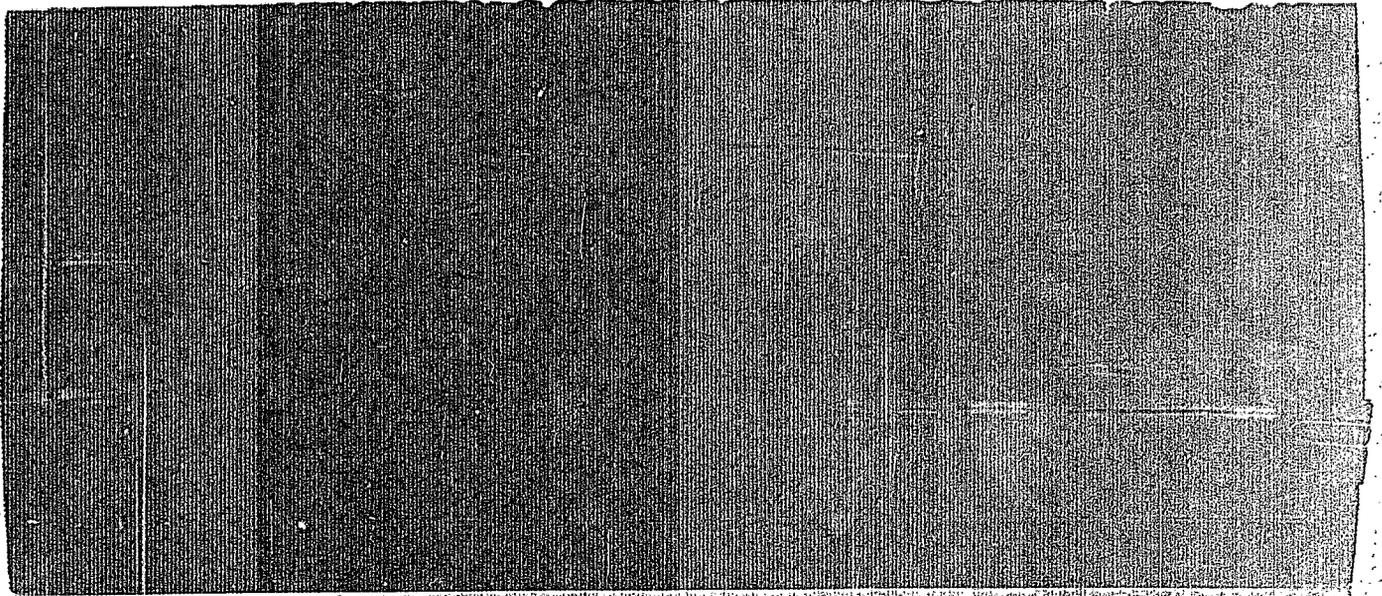
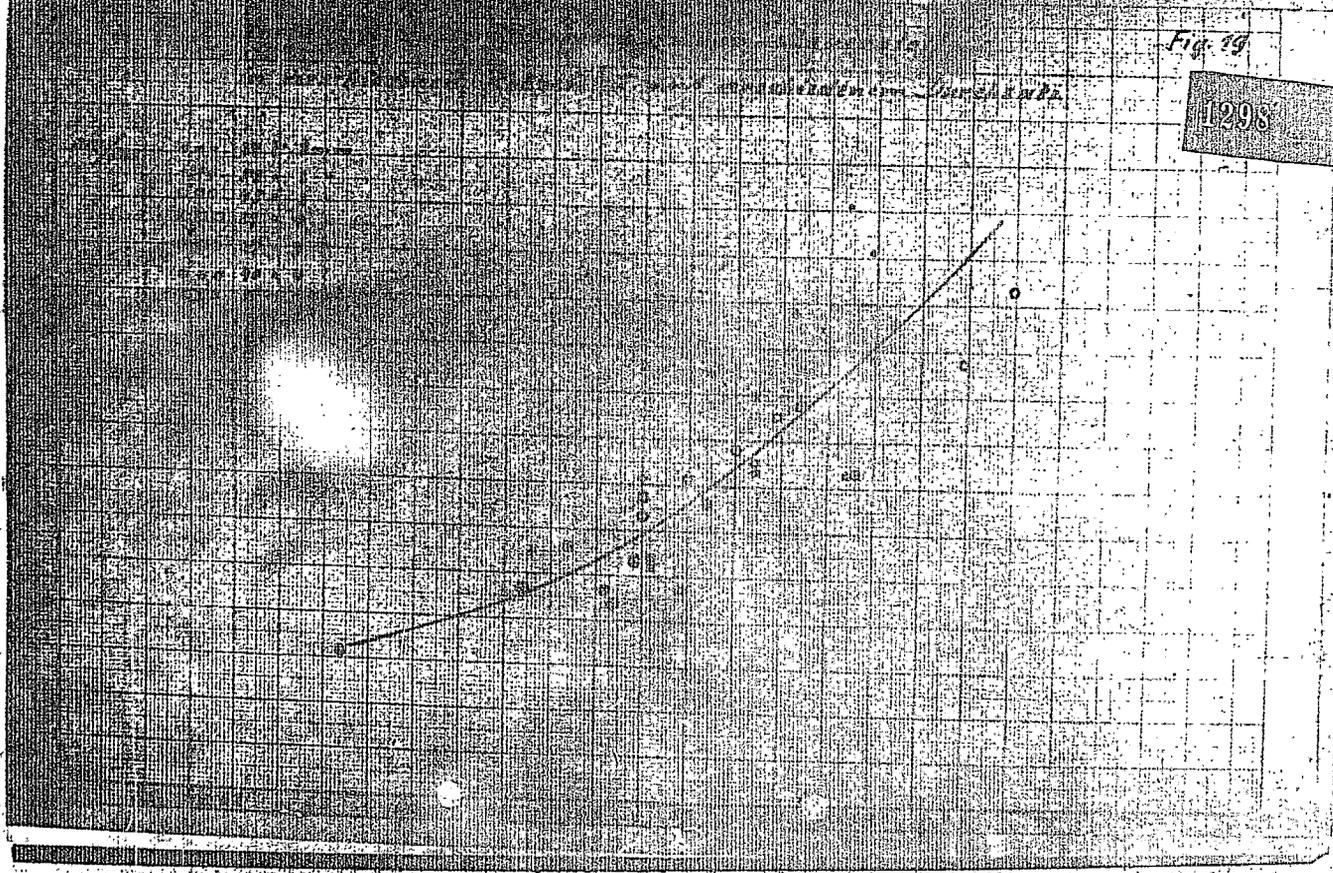


Fig. 19

1298



Vergleichende Wasch- und Schaumprüfung von reinen
Natriumalkylsulfaten und sulfonsauren Salzen.

Dr. Franz

Problemstellung.

Im Ammoniaklabor. Ber. Nr. 1386 "Schaummessungen an Alkoholsulfonaten" war u. a. die Frage aufgeworfen worden, ob gegenüber den (gewöhnlich als Alkoholsulfonate bezeichneten) höheren Alkylsulfaten $R-O-SO_3Na$ die entsprechenden "echten" Sulfonate $R-SO_3Na$ vielleicht besondere Vorteile aufweisen. Diese Möglichkeit war auch deshalb gegeben, weil in der Literatur mehrfach auf die Umsetzung von Alkylsulfaten mit Sulfit zu den entsprechenden alkansulfonsauren Salzen $R-O-SO_3Na + Na_2SO_3 = R-SO_3Na + Na_2SO_4$ und deren Verwendung auf dem Waschmittelgebiet hingewiesen worden ist. (Vgl. z. B. Schrauth, Seifensieder-Zeitung 58 (1931), 61 und Erhart Franz, E. P. 418 664 v. 20. 2. 33.)

Außerdem sollten die in dem erwähnten Bericht aufgeführten Messungen an Natriumalkylsulfaten ¹⁾ mit reinen Substanzen nachgeprüft werden. ~~da die ursprünglich verwendeten Präparate, die aus dem Hauptlabor, Lu stammten, sich als fragwürdig herausgestellt hatten.~~

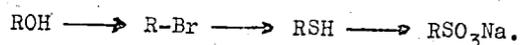
1) Ueber die Versuche mit sekundären Alkoholen verschiedener Konstitution soll zusammen mit Dr. v. Reibnitz gesondert berichtet werden.

Herstellung der Untersuchungsproben.

Als Ausgangsmaterial dienten die gesättigten, primären Fettalkohole mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen, die zum Teil von der Basenfabrik Lu, zum Teil von der Dehydag stammten. Zur Reinigung wurden sie in die Acetate übergeführt, über eine Widmer-Kolonne fraktioniert und nach dem Verseifen aus verdünntem Alkohol bis zum richtigen Schmelzpunkt umkristallisiert.

Die Sulfate wurden nach dem vom Hauptlabor Lu ausgearbeiteten Verfahren mit Aether-Chlorsulfonsäure dargestellt und zur nochmaligen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Als Ergänzung dieser Reihe standen die von Herrn Dr. v. Reibnitz hergestellten Sulfate C_{10} und C_{11} zur Verfügung.

Die entsprechenden "echten" sulfonsauren Salze sind auf folgendem Wege zugänglich:



Die Ueberführung der mit Bromwasserstoffsäure dargestellten Alkylbromide in die Mercaptane erfolgte nach Flaschenträger u. Wanschaff ¹⁾ mittels NaSH in Alkohol, die Oxydation zur Sulfonsäure nach R.C. Murray ²⁾ durch Eintropfen der nochmals fraktionierten Mercaptane in rauchende Salpetersäure und Abdampfen der überschüssigen Säure. Nach dem Neutralisieren wurde aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkristallisiert.

1) Ber. 67 (1934), 1127-1124.
2) J. chem. Soc. London 1935, 734-40.

Für den Vergleich mit Lorolsulfonat (Lu 320) wurden alle diese Produkte dann mit 50 % Na_2SO_4 gestellt.

Prüfmethoden.

A) Waschvermögen.

1.) Entfettende Wäsche von Kammgarnstückware.

Streifen eines mit 5 % Olivenöl (+ Sudanviolett als Indikator) imprägnierten Wollstoffs werden auf der IG-Maschine mit je drei verschiedenen Konzentrationen des Waschmittels sowie von Lorolsulfonat (Lu 320) als Vergleichsprodukt in destilliertem Wasser unter Zusatz von 1 g Soda/Liter im Flottenverhältnis 1:10 5 Minuten lang bei 45°C gewaschen, dreimal gespült und getrocknet. Der Restfettgehalt wird nach Extraktion mit Benzinkolorimetrisch bestimmt und als Prozente Entfettung in Abhängigkeit von der Waschmittelkonzentration aufgetragen. Für die Auswertung wird hieraus die Konzentration an Waschmittel abgelesen, die zu einer 70 %igen Entfettung benötigt wird.

2.) Wollschmutzwäsche.

Streifen eines mit künstlichem Straßenschmutz (Höchst) imprägnierten Wollstoffs werden entsprechend der vorigen Methode gewaschen, jedoch in 8° hartem Wasser mit 1 g Soda/Liter im Flottenverhältnis 1:20. Die Aufhellung wird mit einem lichtelektrischen Photometer gemessen und auf Prozente Waschwirkung berechnet, indem die Helligkeit des nicht beschmutzten, weißen Stoffes = 100 und die des angefärbten, ungewaschenen Stoffes

= 0 gesetzt wird. Ähnlich wie bei Verfahren 1) wird aus der graphischen Darstellung die Waschmittelkonzentration abgelesen, die eine 80 %ige Waschwirkung erreicht.

B) Schaumvermögen (Schüttelmethode).

In gleichgroßen Schüttelzylindern werden je 100 ccm Lösung von 4 Konzentrationen des Waschmittels in destilliertem oder 20° hartem Wasser bei 55°C unter Zugabe angeschmutzter Baumwoll-Läppchen gleichzeitig auf einer Maschine 10-mal kräftig geschüttelt und nach 1 Minute die Schaumvolumina abgelesen. Zum Vergleich werden die aus der graphischen Darstellung für 1 g Sulfonat/Liter ermittelten Schaumvolumina benützt.

Ergebnisse:

Aus den beigefügten Kurventafeln ergeben sich folgende Feststellungen:

Bei den Natriumalkylsulfaten liegt das Maximum des Waschvermögens bei C_{16} ¹⁾, das des Schaumvolumens in destilliertem Wasser bei C_{14} und in 20° hartem Wasser bei C_{12} .

Die Sulfonsauren Salze zeigen im Schaumvolumen in destilliertem Wasser die gleichen, in 20° hartem Wasser etwas niedrigere Werte, jedoch ist ihr Waschvermögen ganz gering mit einem kleinen Maximum bei C_{14} .

1) In diesem Punkte ist das früher (in dem oben erwähnten Labor. Ber. Nr. 1386, Seite 32) mitgeteilte Ergebnis zu berichtigen (vgl. S. 1).

Eine Umwandlung der Alkylsulfate in Sulfonate ist daher ohne praktisches Interesse, vielmehr wird man bei der Sulfierung von Alkoholen die Bildung echter Sulfonsäuren nach Möglichkeit vermeiden.

Nach Abschluß dieser Versuche wurden zwei Arbeiten bekannt (I.G. Evans: Some interesting properties of surface active substances; Abdruck eines am 25.I.35 in Glasgow gehaltenen Vortrages in Journ.Soc.Dyers and Colourists 51 (1935), 233; Ref. Chemical Age 32 (1935), 127;

L.Szegö: Ueber das Reinigungsvermögen von sulfonierten Seifen Giorn.Chim.ind.appl.12 (1934), 533-37), die mit ähnlichen Prüfmethoden zu den gleichen Ergebnissen gekommen waren.

Zusammenfassung.

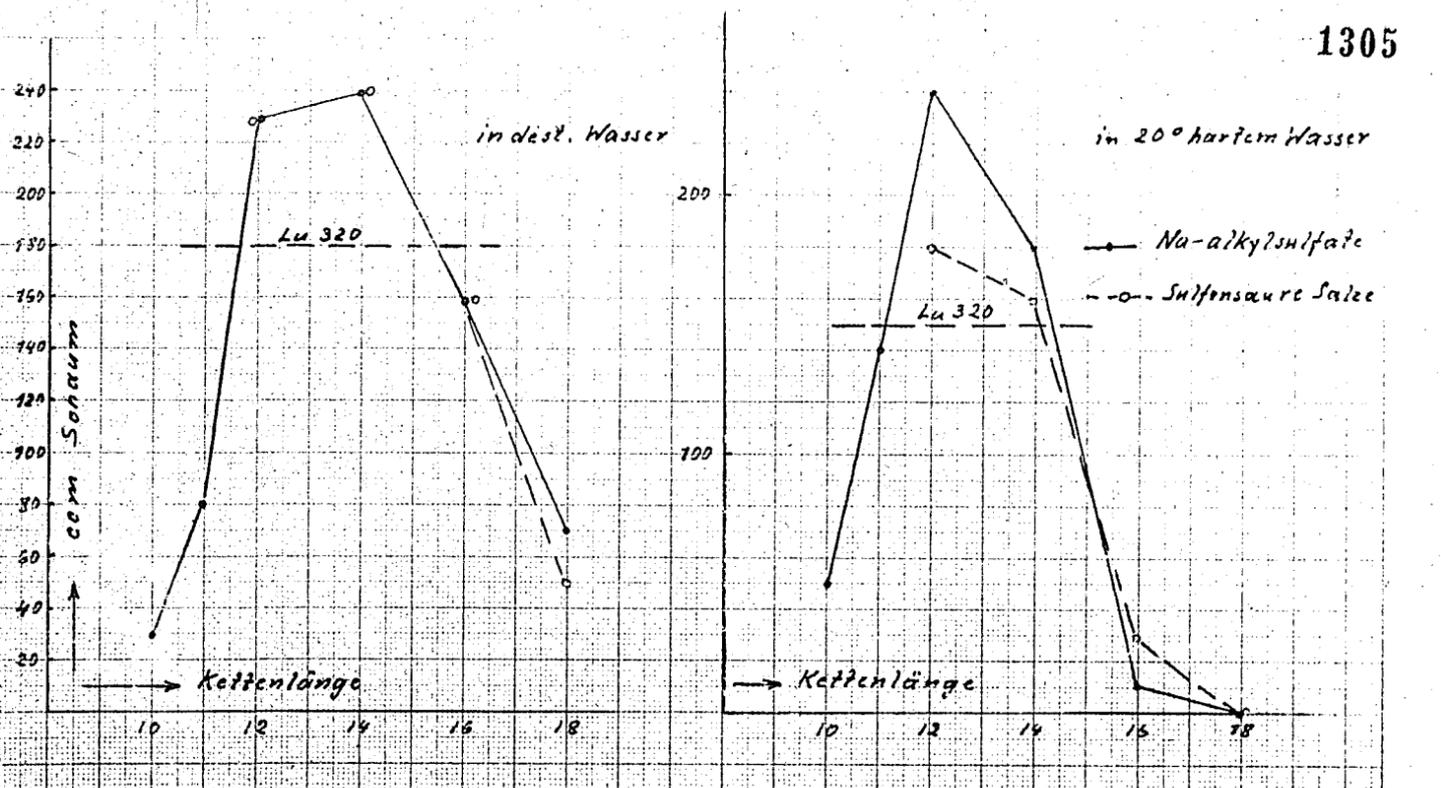
Es wurden die reinen Natriumalkylsulfate und die entsprechenden alkansulfonsauren Salze mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen dargestellt und vergleichend auf Wasch- und Schaumvermögen geprüft. Die Sulfonate zeigen gegenüber den Sulfaten keine Vorteile, sondern sind im Waschvermögen weit unterlegen. Bei den Sulfaten liegt das Maximum der Waschwirkung nach den angewandten Prüfmethoden bei C_{16} ; im übrigen konnten die früheren Befunde bestätigt werden

Ningel ^{Dr. Luther}
gez. G. Wietzel
gez. Grimm

Die Versuche wurden neben anderen Arbeiten in der Zeit von Juni bis September 1935 in der Gruppe Dr.Luther ausgeführt.

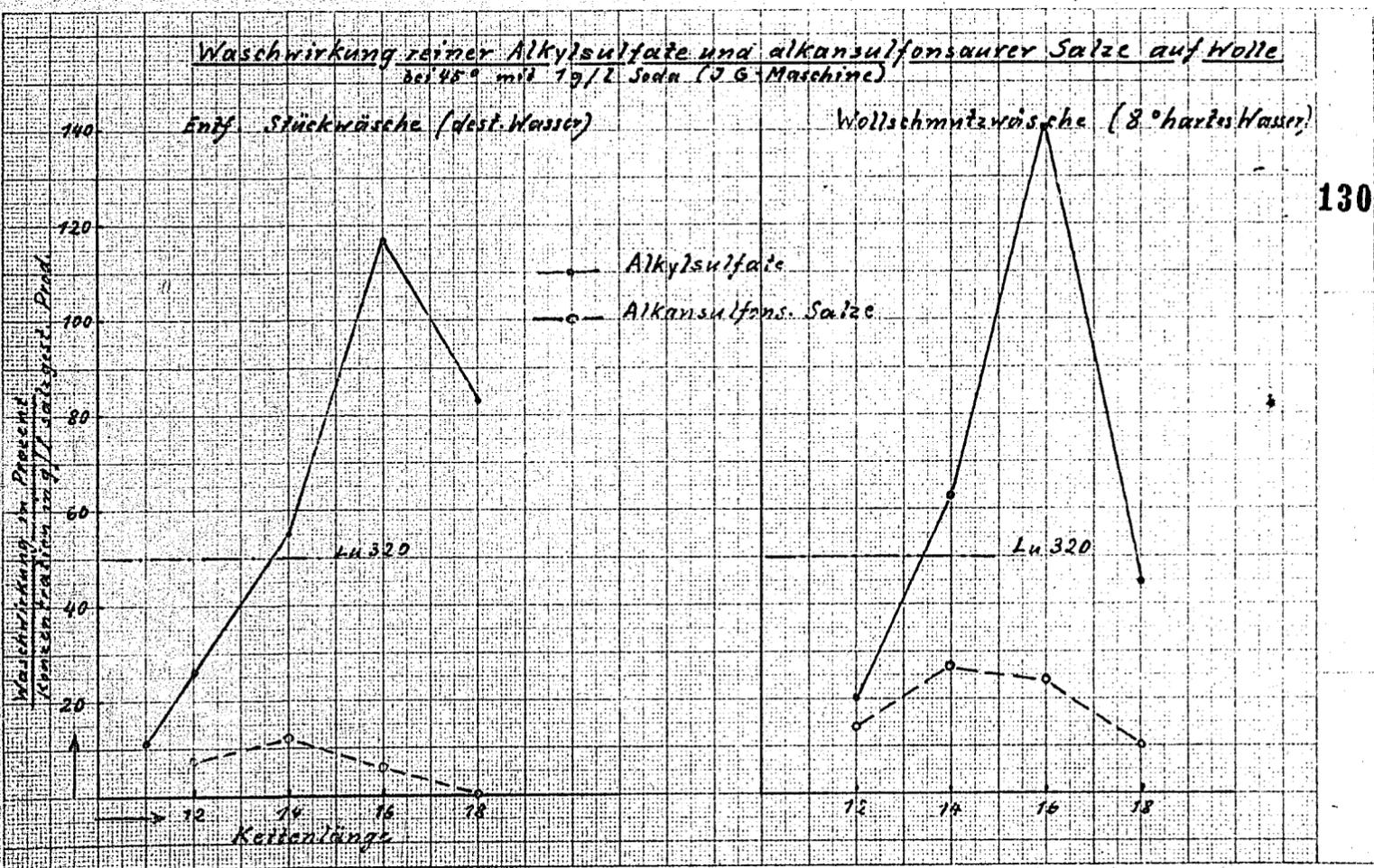
Schaumvermögen reiner Alkylsulfate und alkansulfonsaurer Salze
 (ccm Schaum bei 1g/l wirksamer Substanz, 55°C)

1305



1302

Waschwirkung reiner Alkylsulfate und alkansulfonsaurer Salze auf Wolle
 bei 48° mit 1g/l Soda (J.G. Maschine)



Stickstoff-Bücherei Op.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1466
vom 15. März 1937.

1307

Heinze

M. 8. Geb.

Dr. Heinze.

Waschversuche nach einem kombinierten Verfahren
in der Versuchswäscherei des Ammoniak-Laboratoriums Oppau.

Oppau, den 15. März 1937/M.

Waschversuche nach einem kombinierten Verfahren
in der Versuchswäscherei des Ammoniak-Laboratoriums Oppau.

Dr. Grimm

Anlaß zu den Versuchen.

Da die Herstellung von Waschmitteln, die die gewöhnliche Seife bei der Weißwäsche ersetzen sollen, in den letzten Jahren ein wichtiges Problem geworden ist, wurde auch die Frage nach geeigneten Prüfmethode für das Weißwaschvermögen immer dringender. Folgende Wege sind bisher eingeschlagen worden:

- I. Laboratoriumsversuche mit künstlicher Anschmutzung nach verschiedenen Vorschriften (z.B. Eisenoxyd, Ruß, Tusche, Straßenschmutz neben Fett und Mineralöl u. a.)
- II. Reihenversuche in Waschanstalten
- III. Großversuche in Haushaltungen.

Alle diese Verfahren (die auch im Ammoniak-Laboratorium zur Waschmittelprüfung herangezogen wurden¹⁾) haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile - eine Übersicht gibt Tafel 1 -, so daß eine einfache und allgemein gültige Lösung des Waschproblems kaum möglich sein dürfte. Ein weiterer Punkt, der erst verhältnismäßig selten erwähnt worden ist, aber von grundlegender Wichtigkeit erscheint, ist das Verhalten synthetischer Waschmittel bei dauerndem Gebrauch im Haushalt, denn sowohl eine allmähliche Vergrauung der Wäsche wie auch eine zu rasche Abnahme der Reißfestigkeit oder Zunahme des Aschegehalts sind unerwünscht. Es ist klar,

1) Gruppe II und III nur in kleinerem Umfange.

Tafel 1.

| Wash- versuche | haben folgende Vorteile | haben folgende Nachteile |
|---|---|---|
| nach Labor- methoden (Gruppe I) | ermöglichen bei geringem Zeit- und Materialaufwand die ver- gleichende Prüfung verschie- dener Produkte nebeneinander unter beliebigen, reproduzier- baren Bedingungen mit zahlen- mäßiger Auswertung | weichen mehr oder minder von den nor- malen Bedingungen der Praxis ab, so- wohl in der Zusammensetzung und im Aufbringen des Schmutzes, wie auch im Waschprozeß; die Ergebnisse sind da- her nur von begrenzter Gültigkeit. |
| in Wäsche- reihen (Gruppe II) | ermöglichen die Prüfung (auch verschiedener Produkte neben- einander) an natürlich ange- schmutzter Wäsche unter be- stimmten Bedingungen | lassen sich nur schwierig zahlenmäßig erfassen, daher sind längere Versuchs- reihen mit großem Zeit- und Material- aufwand erforderlich; wiederholte Prü- fung auf denselben Wäschestücken (Ver- halten im Dauergebrauch) ist kaum möglich. |
| in Haus- haltungen (Gruppe III) | ergeben das Urteil des Ver- brauchers unter verschieden- artigen praktischen Verhält- nissen über alle wichtigen Eigenschaften des Waschmit- tels. | sind den wechselnden Bedingungen und subjektiven Einflüssen unterworfen, ergeben daher starke Streuungen der Resultate und sind nur statistisch über sehr große Versuchsergebnisse auszu- werten, die viel Zeit und Material erfordern. |

daß die bisher ausgeübten Prüfmethode hierfür unzureichend sind und zu Täuschungen führen können; sie sollten daher durch Dauer- versuche (mit einer größeren Zahl von Wiederholungen) ergänzt werden, wobei sowohl der Anschmutzungs- wie der Waschvorgang den Verhältnissen der Praxis (Haushalt) möglichst angepaßt sein müssen.

Objektive und zahlenmäßig vergleichbare Aussagen kann man offenbar nur unter folgenden Voraussetzungen erwarten:

1.) Der gesamte, im Haushalt übliche Reinigungsprozeß, den das Waschgut jedesmal zu durchlaufen hat (Einweichen, Waschen, Spülen, Trocknen, Bügeln), muß genau festgelegt werden, um mehrere Waschmittel vergleichend prüfen zu können.

2.) Mit einem bestimmten Produkt müssen stets dieselben Wäschestücke gewaschen werden.

3.) Die Beobachtungen sind einheitlich durchzuführen und durch exakte Messungen zu ergänzen; der Waschprozeß muß also in kürzeren Abständen wiederholt werden, als dies im Haushalt möglich ist.

Da keine der genannten drei Arbeitsweisen für sich allein diesen Anforderungen entspricht, wurde gemäß den oben entwickelten Gesichtspunkten ein kombiniertes Verfahren gewählt, das nach Möglichkeit die Vorteile der einzelnen Methoden vereinigt.

Einrichtung einer Versuchswäscherei.

Im Technikum Op.51 des Ammoniaklaboratoriums wurde eine kleine Versuchswäscherei eingerichtet, bestehend aus einer Haus- ha[w]waschmaschine (Typ Miele Nr.75 mit Gasheizung und elektrischem

Rührwerk)¹⁾, einer Siemens-Wäscheschleuder und einer Siemens-Bügelmaschine (mit elektr. Heizung).

Als Waschgut dienen neu angefertigte Hemden und Staubtücher (aus weißem Croisé) sowie Handtücher (aus halbweißem Halbleinen), die sämtlich numeriert und durch eine Vorwäsche von der Appretur befreit wurden.

Sie werden nach einem bestimmten Plan ausgegeben, die Staubtücher an die Hausverwaltung, die Hemden und Handtücher abwechselnd an 8 Schlosser der Betriebswerkstätte des Ammoniaklaboratoriums, und nach eintägigem Gebrauch wieder eingesammelt. Wie die Erfahrung gezeigt hat, erzielt man auf diese Weise eine im Durchschnitt ziemlich gleichmäßige, mittelstarke, natürliche Anschmutzung. Je 2 Hemden, Handtücher und Staubtücher werden nun zusammen mit einem größeren Stück der beiden Stoffsorten, das für die Zerreißenproben und Aschebestimmungen verwendet wird, zu einer Partie vereinigt und fortlaufend zweimal wöchentlich mit dem gleichen Waschmittel gewaschen.

Ausführung der Wäsche und der Messungen.

Das Waschgut (Trockengewicht rd. 1 kg) wird über Nacht in 0,3 %iger Sodalösung eingeweicht, an den schmutzigsten Stellen mit dieser Lösung gebürstet, abgeschleudert, in die mit 20 Ltr. Waschlauge (Flottenverhältnis 1:20) gefüllte Miele-Maschine gelegt und angeheizt. Bei 80° wird das Rührwerk eingeschaltet und vom Beginn des Kochens ab noch 5 Minuten lang, im ganzen 20 Minuten, betätigt (Gesamtdauer 45-50 Minuten). Dann wird die Wäsche abgeschleudert,

¹⁾ Dieses Fabrikat wurde deshalb gewählt, weil man mit kleinen Wäsche- und Waschmittelmengen pro Versuch auskommt; der Motor ist aber für einen Dauerbetrieb zu schwach. Die Maschine war bereits seit November 1935 für Waschversuche mit Labor.-Mänteln im Gebrauch.

mit 20 Liter auf 80° vorgewärmtem Wasser 5 Minuten lang in der Maschine und noch weitere drei Mal kalt gespült, jedesmal abgeschleudert und nach kurzem Trocknen in einem warmen Raum auf der Bügelmaschine fertiggestellt.

Die Arbeiten werden von zwei Waschfrauen verrichtet unter Aufsicht einer Chemotechnikerin, die auch über alle Beobachtungen Buch führt. In regelmäßigen Abständen werden Stoffproben für Zerreißversuche¹⁾ und Aschebestimmungen entnommen, sowie an bestimmten Stellen sämtlicher Wäschestücke und Probestreifen Helligkeitsmessungen ausgeführt und aus den Mittelwerten die Zunahme der Vergrauung berechnet.²⁾

Zu den Messungen dient im allgemeinen ein einfaches lichtelektrisches Photometer mit Selen-Sperrschichtzelle, das ein rasches und sicheres Durchmessen zahlreicher Proben ermöglicht. Außerdem wurde auch ein Pulfrich-Stufenphotometer mit Farbfilter herangezogen, um den Nachteil der Photozelle, auf leichte, dem Auge schon erkennbare Vergilbungen nicht anzusprechen, ausgleichen zu können.

Ziel der Versuche

war u.a. über folgende Fragen Klarheit zu bekommen:

- 1.) Welche Qualität erreicht eine aus Paraffin hergestellte Seife im Vergleich mit einer guten Handelsmarke?
- 2.) Kann man bereits Rohseife³⁾ zur Herstellung von Persil verwenden?

- 1) Ausgeführt vom Materialprüfungsbetrieb Lu 510.
- 2) Hierbei erwies sich der Halbleinestoff wegen seiner starken, aber ausbleichbaren Eigenfarbe als ungeeignet, so daß für die Vergrauung nur der weiße Baumwollstoff ausgewertet wurde.
- 3) Rohseife ist ein Zwischenprodukt der Seifenherstellung mittels Paraffinoxydation, das beim Verseifen des Oxydationsproduktes und Abtrennen des Unverseifbaren (durch Extraktion oder Abdestillieren entsteht; sie ist für eine direkte Verwendung noch nicht geeignet (dunkle Farbe, Geruch).

- 3.) Wie verhalten sich die neuen Jgepale (Höchst) bei wiederholter Anwendung?
- 4.) Welchen Einfluß hat die Wasserhärte bei der im Haushalt üblichen Vorenthärtung?
- 5.) Wie verhalten sich die aus synthetischen Produkten (Polyglykoläthern, Paraffinalkoholsulfonaten) hergestellten persilartigen Mischungen bei längerem Gebrauch in hartem oder enthärtetem Wasser und wie weit läßt sich hierbei das Pyrophosphat durch andere Salze ersetzen?
- 6.) Ist Persil einer Seife-Soda-Mischung wirklich überlegen?

Es wurden deshalb folgende

Proben

untersucht:¹⁾

- 1.) Nurpleuseife (I, V) und Persil (VII) als Handelsprodukte
- 2.) Waschmittel Hö 140 (Jsododecyl-phenolpolyglykoläther) in 35 %iger Lösung (III, IV) als Vertreter des Jgepaltyps
- 3.) eine Paraffinseife (II, VI), hergestellt aus den nach Wecker destillierten Fettsäuren (Fraktion 150-280°) aus Riebeck-Hartparaffin (bei 115° oxydiert und bei 300° verseift, Unverseifbares abdestilliert)
- 4.) ein „Rohseifen-Persil“ (VIII), enthaltend 33 % einer der vorigen Probe entsprechenden Rohseife (Hd 45)²⁾
 - 15 % Na-pyrophosphat
 - 8 % Na-perborat
 - 3 % Na-metasilikat
 - 23 % Na-carbonat
 - 2 % Mg-sulfat
 - Rest Wasser

1) Die römischen Ziffern geben die Versuchsreihen der Tafel 2 an. Die Prozentzahlen sind, falls nicht anders vermerkt, auf wasserfreie Salze bezogen.

2) Über Rohseife vergleiche Fußnote 3, Seite 4.

5.) ein Paraffinalkoholsulfonat Rb 439 (Alkohole durch Hydrieren des Gesamtoxydationsproduktes von Leunaer Mittelöl dargestellt), in Form von persilartigen Mischungen (IX = Mischung A (mit Pyrophosphat), X = Mischung B (mit Wasserglas + Soda))

| Mischung A | | Mischung B |
|------------|-------------------------------------|------------|
| 10 % | Waschmittel (100 %ig) | 10 % |
| 20 % | Na-pyrophosphat | - |
| 15 % | Na-perborat (ohne Stabilisator) | 15 % |
| 4 % | Calgon | 5 % |
| - | Na-metasilikat (5 H ₂ O) | 40 % |
| - | Na-carbonat | 30 % |
| 51 % | Na-sulfat | - |

6.) die gleichen Mischungen A und B mit Waschmittel H6 140 (XI, XII).

Zum Ansatz der Waschflotte und zum Spülen wurde Oppauer Leitungswasser (20° d.H.) benutzt, das, ausgenommen bei den pyrophosphathaltigen Persilmischungen A, mit 1 g Soda/Liter 15-20 Minuten lang vorenthärtet worden war. Entsprechend den Bedingungen im Haushalt wurden die ausgefüllten Härtebildner nicht abfiltriert. Nurpleiseife und die unter 2) und 3) genannten Produkte wurden außerdem auch in destilliertem Wasser (beim Einweichen, Waschen und Spülen) geprüft.

Ergebnisse.

Die mit den genannten Waschmitteln bis zur 15. Wiederholung erhaltenen Ergebnisse (die Versuche wurden im Dezember 1936 begonnen und sollen bis zu 50 Mal fortgeführt werden) sind in Tafel 2 zusammengestellt. Diese Zahl der Wiederholungen würde im Haushalt etwa einem Zeitraum von 1 - 1 1/2 Jahren entsprechen, so daß man schon jetzt berechtigt ist, aus den Beobachtungen gewisse Schlüsse zu ziehen.

T a b e l l e .

1315

| Nr. | Waschmittel (Zusammensetzung der Mischungen a, S. 5) | Konzen- tration g/Lr. | Soda- Zusatz g/Lr. | Wasser zum Waschen und Spülen | Waschzeit Schmutz- ent- fernung min. | Schaumentwicklung | | Änderung der Zerfallsfestigkeit in % des Wertes von fabrikmäßigem Stoff nach 15 Mischen | | g Asche im Baumwollstoff nach 15 Mischen | Sonstige Beobachtungen | | |
|------|--|-----------------------------|--------------------------|---|--|--------------------------------|----------------|--|--|---|---------------------------|------|---|
| | | | | | | beim An- heizen (30°) | beim Kochen | Baumwollstoff 100g = 7,0 kg/cm | Halbleinen 100g = 8,5 kg/cm | | | | |
| I | Nurpuraeife | 5 ¹⁾ | 3 | | 1 | 1-2 | 2 | 4 | wechselnd, beim Kochen unbeständig | +3 | +1 | 0,25 | |
| II | Paraffinaeife | 5 ¹⁾ | 3 | Destillier- tes Wasser | 1 | 1-2 | 2 | 3 | wie I, bisweilen etwas besser | +3 | 0 | 0,25 | |
| III | H 140 (35 %) | 5 | 3 | | 4 | 4 | 1 | 4 | fällt über 90° zu- sammen, aber beim Spülen wieder sehr starkes Schäumen! | 0 | +1 | 0,79 | |
| IV | H 140 (35 %) | 5 | 3 | | 5 | 5 | 1 | 4 | | -1 | 0 | 5,00 | |
| V | Nurpuraeife | 5 ¹⁾ | 3 | | 3 | 2 | 2 | 4 | wie I | -8 | -1 | 1,72 | |
| VI | Paraffinaeife | 5 ¹⁾ | 3 | Leitungs- wasser von 20 g.H. mit 1 g/Lr. Soda vorenthärt | 3 | 2-3 | 2 | 4 | wie I, bisweilen etwas schlechter | -6 | -2 | 1,30 | |
| VII | Persil (kautschuk) | 8 | - | | 1 | 1 | 2 | 3 | wie II, aber wechselnd | -3 | -8 | 3,00 | Ausgeschwelter Wäscheffekt erhalten bei Staub- tuchern |
| VIII | Robesifen - Persil | 8 | - | | 4 | 2 | 3 | 3-4 | schlechter als VII | -7 | -15 | 2,86 | |
| IX | Sulfonat - Persil A (mit Pyrophosphat) | 8 | - | Leitungs- wasser, nicht vorenthärt | 2-3 | 1 | 1 | 1 | beständiger Schaum, auch im Spülwasser | -12 | -21 | 7,60 | Bei diesen Proak- ten, besonders bei den B-Mischungen, auffallend starke Bleichwirkung. (Aufhellung des Halbleinestoffes, Ausbleichen des roten Garnes der Nummern.) |
| X | Sulfonat - Persil B (mit Wasserglas + Soda) | 8 | - | wie IV-VIII | 2-3 | 1-2 | 1 | 2 | wie IX, etwas weni- ger beständig | -8 | -12 | 7,30 | |
| XI | H 140 - Persil A (mit Pyrophosphat) | 8 | - | wie IX | 2-3 | 1-2 | 2 | 3-4 | wie III, etwas schwächer | -14 | -21 | 7,35 | |
| XII | H 140 - Persil B (mit Wasserglas + Soda) | 8 | - | wie IV-VIII | 3 | 3 | 2 | 4 | etwas schlechter als XI | -9 | -5 | 5,25 | |

1) Auf Festigkeit berechnet.

Die Bewertung erfolgte mit den Prädikaten 1 - 5; die Gesamtwaschwirkung wurde unterteilt in die eigentliche Schmutzentfernung, wie sie an den regelmäßig am stärksten angeschmutzten Stellen (Kragen, Ärmelbündchen) zu beobachten war, und die allgemeine Vergrauung bzw. Vergilbung des Stoffes, die sich überraschenderweise auch an den für die Zerreißproben bestimmten, also keiner Anschmutzung ausgesetzten Streifen deutlich zeigte. Die zum Teil erstaunliche Zunahme der Vergrauung des Waschgutes geht aus der Tafel 3¹⁾ sowie aus den beigelegten Stoffmustern hervor, während Tafel 4 die Zunahme des Aschengehalts wiedergibt.

Das Schaumvermögen der Proben war bei diesem Waschverfahren sehr unterschiedlich, je nachdem ob man es während des Anheizens (bei 80°) oder während des Kochens beurteilte. Die Sulfonat-haltigen Mischungen verhielten sich am günstigsten, während sich Oxäthylierungsprodukte ausgesprochen temperaturabhängig zeigten.

Im einzelnen ergeben sich auf die obigen Fragestellungen folgende Antworten:

1) Die untersuchte Seife aus destillierten Paraffinfettsäuren ist in allen Punkten (Schaum- und Waschvermögen und Einwirkung auf den Stoff) sowohl in destilliertem wie in enthärtetem Wasser einer guten Handelsmarke (Nurpur) durchaus gleichwertig (I und II sowie V und VI auf Tafel 2, 3 und 4).

2) Die zugehörige Rohseife (über ihren Charakter als unedeltes Zwischenprodukt vergleiche Fußnote 3, Seite 4) hat sich infolge ihrer mäßigen Waschwirkung und ihrer starken Eigenfarbe auch in Persilmischung nicht als ausreichend erwiesen (VIII). Dagegen steht einer Verwendung der Seife aus destillierten Paraffinfettsäuren zu Persilmischungen (in dieser Reihe nicht mit untersucht) auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen nichts im Wege.

1) Über das Messverfahren vergleiche Seite 4.

3) Waschmittel Hö 140 für sich allein versagt bei wiederholter Anwendung, sowohl in destilliertem als auch besonders in enthartetem Wasser (vergl. Tafel 3, III u. IV und Stoffmuster). Ein großer Teil des Schmutzes wird nicht entfernt, sondern auf den gesamten Stoff gleichmäßig verteilt.

Die Jgepale dürften somit als Weißwaschmittel nicht in Betracht kommen.

4) Eine Vorenthärtung des Wassers mit Soda ohne Abtrennung des Niederschlages ist ungenügend. Einerseits setzen sich bei seifenfreien Waschmitteln die Härtebildner als solche auf der Faser ab (hoher Aschengehalt bei den Proben IV, X, XII), andererseits vermögen sie auch mit Seifen zu reagieren (mittlerer Aschengehalt bei den Proben V-VIII) und diese in ihrem Waschvermögen erheblich zu beeinträchtigen; letzteres gilt aber nicht für Persil (vergl. Tafel 3: V und VI gegen I und II und VII).

5) Die mit Paraffinalkoholsulfonat angesetzten persilartigen Einstellungen A (mit Pyrophosphat) und B (mit Wasserglas + Soda) zeigen hervorragende Schaumentwicklung und überraschend gutes Waschvermögen. Dies gilt auch für die A-Mischung aus Hö 140, während die B-Mischung deutlich abfällt (Tafel 3: IX-XII und Stoffmuster). Ein schwerwiegender Nachteil ist aber die starke Verkrustung des Gewebes¹⁾ in Gegenwart von Härtebildnern. (Bei den pyrophosphathaltigen A-Mischungen entsteht eine auffallend harte Asche!)

Die übermäßige Bleichwirkung, vor allem der alkalischen B-Mischungen, und der starke Angriff auf die Faser (Tafel 2, IX-XII) zeigen, daß man auch bei derartigen Mischungen ohne die üblichen Perborat-Stabilisatoren nicht auskommt.

1) Diese Tatsache wurde schon früher von anderer Seite festgestellt.

SAFETY

6) Persil wird auch durch diese Versuche als ein ausgezeichnet abgestimmtes Weißwaschmittel bestätigt. Nicht nur die richtig dosierte Mitwirkung des Sauerstoffs, sondern auch die Ausschaltung der Härtebildner (Kombination Seife-Pyrophosphat) steigern die Wirksamkeit der in ihm enthaltenen Seife auf mehr als das Doppelte (8 g Persil mit 2,5 g Seife in enthärtetem Wasser besser als 5 g Seife + 3 g Soda; Tafel 3, VII gegen V und VI). Dabei ist die Ablagerung von Salzen mäßig und die Faserschwächung gering.

Folgerungen, Kritik des Verfahrens.

Im Gegensatz zu den von Höchst vertretenen Ansichten zeigen die Versuche, daß bei Berücksichtigung aller für die Weißwäsche wichtigen Faktoren (Schmutzentfernung, Vergrauung, Schädigung und Verkrustung der Faser) Seife, sowohl gewöhnliche wie synthetische, in weichem Wasser, oder in Form von Persil auch in enthärtetem Wasser, immer noch das beste Waschmittel ist.

Synthetische Produkte, wie Polyglykoläther oder Paraffinalkoholsulfonate, kommen als Seifenersatz unmittelbar nicht in Frage, wohl aber in Form von Persil-Mischungen mit einem geeigneten ^{anorganischen} „Gerüst“, sofern neben der günstigen Dauerwaschwirkung noch eine Verhinderung der starken Salzablagerungen und des Faserangriffs (Stabilisieren des Perborats) erzielt wird.

Das angewandte Prüfverfahren, das noch weiter ausgebaut werden soll, erfordert zwar gegenüber Laboratoriumsversuchen einen größeren Aufwand an Zeit und Geld, es liefert aber dafür ein zuverlässiges Urteil über die praktische Brauchbarkeit eines Waschmittels.

Zusammenfassung.

Auf Grund der mit verschiedenen Prüfmethode für Weißwäsche gewonnenen Erfahrungen wird ein kombiniertes Verfahren vorgeschlagen, das das Verhalten der Waschmittel im Dauergebrauch unter den normalen Bedingungen der Praxis prüft; hierzu wurde eine kleine Versuchswäscherei eingerichtet.

Die Versuche haben gezeigt,

- 1), daß die Paraffinfettsäuren den natürlichen gleichwertig sind,
- 2), daß ein Ersatz der Seife durch seifenfreie synthetische Waschmittel höchstens in Form persilartiger Mischungen möglich ist.

Heinze
99. 12
99. 1. 21

Die Versuche wurden auf Anregung von Herrn Dr. Wietzel in der Zeit von Ende Dezember 1936 bis Ende Februar 1937 durchgeführt und werden fortgesetzt.