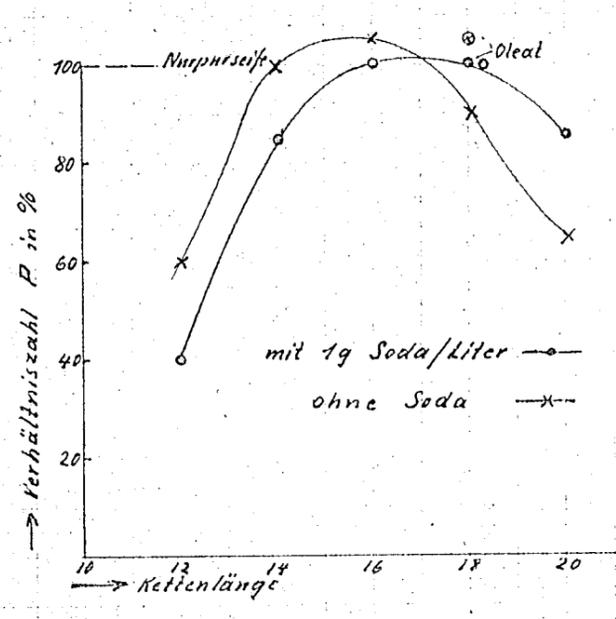
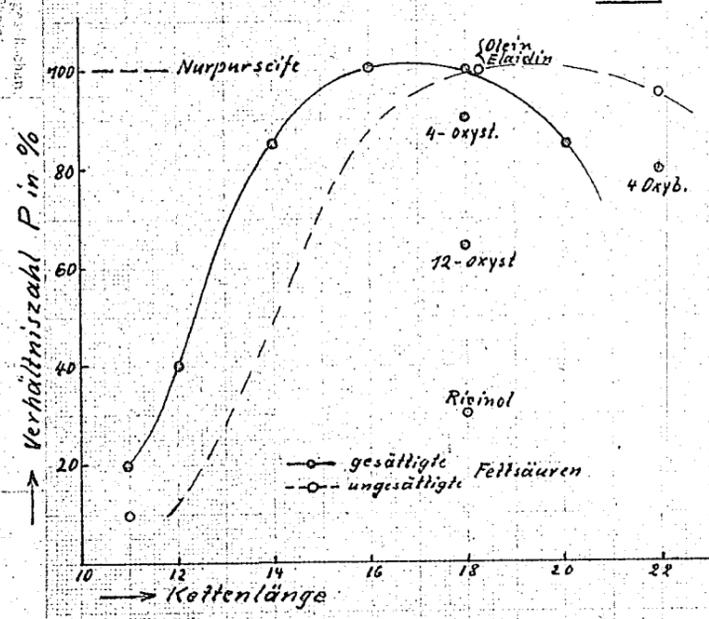


Waschvermögen reiner Seifen
im Verhältnis zu Nupurseife
nach Verfahren IIa

Baumwolle, 100°,
Rührbecher 3 c

Baumwolle, 100°
Rührbecher 3 d

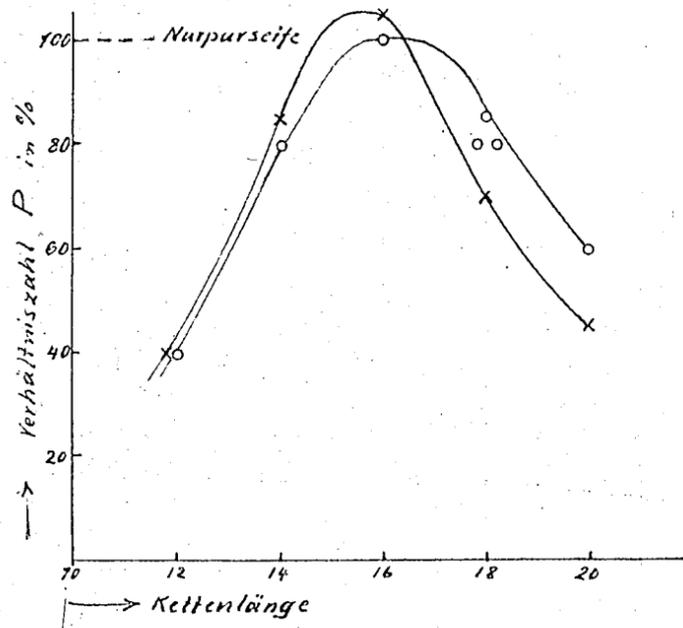
I.C. Fischer-Industrie-Verlag, Leipzig
 Ludwig-Geißler-Verlag, Leipzig
 Preis 1,20 M.



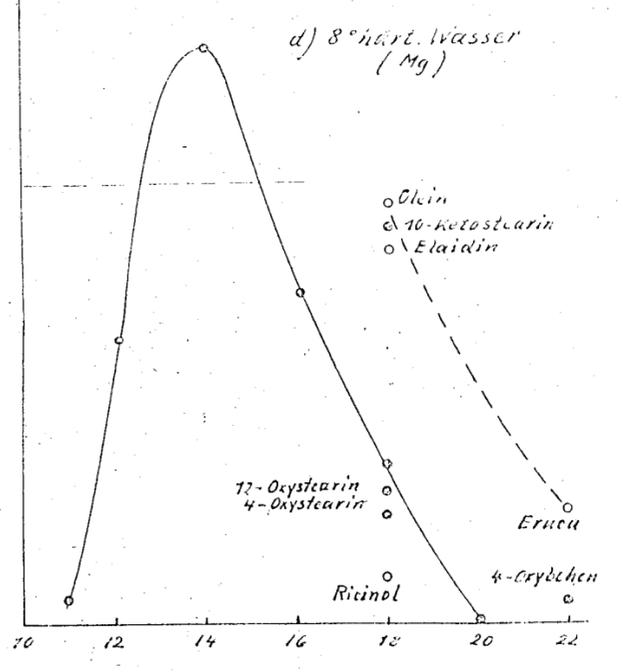
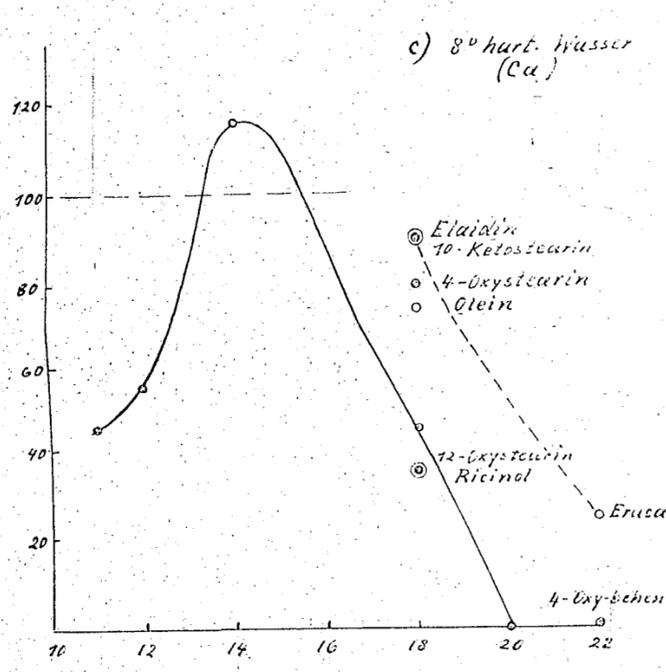
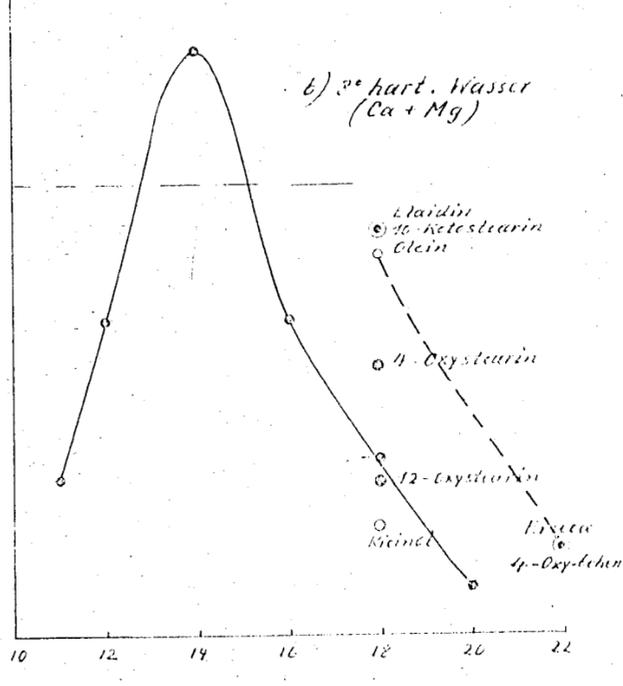
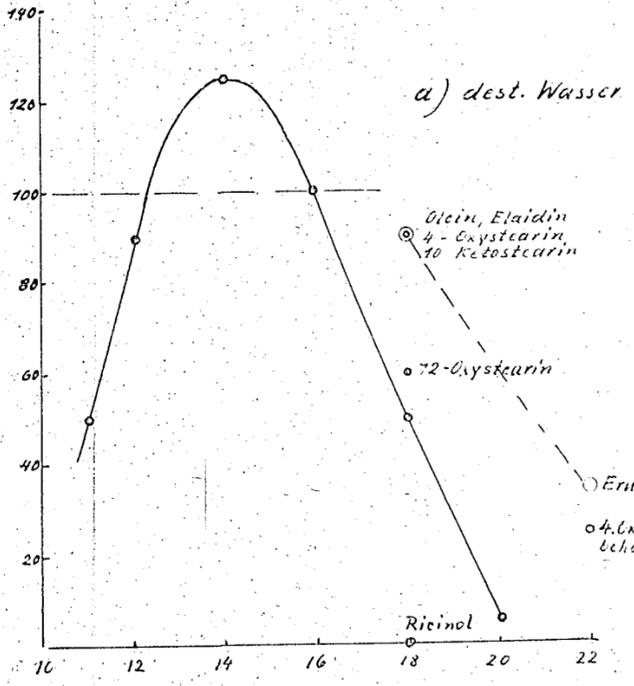
Waschvermögen reiner Seifen
im Verhältnis zu Nurpleiseife
Baumwolle, 45°, nach Verf. II b
Rührbecher

mit 1g Soda/Liter —○—
ohne Soda —x—

3e



Schaumvermögen reiner Seifen $C_{11} - C_{22}$ (gesättigt, ungesättigt, substituiert) im Verhältnis zur Nurpleiseife = 100 nach der Schüttelmethode in verschiedenen Wassersorten 1390



Bei der Untersuchung von Seifen kommt als erschwerend noch hinzu, daß der Einfluß gewisser Faktoren, z.B. der Luftkohlenensäure¹⁾ und vor allem der Vorgeschichte der Vorratslösungen (Alter, pH-Wert, Konzentration, Temperaturbehandlung²⁾ usw.) weder nach Größe noch Richtung genau bekannt ist.

Trotz dieser Vorbehalte soll versucht werden, aus den in Tafel 2 zusammengestellten, Ergebnissen einige allgemeine Folgerungen zu ziehen. (siehe am Ende des Ber.).

I. Ergebnisse mit reinen Fettsäuren.

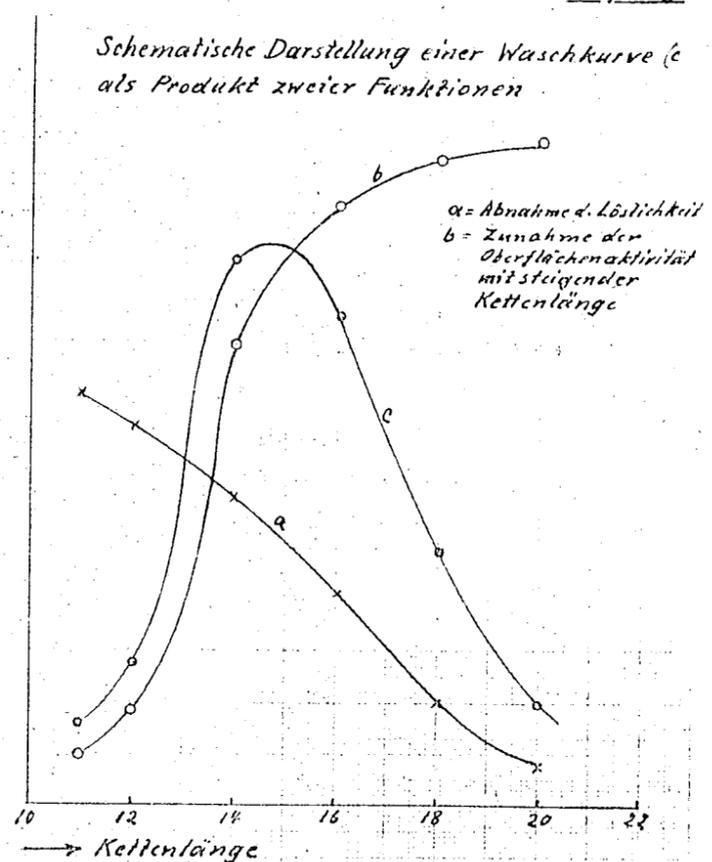
1. Einfluß der Kettenlänge (Tafel 3a - a, 4a - d).

Das Wasch- und Schaumvermögen normaler fettsaurer Salze wird, ebenso wie es bei anderen Waschmitteln der Fall ist³⁾, in erster Linie von der Z.hl der C-Atome bestimmt. Der überall ähnliche Kurvenverlauf mit einem Maximum bei bestimmten Kettenlängen läßt sich rein schematisch als Produkt zweier Funktionen auffassen, etwa der zunehmenden Oberflächenaktivität mit der abnehmenden Löslichkeit⁴⁾, wie es in Tafel 5 angedeutet ist.

- 1) Vergl. Lottemoser und Baumgürtel, Kolloid-Beih., 41, 73-94 (1934).
- 2) Vergl. besonders die Arbeiten von Thiessen über genotype Umwandlungen in Seifenlösungen.
- 3) Vergl. Labor.-Ber.Nr.1465: Vergleichende Wasch- und Schaumprüfung von reinen Natriumalkylsulfaten und sulfonsauren Salzen.
- 4) Der hier und im folgenden verwendete Ausdruck „Löslichkeit“ soll als Umschreibung dienen für die in Seifenlösungen vorliegenden komplizierten Gleichgewichte zwischen molekular gelösten und assoziierten Anteilen, einfachen Ionen, Mizellionen und Neutralkolloid. Welcher dieser Bestandteile für das Zustandekommen einer „Waschwirkung“ (im weitesten Sinne) verantwortlich ist, ist noch ungeklärt.

Tafel 5

Schematische Darstellung einer Waschkurve (c
als Produkt zweier Funktionen



Für die Wollwäsche (45°) liegt das Maximum bei $C_{14}-C_{16}$, und zwar wirkt sich eine stärkere mechanische Behandlung durch eine schwache Verschiebung nach C_{14} aus (Tafel 3a/b), ebenso das Weglassen des üblichen Sodazusatzes von 1 g/ltr. (Tafel 3b).

In der Baumwollwäsche ergibt sich bei 45° (Tafel 3e) das gleiche Bild wie mit Wolle (Tafel 3b), dagegen bewirkt die Temperaturerhöhung auf 100° (Tafel 3d) eine Verbreiterung des Kurvenverlaufs und eine Verschiebung des Maximums nach höheren Kettenlängen (Erhöhung der Löslichkeit). Die Wirkung der Soda ist auch hier in gleicher Weise zu beobachten; für eine Erklärung dieses Effektes sind die vorliegenden Ergebnisse aber noch unzureichend.

Im Schäumvermögen (Tafel 4a-d) zeigt sich, besonders bei Gegenwart von Härtebildnern, ein scharfes Maximum bei C_{14} ; in destilliertem Wasser ist die Kurve etwas breiter.

2. Einfluß einer Doppelbindung.

Die mit den drei leicht zuhänglichen, einfach ungesättigten Fettsäuren C_{11} , C_{18} und C_{22} erhaltenen Werte (Tafel 3a und 3c) ergeben einen Kurvenzug, der gegenüber dem der gesättigten Fettsäuren um zwei Einheiten nach rechts verschoben ist, d.h. die wirksame Kettenlänge erscheint durch die Doppelbindung um zwei Glieder verkürzt. Diese Regel gilt auch für das Waschvermögen von Oleat mit und ohne Soda nach Verfahren Ib (Tafel 3b) und IIa (Tafel 3d); nur nach Verfahren IIb (Baumwolle 45°) wurden etwas abweichende Werte gefunden (Tafel 3e).

Der Grund für diesen Einfluß der Doppelbindung dürfte wohl in erster Linie in der leichteren Löslichkeit der Seifen zu suchen sein. Inwieweit hier ein Einfluß des Schmelzpunktes der Säure als genotyper Umwandlungspunkt vorliegt, ist noch unklar, denn die zur Ölsäure stereoisomere Elaidinsäure ergab trotz ihres höheren Schmelzpunktes die gleichen Resultate (Tafel 3. und c).

Im Schaumvermögen ist nach den Ergebnissen mit C₁₈ und C₂₂ eine analoge Verschiebung des Kurvenzuges wie oben anzunehmen (Tafel 4a - d).

3. Einfluß der OH- und CO-Gruppe.

Auf Grund allgemeiner Erfahrungen, die bei der Erforschung oberflächenaktiver Verbindungen gemacht worden sind, war zu vermuten, daß die Einführung einer weiteren hydrophilen Gruppe in die aliphatische Kette einerseits die Wasserlöslichkeit steigern, andererseits aber die Oberflächenaktivität beeinträchtigen würde, und zwar umso mehr, je weiter sie von dem polaren Kopf, der Carboxylgruppe, entfernt sitzt.

Diese Annahme findet man in den Ergebnissen der Waschversuche auch bestätigt.¹⁾ Die 4-Oxystearinsäure ist bei 45°, wo die Löslichkeit der Seifen eine entscheidende Rolle spielt, der Stearinsäure etwas überlegen (Tafel 3a), aber bei Kochtemperatur, wo auch das Stearat ausreichend löslich ist, etwas unterlegen; entsprechendes gilt für die 4-Oxybehensäure (Tafel 3c). Die 10-Keto und die 12-Oxystearinsäure fallen noch weiter ab und die Ricinolsäure, bei der sich die Einflüsse der Doppelbindung und der Hydroxylgruppe überlagern, ist ganz unbrauchbar (Tafel 3a und c).

1) Zu den gleichen Feststellungen kamen auch neuerdings Szegö und Malatesta, C.1937, I, 2291

Im Schaumvermögen (Tafel 4a - d) scheinen die durch die verschiedene Löslichkeit der Salze bedingten Einflüsse vorzuherrschen, jedenfalls liegen hier die Verhältnisse weniger einfach (vgl. S. 7). Bemerkenswert ist einerseits die Empfindlichkeit der 4-Oxystearinsäure gegen Mg-Salze und andererseits das günstige Ergebnis bei der 10-Ketostearinsäure.

Aus sämtlichen Darstellungen ergibt sich aber übereinstimmend die wichtige Tatsache, daß die zum Vergleich herangezogenen Handelsseifen^{über} dem Durchschnitt der reinen Seifen C_{12} - C_{18} liegen, aus denen sie hauptsächlich bestehen, daß also ein besonderer Mischeffekt im günstigen Sinne vorzuliegen scheint.

II. Untersuchung einiger Handelsseifen.

Um ein ungefähres Bild von den Mischungsverhältnissen gewöhnlicher Seifen zu bekommen, wurde eine Trennung der Fettsäuren von vier^{der} gebräuchlichsten Handelsmarken durch einfache fraktionierte Destillation ihrer Methylester und Bestimmung der einzelnen Fraktionen nach V.Z. und J.Z. versucht. Wie Vorproben mit bekannten Mischungen reiner Fettsäuren zeigten, ist die Trennung bis C_{16} gut durchzuführen, jedoch die weitere Abgrenzung der Stearinsäure bei Gegenwart von Ölsäure schwierig. Abgesehen von diesem Mangel läßt immerhin auch ein solches abgekürztes Verfahren die charakteristischen Unterschiede in der Zusammensetzung erkennen:

1396

- 12 -

Namen	Form	Firma	% Fettsäuren					
			unter C ₁₂	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆ ⁺ C ₁₈	C ₁₈ unges.	über C ₁₈
Lux	Flocken	Sunlicht-A.G.	10	34	14	12	25	5 ¹⁾
Nurpur	Schnitzel	Mannheim-Rheincu	5	13	3	28	48 ²⁾	3
Flammer	Riegel	Krämer & Flammer, Heilbronn	4	17	16	16	34	13 ³⁾
Palmolive	Toilette- seife	Deutsche Palmolive Gesellschaft	3	8	3	32	48	6

Trotz dieser starken Verschiedenheit im Aufbau gaben die 4 Seifenarten bei den Wasch- und Schaumprüfungen fast keine Unterschiede; nur die Flammerseife stand in einzelnen Punkten etwas zurück wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Waschvermögen nach Verf. Ia Wolle 45°	Verf. IIa Baumw. 100°	Verhältnis der Schaumvolumina in			
			dest. W.	8° h. W. Ca+Mg	8° h. W. Ca	8° h. W. Mg
Lux	} praktisch gleich	95	100	100	100	100
Nurpur		100	100	100	100	100
Palmolive		100	100	100	105	110
Flammer		80	100 ⁴⁾	90 ⁴⁾	95	95

Dieser Befund bestätigt das bereits oben (S. 11) mitgeteilte Ergebnis, daß Mischungen normaler Seifen eine Steigerung der Qualität über den Durchschnittswert der Einzelbestandteile hinaus zeigen.

- 1) enthält anscheinend auch mehrfach ungesättigte Fettsäuren.
- 2) Esterfraktion trotz hoher Jodzahl teilweise fest (wahrscheinlich durch Isoölsäuren)
- 3) überwiegend ungesättigte Säuren über C₂₀
- 4) Schaum wenig beständig.

Weiterhin ist bemerkenswert, daß diese Handelsseifen erstens 25 - 50 % Ölsäure, zweitens im allgemeinen nur je 5 % Säuren unter C_{12} und über C_{18} enthalten. Die eine Ausnahme (Lux) ist bedingt durch den hohen Gehalt an Cocosfett im Fettsatz, die andere (Flammerseife) durch ungesättigte höhere Säuren (aus Rüßöl oder teilweise gehärtetem Tran). Jedenfalls liegt die obere Grenze für gesättigte Fettsäuren bei C_{20} .

III. Ergebnisse an Paraffinfettsäuren.

1. Fraktionierte Destillation der Säuren.

Da ja im verseiften Oxydationsprodukt ein Gemisch verschiedenster Kettenlängen vorliegt, war zu erwarten, daß die Seifen aus einzelnen Fraktionen der Säuren in ihrem Waschvermögen einen ähnlichen Anstieg und Abfall zeigen würden wie die homologe Reihe der natürlichen Fettsäuren. Tafel 6 zeigt das Ergebnis der Wollwäsche bei 45° (Verf. Ia) mit Seifen folgender Herkunft: Crude Seale Wax wurde bei 140° oxydiert (Baton Rouge), bei 300° verseift, das Unverseifbare extrahiert und das Gemisch der Rohsäure durch Destillation bei 3-4 mm ohne Kolonne in 5 etwa gleichgroße Fraktionen zerlegt.¹⁾

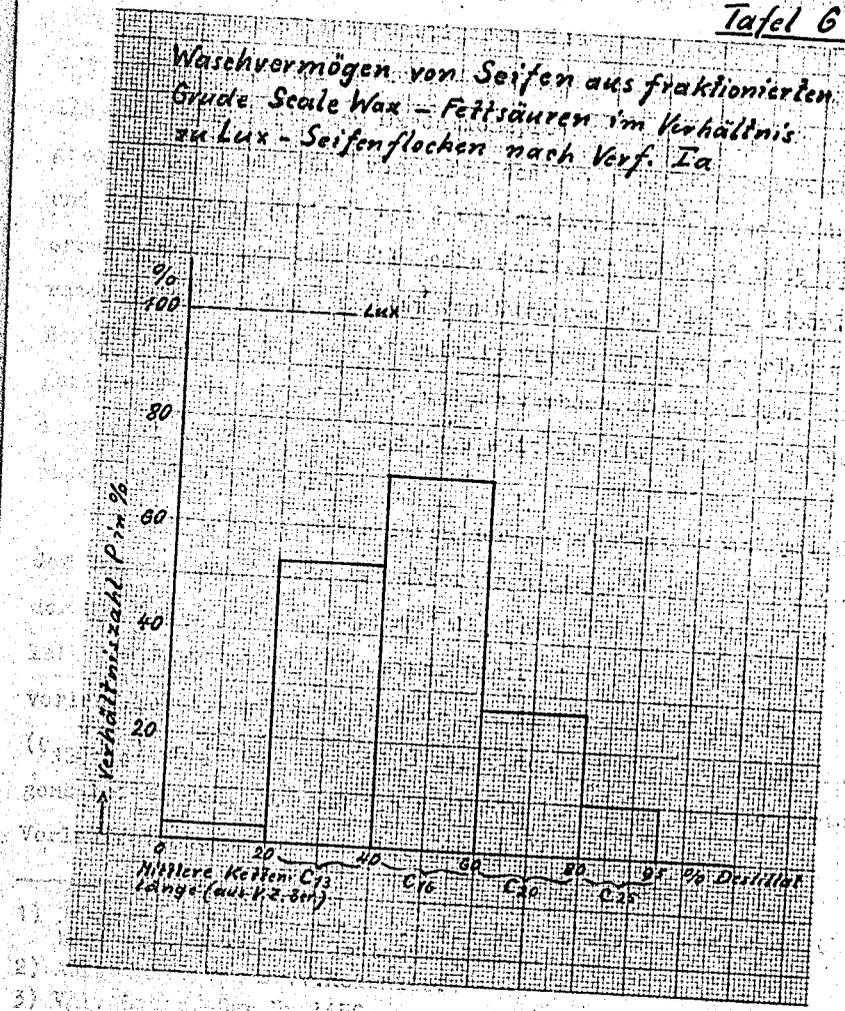
Dem Maximum des Waschvermögens würde hier eine aus der Verseifungszahl berechnete mittlere Kettenlänge von C_{16} entsprechen. Die Qualität der Seifen ist aber wesentlich schlechter als bei den entsprechenden normalen Fettsäuren, außerdem ist der Anteil an zu kurzen und zu langen Ketten sehr groß. Während der letztere Umstand durch eine passende Abgrenzung der Molekülgröße des Ausgangsmaterials verbessert werden könnte, ist aus der mangelhaften Qualität im mittleren Bereich auf das Vorhan-

¹⁾ Ausgeführt von Dr. v. Reibnitz, Dezember 1935.

... des Natriumcarbonats ...
 ... in dem Hauptteil ...
 ... infolge der hohen ...
 ... (nicht gegeben)

Tafel 6

Washvermögen von Seifen aus fraktionierten
 Grade Scale Wax - Fettsäuren im Verhältnis
 zu Lux - Seifenflocken nach Verf. Ia



1) ...
 2) ...
 3) ...
 4) ...

densein von schädlichen Carbonsäuren zu schließen. Der Grund hierfür kann sowohl in dem Herstellungsverfahren liegen („überoxydierte“ Produkte infolge der hohen Oxydationstemperatur) als auch im Ausgangsmaterial (nicht genügend rein paraffinisch¹⁾).

Ein wesentlich günstigeres Bild gibt demgemäß Tafel 7 mit Seifen folgender Herkunft: Riebeck-Hartparaffin wurde bei 115-120° oxydiert, das Oxydationsprodukt zweimal mit Wasser gewaschen und bei 300° versoift, das Unverseifbare extrahiert und das Rohsäuregemisch bei 2 mm fraktioniert²⁾ Diese Produkte erreichen bei der Baumwollwäsche (Verf. IIIa 100° und b 45°) in raschem Anstieg die Qualität von Nurpleuseife. Wie im Labor.-Bericht Nr. 1459 bereits mitgeteilt wurde, gelingt es also mit geeignetem Ausgangsmaterial und den verbesserten Methoden Paraffinseifen herzustellen, die ohne weiteres für die normale Weißwäsche verwendbar sind.

Ein Herausfraktionieren der „Seifenfettsäuren“ mit Hilfe der Weckerdestillation ist allerdings nicht durchführbar, da bei der Mitwirkung von Wasserdampf die Unterschiede in der Flüchtigkeit der Säuren zu gering sind. Daher wird auch mit dem Weckervorlauf bereits eine erheblicher Anteil wertvoller Säuren (C₁₂-C₁₄) entfernt.³⁾ Tafel 8 zeigt den Anstieg des Waschvermögens bei Seifen, die aus den nochmals im Vakuum fraktionierten⁴⁾ Vorlaufettsäuren hergestellt wurden.³⁾

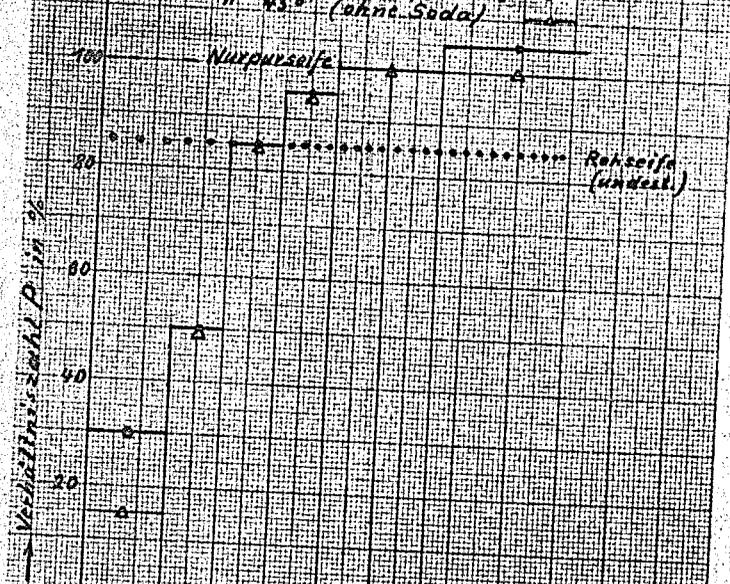
- 1) Naphtenhaltige Öle sind für die Seifenherstellung unbrauchbar; vgl. Tafel 2b, Ubstadter Gasöl.
- 2) Ausgeführt von Dr. v. Reibnitz.
- 3) Vgl. Labor.-Ber. Nr. 1459.
- 4) Ausgeführt von Dr. Luther.

S
A
F

Tafel 7

Washvermögen von Seifen aus Fraktionen
der Rohsäuren von gereinigtem Tieftemp.
Oxydat. Prod. von Ribbeck Hartparaffin im
Verhältnis zu Nixparseife

Baumwolle nach Verfahren II b
bei 100° (mit 1g/l Soda) —
" 45° (ohne Soda) —



mittlere	20	40	60	80	100% Destilat
Schmelztemp. 10	13	14-15	16	17-18	19
Wass. V. Z. 100					

2. Fraktionierung des Paraffins.

Wie oben (S.13) erwähnt wurde, ist es vorteilhaft, bereits das Ausgangsmaterial so abzugrenzen, daß bei der Oxydation möglichst wenig Säuren außerhalb des für Seifen günstigen Bereiches entstehen.¹⁾ Obwohl ja der Kettenabbau bei der Oxydation nicht einheitlich verläuft, ergeben sich doch mit Paraffinfraktionen deutliche Abstufungen, wie Tafel 9 zeigt. Die Säuren waren auf folgende Weise hergestellt worden:²⁾ Fischer-Paraffin wurde durch sorgfältige Destillation bei 10 mm in 13 gleichgroße Fraktionen zerlegt, die jede für sich bei 125° zu 40 % oxydiert, mit Wasser gewaschen, bei 90-95° verseift und vom Unverseifbaren durch Extraktion befreit wurde. Nach dem Spalten wurden die Rohsäuren nach Wecker destilliert und dabei der Vorlauf bis 140° abgetrennt. In genau gleicher Weise wurde auch reines Oktadekan verarbeitet. Die Seifen wurden nach Verfahren Ia (vgl. auch Tafel 3a u. b) geprüft. Durch Vergleich der aus den Siedegrenzen abgeleiteten Molekulargröße der Ausgangskohlenwasserstoffe mit dem Waschvermögen der aus ihnen gewonnenen Seifen ergibt sich für diese eine „scheinbare“ mittlere Kettenlänge von etwa $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen. Selbstverständlich gilt dies nur in erster Annäherung, wenn ausschließlich normale Fettsäuren vorlägen, was ja nicht zutrifft. Über den wahren Verlauf des Kettenabbaus bei der Oxydation können erst sorgfältige Versuche an einzelnen reinen Kohlenwasserstoffen Aufschluß geben.

1) Nach diesem Grundsatz erfolgt auch die Herstellung von Sulfonaten aus Mittelöl (Dr. Schiller, Dr. Berger).

2) Von Dr. Keunecke, Januar 1936.

3. Schaumprüfung bestimmter Fraktionen.

Da seit Herbst 1936 das Schaumvermögen von Paraffinseifen im Vordergrund des Interesses steht¹⁾, wurden auch Versuche unternommen, durch Vergleich fraktionierter Paraffinötsäuren mit reinen Fettsäuren des gleichen Kettenlängenbereichs Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, wie die schlechte Schaumentwicklung der Paraffinseifen in Gegenwart gewisser Härtebildner und Füllstoffe (besonders von tert. Natriumphosphat) zu erklären wäre. Leider machten sich hierbei die oben (S. 7) erwähnten Schwierigkeiten in verstärktem Maße bemerkbar, so daß die Messungen noch kein klares Bild ergeben. Parallelversuche nach dem in U.S.A. gebräuchlichen Wash-Bowl-Test wurden bisher nicht durchgeführt, da der Zeit- und Materialbedarf dieser Prüfmethode wesentlich größer ist; auch sind nach den früher bei Alkoholsulfonaten gemachten Erfahrungen²⁾ die mit verschiedenen Schaumprüfmethoden erzielten Ergebnisse für gewöhnlich nicht miteinander vergleichbar. Wie einige orientierende Versuche mit Lux- und Nurpleuseife zeigten, ist die Temperatur der Stammlösung vor dem Versuche für den Wash-Bowl-Test von sehr großem Einfluß. Z.B. war zur Erzeugung des vorgeschriebenen Schaumvolumens von einer Lösung, die einige Zeit auf 50 - 60° gehalten wurde, die doppelte Menge erforderlich, als wenn sie vor dem Versuch kurz auf 0-10° abgekühlt worden war. Nach der Schüttelmethode zeigten sich hierbei keine Unterschiede.

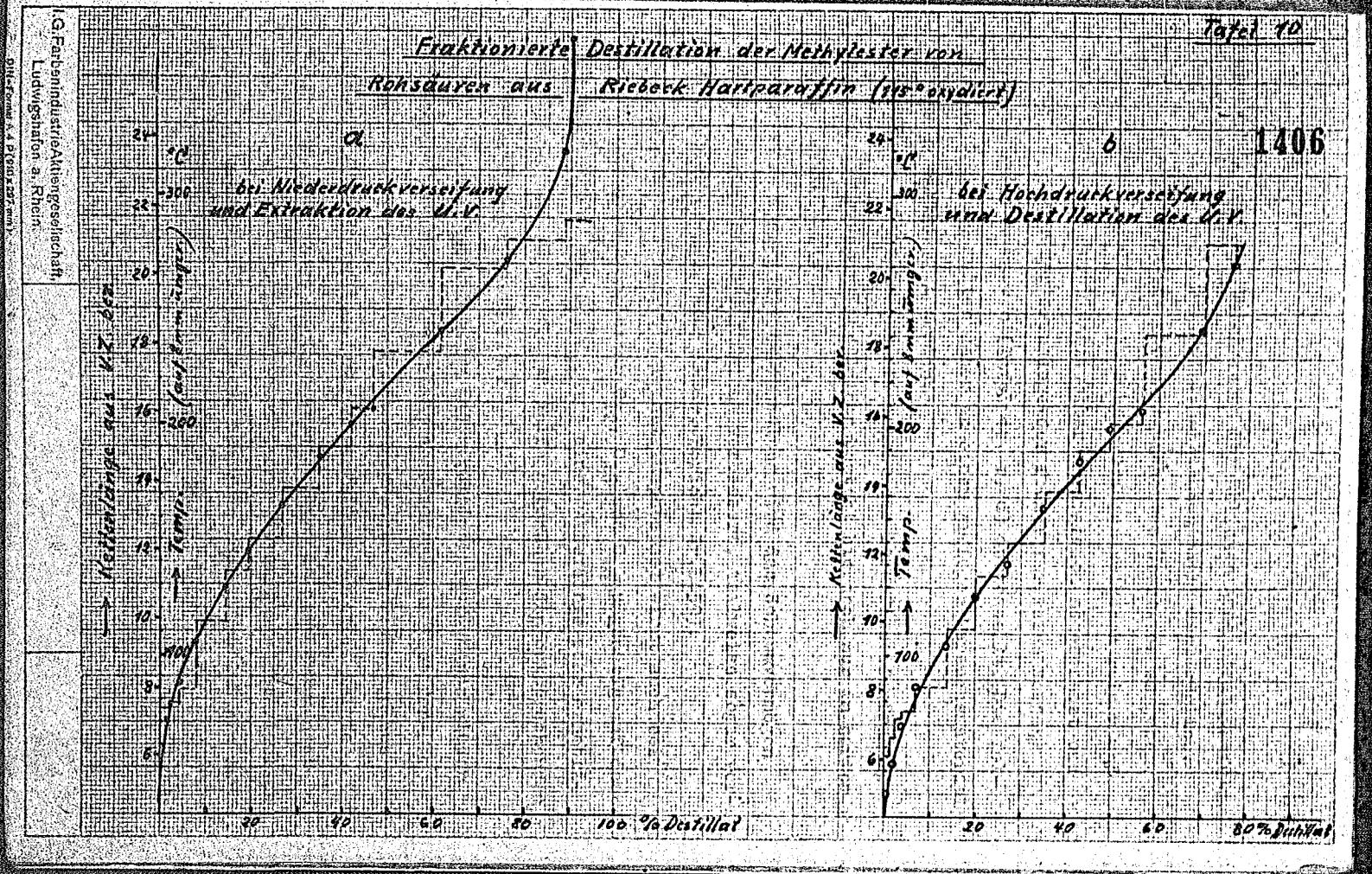
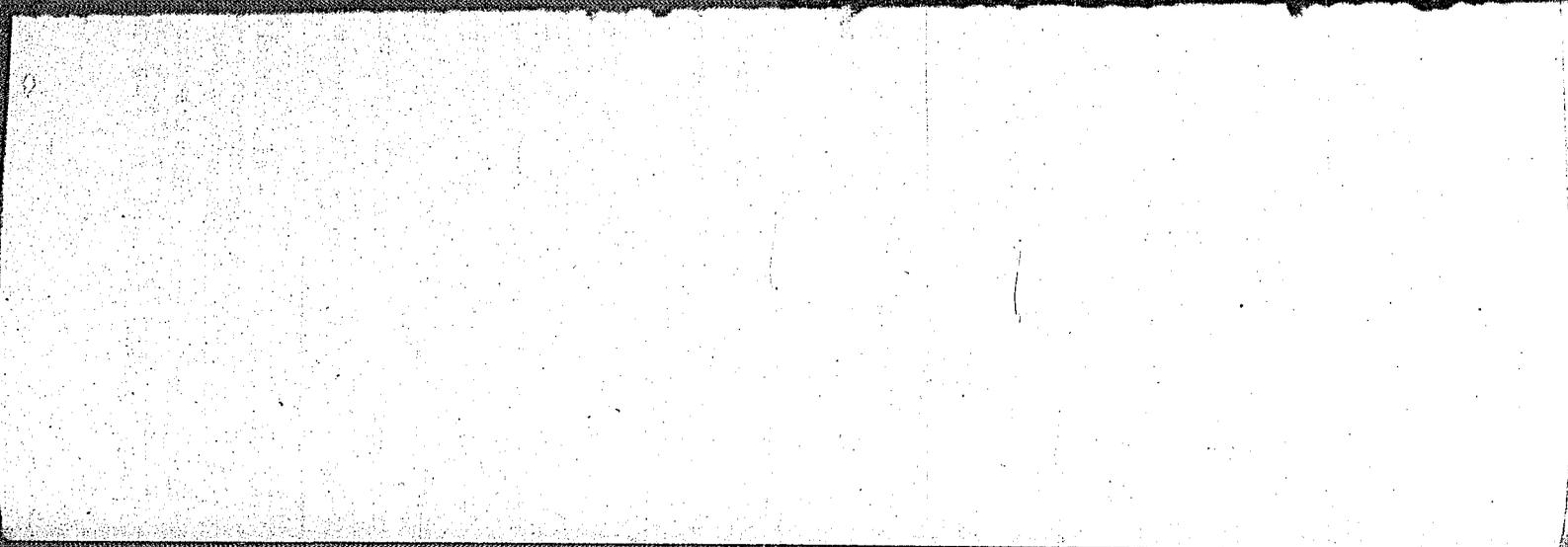
1) Vergl. Schriftwechsel Dr. Hochschwender - Stickstoffdirektion
2) Vergl. Labor.-Ber. 1386, Schaummessungen an Alkoholsulfonaten.

Als Ausgangsmaterial für die Vergleichsproben dienten zwei Rohseifen, die aus demselben Oxydationsprodukt (Riebeck-Hartparaffin, bei 115° oxydiert) einerseits durch Niederdruck-verseifung und Extraktion des Unverseifbaren (a), andererseits durch Hochdruck-Verseifung und Destillation des Unverseifbaren (b) gewonnen worden waren (je 1 kg).

Die aus ihnen isolierten Rohsäuren wurden durch Kochen mit 2 %iger methanolischer Salzsäure verestert und die Ester bei 8 mm über eine Widmer-Kolonne fraktioniert. Die Siedekurven mit den aus den Verseifungszahlen der einzelnen Fraktionen errechneten Kettenlängen sind in Tafel 10a und b dargestellt. Man kann aus ihnen entnehmen, daß durch die Hochdruckbehandlung etwa 8 % Säuren C₅-C₁₁ neu entstehen¹⁾ - die beiden Kurven lassen sich durch Verschieben um 8 % in ihrem Mittelteil (140-240°) völlig zur Deckung bringen - und von dem höchst siedenden Anteil etwa 15 % so verändert werden, daß sie nicht mehr destillierbar sind.

Nach wiederholter scharfer Fraktionierung wurden dann auf Grund der Verseifungszahlen die Fraktionen ausgewählt, die möglichst genau der Molekulargröße C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈ entsprechen,²⁾ und aus ihnen, wie S. 3 beschrieben, Probelösungen hergestellt und deren Schaumvermögen ohne und mit Zusatz von 25 % Trinatriumphosphat in destilliertem und hartem Wasser von 8° Ca- bzw. Mg-Härte bestimmt. Da diese Fraktionen ziemlich klein

- 1) Trotz zahlreicher Versuche nach verschiedenen Methoden war es nicht möglich, unter diesen Spaltstücken Essigsäure sicher nachzuweisen; etwa vorhandene β -Ketosäuren scheinen also ausschließlich die Ketonspaltung zu erleiden.
- 2) Einige Proben wurden durch Molekulargewichtsbestimmung (Siedemethode in Benzol) kontrolliert und zeigten gute Übereinstimmung, vgl. auch Dr. Weiß, Labor.-Bericht Nr. 1426.



ausfielen, war ein Durchmessen der üblichen Konzentrationsreihen mit Ausrechnen der Verhältniszahlen nicht mehr möglich.

Um wenigstens einen angenäherten Überblick zu geben, wurden die Abstufungen im Schaumvermögen zwischen reinen und Paraffinseifen durch unmittelbaren Vergleich abgeschätzt und in Tafel 11 auf der Grundlage der früher für reine Seifen wiedergegebenen Kurven (Tafel 4a, e, d) dargestellt. Die folgenden Schlüsse müßten daher an einem größeren Versuchsmaterial nochmals nachgeprüft werden:

1.) Eine deutliche Unterlegenheit der Paraffinseifenfraktionen gegenüber den reinen Seifen besteht hiernach nur in hartem Wasser bei C_{14} bis C_{18} .

2.) Durch die Hochdruckbehandlung wird das Schaumvermögen der einzelnen Fraktionen nicht verbessert, teilweise sogar verschlechtert (vergl. auch Labor.-Bericht Nr.1459).

3.) Ein Zusatz von 25 % Trinatriumphosphat wirkt auch bei den einzelnen reinen Seifen C_{12} , C_{16} und C_{18} ungünstig auf das Schaumvermögen. Nur bei C_{14} ist eine, allerdings sehr erhebliche Überlegenheit der reinen Seife gegenüber den entsprechenden Paraffinseifen festzustellen.

Aus den gereinigten Esterfraktionen wurden nun wieder innerhalb bestimmter Kettenlängenbereiche Paraffinseifenmischungen hergestellt und mit entsprechenden Gemischen aus reinen Seifen im Schaumvermögen verglichen. Hierbei zeigte sich aber, daß schon geringe Abweichungen in der Zusammensetzung trotz übereinstimmender mittlerer Verseifungszahl ziemlich große Unterschiede im Schäumen bewirken können, so daß ein zuverlässiger Vergleich nicht möglich war.

Zusammenfassend läßt sich nur feststellen, daß auch in der Schaumfähigkeit, so wie es bereits oben (S.11) für das Waschvermögen gefunden wurde, die reinen Seifen den grundsätzlichen Vorzug zu haben scheinen, daß sie im Gemisch sich gegenseitig ergänzen und somit günstiger verhalten, als der Mischungsregel entsprechen würde, während umgekehrt bei den synthetischen Produkten die Bestandteile, die nicht normale Fettsäuren (im engeren Sinne) sind, störend wirken. Die gegenseitige Löslichkeitssteigerung, die im ersten Falle wohl als wesentliche Ursache anzusehen sein dürfte, ist zwar bei Paraffinseifen ebenfalls vorhanden (Paraffinseifen sind im Vergleich mit reinen Seifen gleicher Molekulargröße deutlich leichter löslich), aber anscheinend wird der Aufbau der Seifenmizellen durch die Anwesenheit anderer Gruppen gestört, so daß der Gesamteffekt schlechter wird.

4. Seifenmischungen.

Einen weiteren Hinweis für diese „verschiedene Verträglichkeit“ kann man in den Ergebnissen erblicken, die mit einigen Mischungsreihen von normalen Seifen untereinander und im Gemisch mit Paraffinseifen und mit Ricinölseife nach dem Waschverfahren Ia erhalten wurden (s. Tafel 12a - d).

Für die Mischungsreihe a) wurden Seifen verwendet, die auf normalen Wege aus Rindertalg bzw. Kokosfett hergestellt worden waren.¹⁾ Sie zeigt die gegenseitige Steigerung des Waschvermögens, die schon bei geringen Zusätzen von Talgseife zur Kokosseife deutlich wird.

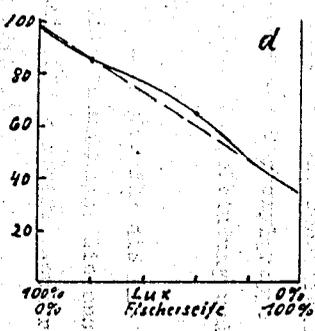
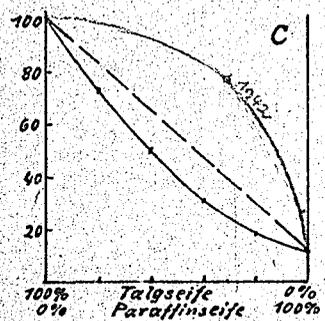
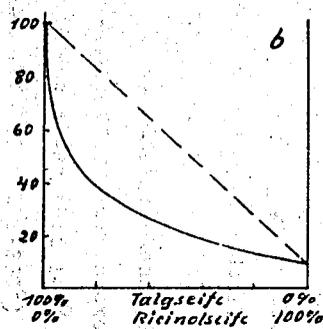
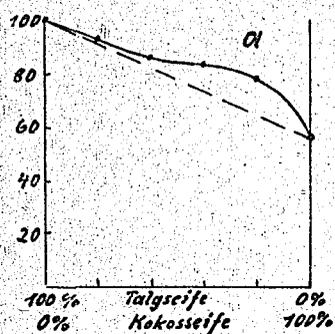
¹⁾ Ausgeführt von Dr. Luther, Januar 1936.

Waschvermögen von Seifenmischungen gegen Lux-Seifenflocken
(nach Verfahren Ia)

Wolle, 45°

J. G.-Maschine

1410



Im Gegensatz dazu ist aus der Reihe b) die schädliche Wirkung einer Säure zu ersehen, die außer der Carboxylgruppe noch weitere aktive Stellen im Molekül hat (Doppelbindung und OH-Gruppe).

Ähnlich wirkende Stoffe sind auch in der für die Mischungsreihe c) verwendeten Paraffinseife anzunehmen, die aus Crude Scale Wax (bei 140° oxydiert, bei 300° verseift, Weckersäuren Fraktion 150-280°) hergestellt wurde.¹⁾

Die Mischungsreihe d) endlich zeigt einen der Regel entsprechenden Kurvenverlauf. Die hier mit Lux-Flocken gemischte Seife stammte aus Fischerparaffin, das bei 160° ohne Katalysator oxydiert worden war. Anscheinend war dieses Paraffin von besonderer Reinheit, so daß trotz hoher Oxydationstemperatur ein relativ gutes Produkt erhalten wurde.

Diese Ergebnisse deuten ebenfalls darauf hin, daß wie schon (S. 14) festgestellt wurde, neben dem Herstellungsverfahren auch der Charakter des Ausgangsmaterials für die Qualität der Produkte von Bedeutung ist.

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

Um die Ursachen für die zwischen gewöhnlichen Seifen und Paraffinseifen bestehenden Qualitätsunterschiede zu klären, wurden Seifen einerseits aus reinen gesättigten, ungesättigten und substituierten Fettsäuren, andererseits aus fraktionierten Paraffinfettsäuren hergestellt und auf Wasch- und Schaumvermögen geprüft. Durch geeignete Auswertung der Versuche ergaben sich einige Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung, die auch Hinweise für die Verbesserung von Paraffinseifen bieten.

Die wesentlichen Ergebnisse sind folgende:

Seifen zeigen ebenso wie andere Waschmittel in ihrem Wasch- und Schaumvermögen Maxima bei bestimmten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Kettenlängen (für Weißwäsche $C_{16} - C_{18}$, für Wollwäsche $C_{14} - C_{16}$, für Schaumentwicklung C_{14}). Eine Doppelbindung bedingt eine scheinbare Verkürzung um etwa 2 Glieder. Weitere aktive Gruppen im Molekül bringen, abgesehen von einer Löslichkeitssteigernden Wirkung, eine Qualitätsverschlechterung und zwar umso mehr, je weiter sie von der Carboxylgruppe entfernt sitzen.

Während Mischungen normaler Fettsäuren einen deutlichen Mischeffekt im Sinne einer Qualitätssteigerung aufweisen, wirken die mit sauerstoffhaltigen Gruppen substituierten Säuren im Gemisch mit normalen Säuren verschlechternd.

./.

Es ist daher anzustreben:

- 1.) durch geeignete Wahl des Ausgangsmaterials und sorgfältige Fraktionierung der Fettsäuren die Ausbeute in dem für Seifen günstigen Kettenlängenbereich zu vergrößern,
- 2.) den Gehalt an substituierten Fettsäuren so weit wie möglich zu verringern, z.B. durch Vorreinigung des Ausgangsmaterials, weitere Verbesserung der Oxydation, stufenweise Verseifung und Spaltung.

Der Einfluß dieser Vorgänge im einzelnen wäre noch durch Versuche zu klären.

Heinze

gez. G. Wietzel

Die Versuche wurden neben anderen Arbeiten in der Zeit von Dezember 1935 bis Januar 1937 ausgeführt.

Tafel 2.

Ergebnisse der Wasch- und Schaumprüfungen (Verhältniszahlen P in Prozenten gegen Lux-Seifenflocken oder Nurpleuseife).

a) Reine Seifen.

Gruppe	Kettenlänge	Waschverfahren Name der Fettsäure	Verf. Ia Wolle, 45° i. O. Misch. mit Soda		Verf. Ib Wolle, 45° Rührbecher mit Soda ohne Soda		Verf. IIIa Baumwolle, 100° Rührbecher mit Soda ohne Soda		Verf. IIIb Baumwolle, 45° Rührbecher mit Soda ohne Soda		Schaumbestimmungen destill. Wasser			
			Ca + Mg	Ca	Mg	Ca + Mg	Ca	Mg	Ca	Mg				
gesättigt	11	Undecan-	17		20				50	35	45	5		
	12	Laurin-	27	35	45	40	60	40	60	70	65	65		
	14	Myristin-	105	75	95	65	100	60	85	125	130	115	130	
	16	Palmitin-	65	100	95	100	100	100	105	100	70	90	75	
	18	Stearin-	80	45	20	100	60	65	70	90	40	45	35	
20	Arachin-	20	20	5	65	60	45		5	10	0	0		
ungesättigt	11	Undecylen-	3		10									
	18	Olein- } stereo-	65	50	60	100	105	80	60	65	75	65		
	19	Elaidin- } inomer	65		100				65	60	90	85		
	22	Eruca-	32		65				55	20	25	25		
substituiert	18	4-Oxydecan-	65		60				60	60	60	25		
	18	12-Oxydecan-	20		65				60	55	35	30		
	18	10-Metodecan-	30						60	90	60	60		
	22	4-Oxyheptan-	-		60				25	20	-	5		
ungesättigt, substituiert	18	Alcrol-	10		30				0	25	25	10		

b) Paraffinseifen.

Herkunft der Säuren	Angeordnetes Waschverfahren Fraktion	Temp. Erw. % Destillat	Ia Wolle, 45° i. O. Misch.		IIIa Baumwolle 100°		IIIb Baumwolle 45°	
			mit Soda	ohne Soda	mit Soda	ohne Soda	mit Soda	ohne Soda
Grade Seife aus bei 140° oxydiert	1	bis 140°	3					
bei 200° versieft, Unversäufbares extrahiert	2	140 - 101°	55					
Rohsäuren bei 3 - 4 mm ohne Kalium in	3	101 - 250°	70					
gleiche Fraktionen zerlegt	4	250 - 250°	27					
(vergl. S. 45 und Tafel 6)	5	250 - 255°	10					
Mischsäureparaffin bei 110-120° oxydiert, geschmolzen,	1	0 - 15 %		30	25	18		
bei 200° versieft, Unversäufbares extrahiert	2	15 - 25 %		50	50	50		
Rohsäuren bei 2 mm fraktioniert	3	25 - 35 %		65	60	65		
(vergl. S. 14 und Tafel 7)	4	35 - 45 %		65	60	65		
	5	45 - 55 %		100	95	100		
	6	55 - 65 %		100	100	100		
	7	65 - 65 %		100	100	100		
Riebeck-Werparaffin, wie oben behandelt	8	40 - 60 %		40				
Säuren nach Wacker destilliert,	9	50 - 60 %		55				
Vorlauf bis 160° abgetrennt und	10	60 - 70 %		65				
in Vakuum mit Kalium nochmals fraktioniert	11	70 - 80 %		70				
(vergl. S. 14 und Tafel 8)	12	80 - 90 %		80				
	13	90 - 100 %		90				
Fischersparaffin bei 10 mm in 13 Fraktionen zerlegt,	1	35 - 45 %		70				
einmal bei 180° oxydiert; bei 60° versieft, Unversäufbares extrahiert,	2	55 - 60 %		65				
Rohsäuren nach Wacker destilliert (Vorlauf bis 160° abgetrennt)	3	60 - 65 %		70				
(vergl. S. 15 und Tafel 9)	4	75 - 85 %		40				
	5	90 - 95 %		25				
Gelegentlich aus reinen Carbonsäuren				70				
Walsater Seife, bei 180° oxydiert, ohne Druck versieft,				10				
Unversäufbares extrahiert								

SAFETY FILM

Ab.

Labor.Bericht Nr. 1492
vom 24. August 1937. 1415

76.

Dr. Fr. Grassner:

Einige neuere Apparate zur automatischen
organischen Mikroelementaranalyse mit
Hilfe von Synchronmotoren.

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

den 24. August 1937.

Einige neuere Apparate zur automatischen organischen
Mikroelementaranalyse mit Hilfe von Synchronmotoren.¹⁾

Die Methoden der organischen Elementaranalyse zur Bestimmung von C, H, N, S, Halogen durch Verbrennung bestehen im Prinzip darin, die Substanz in einem Gasstrom langsam zu vergasen, die Verbrennungsprodukte über entsprechende Kontaktsubstanzen zu leiten und die schliesslich erhaltenen Reaktionsprodukte (CO₂, H₂O, N, SO₄, Cl' usw.) irgendwie zu bestimmen.

Die Vergasung erfolgt, insbesondere bei der Mikro- und Halbmikroelementaranalyse, gewöhnlich in der Weise, dass die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger langsam durch einen gasbeheizten oder elektrischen Brenner, der von Hand bewegt wird, verbrannt oder verflüchtigt wird. Da diese Handhabung die ständige Anwesenheit und Aufmerksamkeit des die Untersuchung ausführenden erfordert, hat es nicht an Versuchen gefehlt, den Vergasungsbrenner mechanisch etwa durch ein Uhrwerk langsam und gleichmässig bewegen zu lassen. Bereits 1905 hat Fr. Pregl²⁾ einen Apparat zur Makro-C-H-Bestimmung beschrieben, bei dem die Vorwärtsbewegung des Vergasungsbrenners durch Zahnstangen, die in die Zahnräder einer umgearbeiteten Weckeruhr eingriffen, bewirkt wurde. Das Uhrwerk konnte so gestellt werden, dass der Brenner eine Strecke von 10 cm in 15, 50, 100 oder 200 Minuten durchlief; im allgemeinen wurde mit 10 cm/50' - Geschwindigkeit

1) Lab. Tgb. Dr. Grassner 9, S. 206

2) Ber. 1905, 1434

verbrannt. Der Apparat, der als Doppelofen für die gleichzeitige Ausführung zweier Verbrennungen konstruiert worden war, war im Handel erhältlich. Trotz seiner Vorteile scheint er sich aber nicht recht eingebürgert zu haben; wenigstens wird er in der einschlägigen Literatur nicht erwähnt. (Auffallend ist, dass Pregl diese automatische Verbrennung bei seiner Mikroelementaranalyse nicht benutzt hat.)

Vor einiger Zeit wurde nun von H.Reihlen und E.Weinbrenner¹⁾ eine automatische Elementaranalyse beschrieben; der Apparat, der speziell für die Zwecke der Halbmikroelementaranalyse konstruiert worden war, arbeitet in folgender Weise:

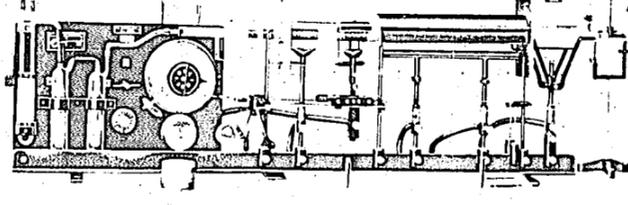


Bild I: Reihlen-Weinbrenner Apparat, älteres Modell, P.R.F.a
(Masstab: 1 : 8,5)

1) Chem.Fabrik 7, 1934, 63.

Der Wagen (s. Bild I) mit dem Brenner wird durch zwei Gewichte nach dem eigentlichen Ofen zu gezogen; der Ablauf der Bewegung wird durch die Uhr an der linken Seite des Apparates geregelt. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man mit einem viel schwächeren Uhrwerk auskommt, als nötig wäre, wenn das Uhrwerk den Wagen ziehen würde. Die Verbindung zwischen Uhr und Wagen stellt eine feine Kette her, die auf einer auf der Zeigerachse sitzenden, auswechselbaren Schnurscheibe befestigt ist. Die Uhr wird durch einfaches Drehen des Zeigers auf die gewünschte Ablaufzeit eingestellt und dabei gleichzeitig aufgezogen.

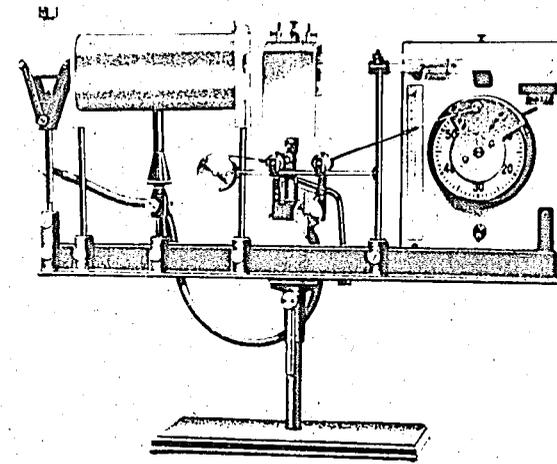


Bild II. Reihlen-Weinbrenner-Automat für Mikro-C-H-Bestimmungen;
neueres Modell; Masstab ca. 1 : 7.

Der Preis eines Automaten für die C-H- oder N-Bestimmung beträgt etwa RM.250.-

Da in unseren Laboratorien zahlreiche Verbrennungsapparaturen für die Mikrobestimmung von C, H, N, S, Halogen bereits vorhanden waren, handelte es sich für uns darum, diese in einfacher Weise zu automatischen Apparaturen umzubauen. Um eine Nachkonstruktion des Reihlen-Weinbrenner-Automaten zu vermeiden, benutzen wir zur selbsttätigen, kontinuierlichen Fortbewegung von Brennern, elektrischen Oefen u.dergl. die im Handel befindlichen, kleinen, billigen, elektrischen Synchronmotoren. Diese Motoren, wie sie in elektrischen Uhren Verwendung finden, werden von der A.E.G.¹⁾ in zwei Typen als langsam- und schnellaufende Synchronmotoren hergestellt; sie wiegen etwa 155 bis 225 g und kosten mit Vorgelege etwa RM.10.-

A) Automatische Apparatur zur Mikro-C-H-Bestimmung mit Synchronmotor.

Bei den bereits vorhandenen C-H-Apparaturen nach Wrede²⁾ mit elektrischen Platinöfen nach Flaschenträger³⁾ wurde der kurze Verbrennungsofen durch einen entsprechenden Bunsenbrenner mit Dach ersetzt. Dieser Brenner ist durch eine Metallschnur mit der Friktionsschnurscheibe des Synchronmotors verbunden und wird in 20 Minuten über eine Strecke von 10 cm fortbewegt⁴⁾. Ist der Brenner am feststehenden elektrischen Ofen angelangt, so schliesst sich ein elektrischer Kontakt und eine durch einen Transformator betriebene elektrische Klingel ertönt. Die Anordnung der Apparatur geht aus den Lichtbildern III, IV und V hervor.

1) Siehe den Prospekt: "Neue kleine selbstanlaufende A.E.G.-Synchronmotoren."

2) B.55, 557 (1922).

3) Zt.angew.Chemie 860 (1928).

4) Der Motor mit Vorgelege wurde fertig von der A.E.G.bezogen; das Gestell mit der Friktionsschnurscheibe wurde von der Betriebskontrolle Oppau (Dipl.-Ing.Ranke) angefertigt.

STYVA
FILM

1420

-5-

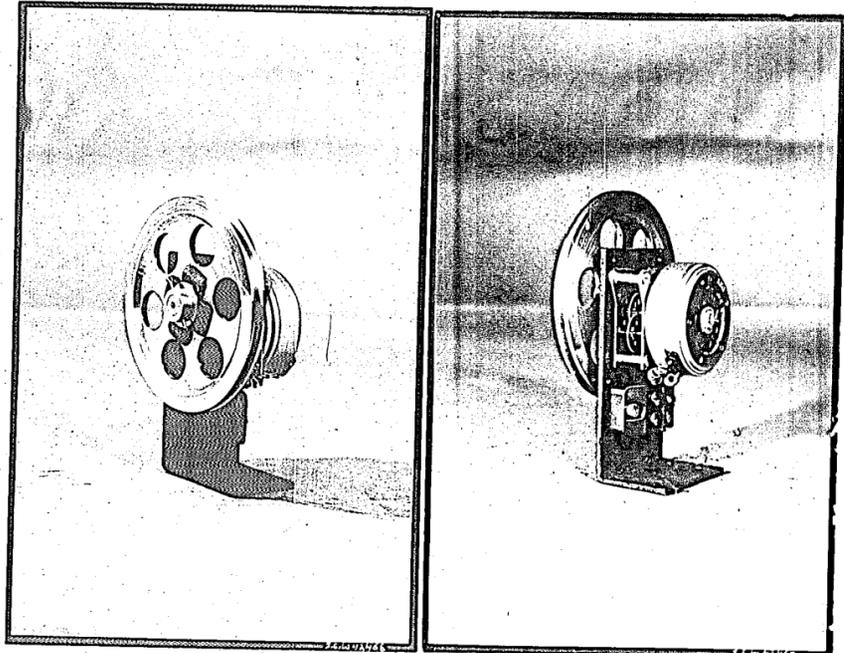


Bild III.

Bild IV

Langsam laufender Synchronmotor mit Vorgelege und Friktions-
schrumscheibe; Masstab: 1 : 2

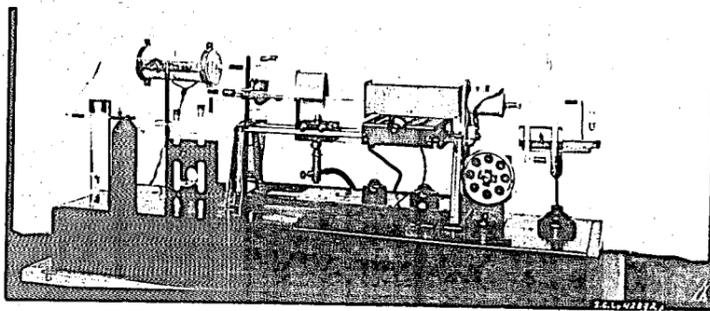


Bild V: Automatische Mikro-C-H-Apparatur. Masstab 1 : 10.

Die Arbeitsweise ergibt sich ohne weiteres aus den Lichtbildern. Der Kontaktofen und die Kupfergranate werden eingeschaltet und die Substanz im Platinschiffchen bis etwa 3 cm vor den CuO-PbCrO_4 -Kontakt des Pregl'schen Verbrennungsröhrchens eingeschoben. Dann wird durch Drehen der Schurscheibe der bewegliche Brenner bis etwa 10 cm vor den Kontaktofen (markierte Stelle) geschoben und der Meter eingeschaltet. Nach 20 Min. ist der Brenner bis zum Kontaktofen vorgeführt und die Substanz verbrannt, was durch das Klingelsignal angezeigt wird. Nun wird der Brenner erneut 5 cm zurückgeschoben und 10 Min. lang nachverbrannt; ein zweites Glockensignal zeigt die Beendigung der Bestimmung an.

In ähnlicher Weise lassen sich mittels Synchronmotoren die Apparaturen zur Bestimmung von Schwefel und Halogen im Perlenrohr nach Pregl und von Stickstoff nach Dumas betreiben.

Automatische Apparatur zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels in Kohlen u. dergl.

Die Bestimmung des flüchtigen Schwefels in festen Brennstoffen (Steinkohle, Braunkohle, Briketts u. dergl.) wird im hiesigen Laboratorium im Perlenrohr nach Pregl ausgeführt; der Perlenteil ist durch eine Absorptionsvorrichtung mit Glasfritteneinsatz ersetzt¹⁾. Die Verbrennung erfolgt mittels kleiner elektrischer Oefen mit Platinwicklung von Heraeus bei 600° bzw. 800°; der Ofen wird langsam (etwa 20 cm in 1 Stunde) über die zu verbrennende Substanz vorgeschoben. Dieses bisher von Hand ausgeübte Vorrücken des elektrischen Verbrennungsofens wurde in folgender Weise automatisiert:

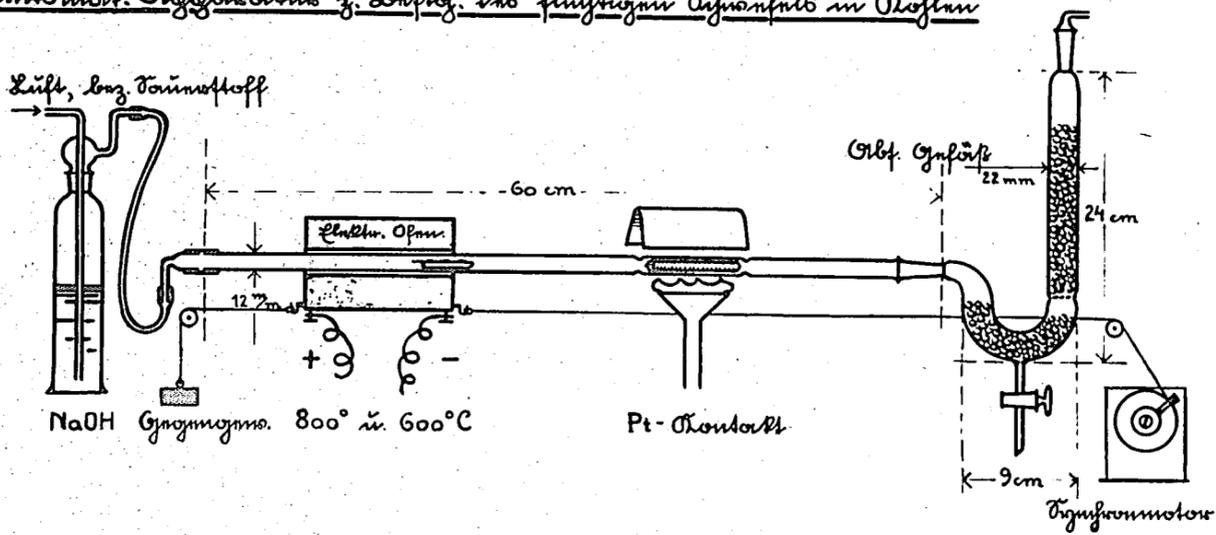
An der Apparatur, die in Form einer Doppelverbrennung die Ausführung einer Bestimmung samt Kontrollbestimmung gestattet, wurden die beiden elektrischen Oefchen, die zusammen mit dem Fahrgestell etwa 3,5 kg wiegen, mittels einer Metallschnur mit einem schnellaufenden Synchronmotor verbunden; ein ausbalanciertes Gegengewicht, am anderen Ende der Ofen angebracht, verhindert ein vorzeitiges, ungewolltes Vorrücken der Oefen. Die Schnurscheibe des Synchronmotors wird nicht durch eine Friktionsfeder festgehalten, sondern kann durch eine Stellschraube festgemacht werden²⁾. Die Anordnung der Apparatur geht aus der Zeichnung (Seite 8) und den Lichtbildern VI, VII und VIII (S. 9 u. 10) hervor.

1) Labor. Bericht Ammoniaklabor. Oppau Nr. 1435 v. 27. 5. 36.

2) Der mit Vorgelege von der A. E. G. bezogene Synchronmotor wurde von Mechanikermeister Sulzer, Ammoniaklabor. Oppau, in die Apparatur eingebaut.

Untersuch. Glycerinsäure z. Luft, in flüchtigem Äther in Thron

1423



1424

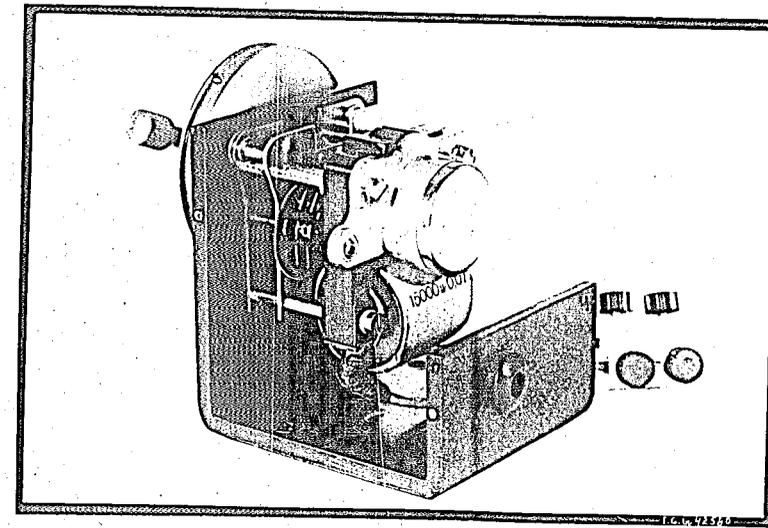


Bild VI und VII: Schnellaufender Synchronmotor mit
Vorgelege und Schnurscheibe mit Stellschraube.
Masstab 1 : 0,75.

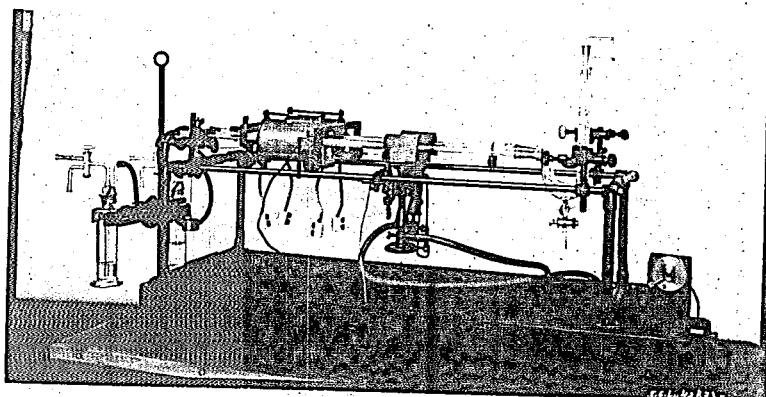


Bild VIII: Automatische Apparatur zur Bestimmung des flüchtigen Schwefels in Brennstoffen. Masstab 1 : 10 .

Die Arbeitsweise geht aus dem erwähnten Laboratoriumsbericht (S.7, Anm.1) hervor. Vor der Inbetriebsetzung des Motors achte man darauf, dass die Oefen, ohne anzustossen, über die Verbrennungsrohre laufen (sonst besteht die Gefahr einer Beschädigung des Zahnradvorgeleges des Motors). Das 3,5 kg wiegende Ofenaggregat wird durch den Synchronmotor in 1 Stunde 18 cm vorgerückt; sobald es am Platinkontakt angelangt ist, wird, wie bei der C-H-Bestimmung, eine elektrische Klingel betätigt.

1426

-11-

Zusammenfassung.

1) Mit Hilfe der elektrischen Synchronmotoren, wie sie zum Betrieb elektrischer Uhren im Handel sind, lassen sich Verbrennungsapparaturen für die organische (Mikro-) Elementaranalyse in einfachster Weise zu automatischen Apparaturen ausbauen. Die kleinen, billigen Synchronmotoren, die ein Gewicht von 150 g bis 250 g haben, sind sehr leistungsfähig und lassen sich leicht in die Verbrennungsapparaturen, wie überhaupt in chemische Apparate, bei denen irgend ein Teil in bestimmter Zeit eine bestimmte Strecke fortbewegt werden soll, einbauen.

2) Zwei automatische Apparaturen, die mit derartigen Synchronmotoren ausgerüstet sind und zur Mikro-C-H- und S-Bestimmung dienen, werden eingehend an Hand von Lichtbildern beschrieben.

Jan 1937

Analytisches Laboratorium Oppau, 24. August 1937.

Jan 1937

Herrn Dr. Schüller, Oppau
Stickstoff-Bücherei Opp.

1427

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht Nr.: *1494*
vom 20. 9. 1937

Dr. Baumeister:

Technische Versuche zur Herstellung von Olefinen in der Crackanlage
Op. 23.

20. Sep. 1937.

1428

Technische Versuche zur Herstellung von Olefinen
aus Paraffin an der Crackanlage Op.23.

Nach Crackversuchen in den Versuchsanlagen Op.364 (120 kg Olefin/Tag) und Op. 3 g (500 kg/Tag), die mit elektrischen Heizungen betrieben wurden, konnte in Op.23 die neue Anlage mit 1000 kg Olefin/Tag am 18.5.37 angefahren werden, die im Gegensatz zu den früheren Anlagen mittels Gasumwälzheizung beheizt wird und die Voraussetzung für eine Großanlage schaffen soll.

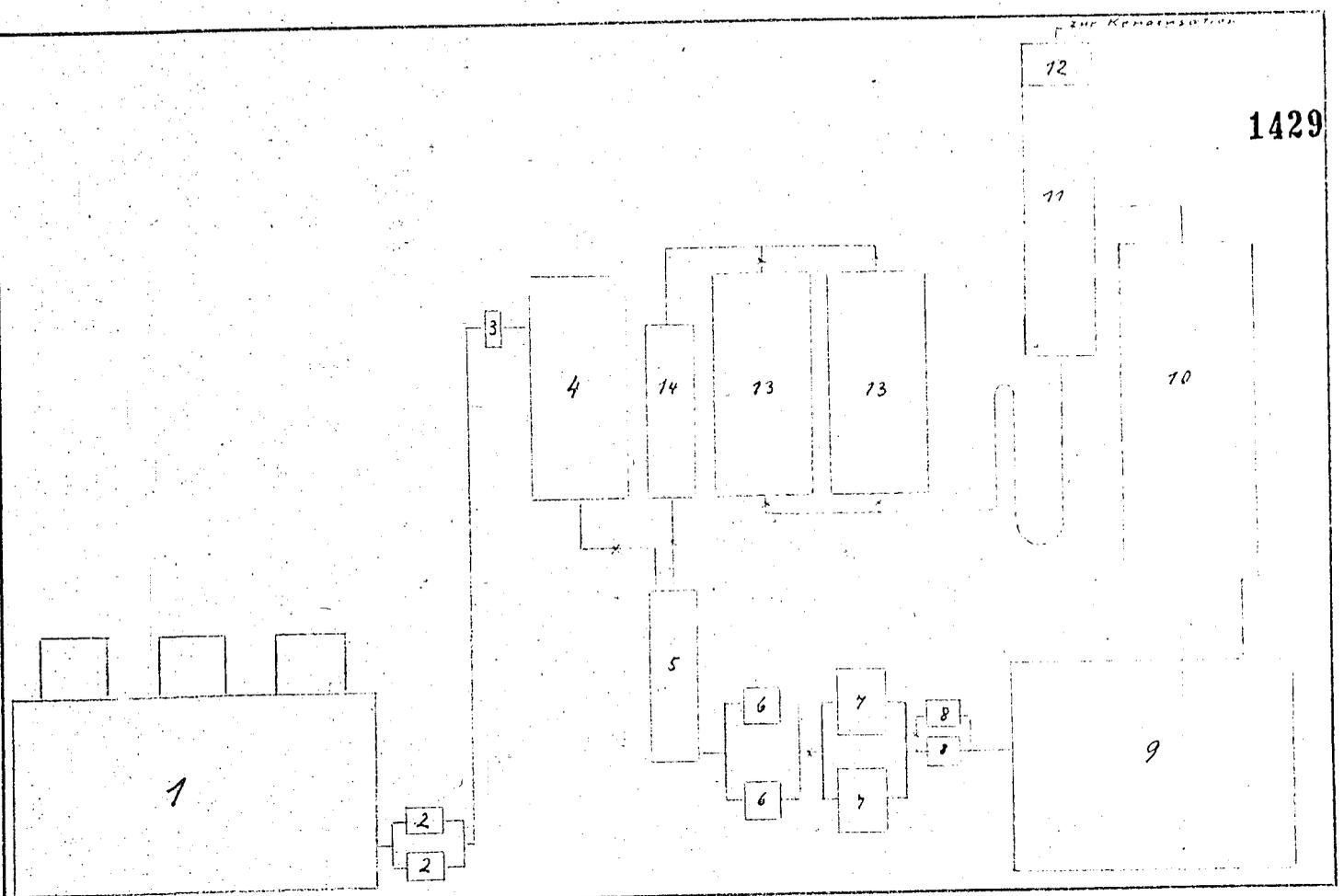
An Hand beiliegenden Schemas sei kurz der Aufbau der Crackanlage beschrieben.

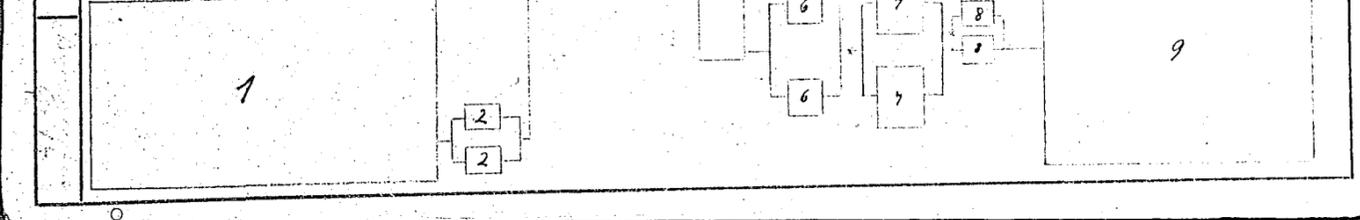
Der Paraffinversuchstank (1) faßt 20 Kubikmeter. Durch auf den Kesselmantel aufgeschweißte Heizungsrohre, die unter der Isolation liegen, kann die Temperatur leicht auf 100° gehalten werden.

Das Aufschmelzen des in Säcken angelieferten Paraffins geschieht in 3 auf den Kessel aufgesetzten Hauben mit Heizschlange.

In diesen Hauben wird auch gleichzeitig das geschmolzene Paraffin durch Filtersäcke filtriert, um Sackfasern und Schmutz zurückzuhalten. Durch die Kreiselpumpen (2) wird die in 24 Stunden benötigte Paraffinmenge in den Tagesbehälter (4) eingepumpt. Ein Kolbenmesser - Fabrikat Eckardt - (3) zählt und registriert die jeweils eingepumpte Menge. Dieser 4000 Liter fassende Tagestank wurde als Zwischenbehälter eingebaut, um auch durch genaue Peilungen die in 24^h ge crackte Paraffinmenge ermitteln zu können. Außerdem zeigt noch eine Schwimmervorrichtung den Stand im Behälter an und eine elektrische Haltevorrichtung schaltet selbsttätig die Paraffinpumpe ab, sobald der Tagesbehälter gefüllt ist. Aus diesem Behälter kann das Abmeßgefäß (5) gefüllt werden, das ein Paraffin-Standrohr besitzt. Der Gang der Paraffinzufuhr wird auf diese Weise genau verfolgt. Das Abmeßgefäß ist so dimensioniert, daß bei der herrschenden Betriebstemperatur (120°) eine Abnahme von 1 cm genau 20 kg Paraffin entspricht. Die Pumpen (6) stehen mit dem Abmeßgefäß in Verbindung und drücken das Paraffin durch die Siebtöpfe (7); sie können wechselweise geschaltet oder

IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN Form 4 (1/20x297)





ISA

- 2 -

1430

auch gleichzeitig betrieben werden. In den Siebtöpfen, die einen Fassungsraum von 75 Litern besitzen, wird das Paraffin von unten her durch ein feines Metallgewebe gedrückt. Die Filterfläche jedes Topfes beträgt 1200 qcm. Durch ein Feinregulierventil, das von den Siebtöpfen eingebaut ist, kann die zuzuführende Paraffinmenge genau eingestellt werden.

Schließlich passiert vor dem Eintritt in den Verdampfer das Paraffin noch einen durch ein kleines Metallsieb geschützten Ovalradzähler (8) (Bopp u. Reuther), der sowohl die Geschwindigkeit des Paraffindurchsatzes, wie auch die Paraffinmenge anzeigt und registriert. Ein in einen Umgang eingebauter zweiter Ovalradzähler kann in Betrieb genommen werden, wenn der erste Zähler von seinem Schmutz gereinigt werden muß.

Der Paraffinverdampfer (9) aus Eisen ist als Röhrenverdampfer gebaut (176 m Rohr, 50 mm Durchmesser). Das Paraffin verdampft drucklos und tritt mit 450° in die darüber stehende Kolonne (10) tangential ein.

Verdampfer und Kolonne werden durch je einen Gasbrenner geheizt. Durch ein Gebläse (Leistung 200 m³/h) wird das der Leitung entnommene Generatorgas auf einen Druck von 1300 mm W.S. gebracht und den Brennern zugeführt. Mittels Wälzgasgebläsen (1450 Umdrehungen, Leistung 14700 m³/h) werden die Heizgase aus dem Brenneraum um die zu beheizenden Apparaturen geführt und gehen schließlich über Dach.

Die über dem Verdampfer stehende Crackkolonne (10) ist 4,50 m hoch und hat ohne Isolation einen Durchmesser von 1 m. Die bei der Crackung erhaltenen Olefindämpfe nebst Crackgasen und unverändertem Paraffin treten in den Dephlegmator (11) ein, der mit Raschigringen gefüllt ist. Der auf dem Dephlegmator aufsitzende Röhrenkühler (12) kann durch Stufenkühlung so eingestellt werden, daß alle über 300° siedenden Anteile über den Syphon in die beiden Paraffinabsetztürme (13) zurücklaufen und von dort nach einer Verweilzeit von über 24^h in das Rücklaufgefäß (14) übergehen. Dieses Gefäß steht während des Betriebes in dauernder Verbindung mit dem Abmeßgefäß (5). Das Rücklaufparaffin wird also direkt über das Abmeßgefäß in den Verdampfer wieder eingeführt. Beide Gefäße sind als Meßgefäße ausgebildet und mit einem Standrohr versehen, um die in der Zeiteinheit zurückgelaufene, also nicht

DIN Formel 4, (200/207)

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Olefine + Crackgas

zur Fackel

1431

15

15

16

21

19

19

19

17

17

18

gecrackte Paraffinmenge ebenfalls messen zu können

Die Absetztürme (13) wurden eingebaut, um Schmutzteile und Krost durch Absetzen zu entfernen und um auch innerhalb der Apparatur Zwischenbehälter zu haben. Sämtliche innerhalb der Anlage befindlichen Behälter können durch Umschalten von Hähnen mittels der schon erwähnten Paraffinförderungspumpen in den großen Vorrattank entleert werden.

Die Olefindämpfe und Crackgase werden nach dem Verlassen des Röhrenkühlers noch durch einen Schlangenkühler (15) geführt. Die kondensierbaren Olefine können in den Vorlagen (16) abgenommen werden, oder direkt über eine Meßvorrichtung (17) (Trommelzähler, Fabrikat Eckardt) in den Olefintank abgelassen werden. Der Olefintank (17) ist mit Iperit und Dachpappe isoliert und kann zudem noch mit Wasser berieselt werden. Die Behälter für A - Kohle (18) sind an den Tank angeschlossen und halten nieder siedende Anteile zurück, die bei hoher Außentemperatur aus dem Tank entweichen können.

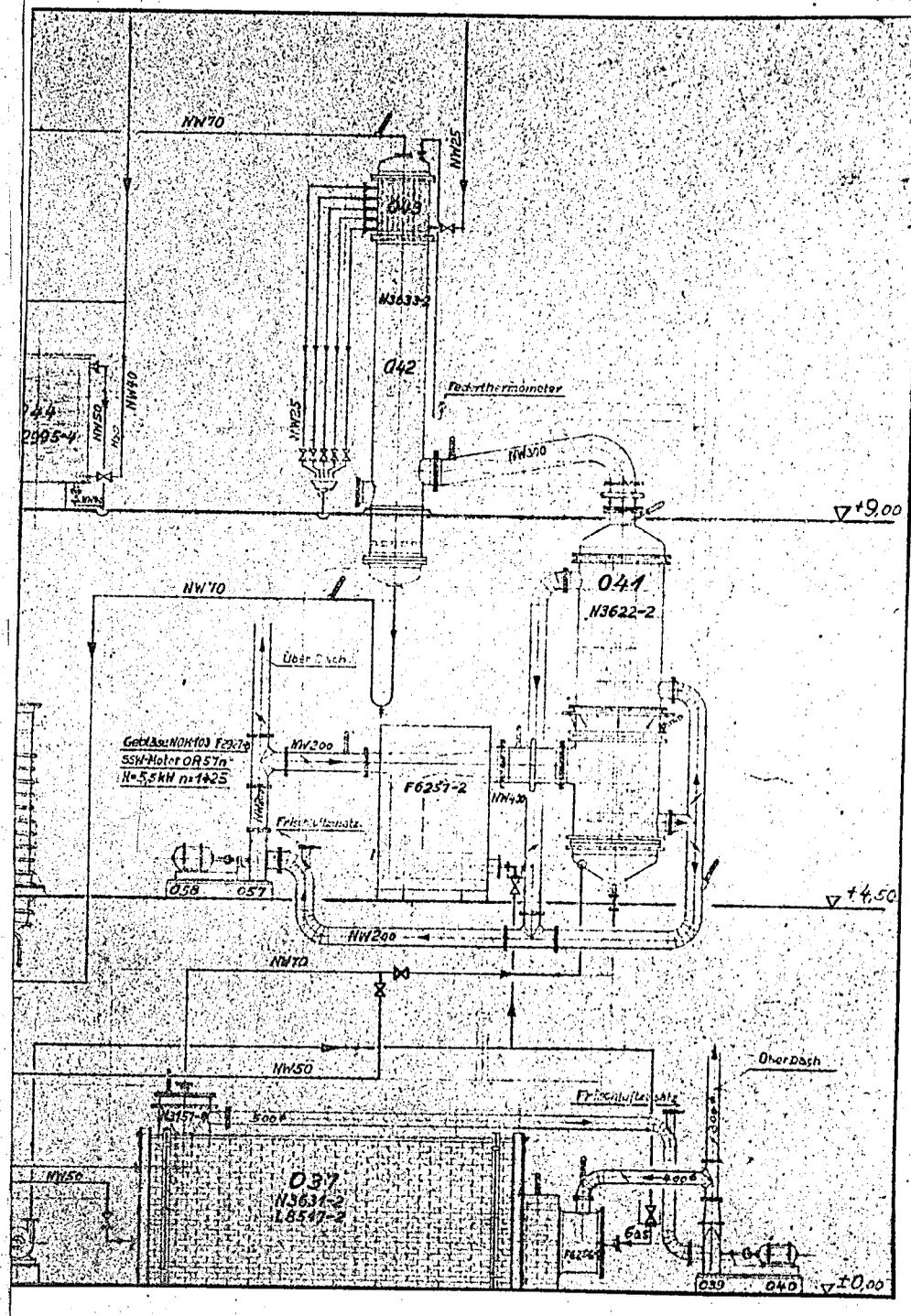
Die im Olefinkühler (15) nicht kondensierbaren Anteile des Crackgases werden durch zwei hintereinandergeschaltete Kohletürme (19) geführt. Insgesamt sind drei Kohletürme aufgestellt mit einer Füllung von je 1,3 To. Aktivkohle.

Nach jeweils 24^h wird auf einen betriebsfertigen Kohleturm umgestellt und der gefüllte Kohleturm mit Dampf abgeblasen. Die kondensierbaren Anteile werden im Schlangenkühler (20) kondensiert. Die Vorlage (21) ist für kontinuierliche Abtrennung von Wasser und Olefin gebaut.

Die nicht kondensierbaren Gase gehen über Dach zur Fackel.

Die Crackkolonne.

Die 4,60 m lange und im Durchmesser 1 m messende Crackkolonne ist vollständig aus 3 mm starkem V₂A - Blech hergestellt. Innerhalb der Kolonne befindet sich ein System aufrechtstehender Crackrohre, die oben und unten in Böden eingewalzt und aufgeschweißt sind. Die Crackung geht in diesen Rohren vor sich,



während in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Rohren die Heizgase mittels Gebläse durchbewegt werden.

Die Kolonne ist in eine untere, kürzere und in eine obere, längere Crackzone unterteilt. In den früheren Apparaturen zeigte es sich nämlich, daß Verkokungen nur im untersten Teil der Kolonne auftreten. Wenn in der neuen Anlage eines oder mehrere Rohre der unteren Crackzone verstopft sind, so scheiden für die Crackung nur diese Rohre des unteren Kolonnenteiles aus, denn zwischen den beiden Crackzonen ist ein 40 cm hoher mit V_2A - Spänen gefüllter freier Raum eingesetzt. Durch diesen zwischengeschalteten freien Raum wird erneut eine gleichmäßige Verteilung der zu crackenden Dämpfe und gleichmäßige Beschickung der oberen Crackrohre erzielt. Ein weiterer Vorzug ist es, daß beim Reinigen der Kolonne nur der untere Teil abgenommen werden muß. Zwecks besserer Wärmeübertragung sind die Crackrohre mit V_2A - Spänen gefüllt. Insgesamt sind im unteren Kolonnenteil 37 V_2A - Rohre mit einer Abmessung von 106 x 3 x 1260 mm eingebaut und im oberen Kolonnenteil ebenfalls 37 V_2A - Rohre mit einer Abmessung von 106 x 3 x 1810 mm. Der Durchmesser der Crackrohre wurde zu 100 mm gewählt, da erfahrungsgemäß in weiteren Rohren der Wärmeaustausch nicht mehr in dem Maße vor sich geht, wie es erforderlich ist. Es treten dann leicht Überhitzungen der Wände ein, wenn im Rohrinheren die Cracktemperatur aufrechterhalten werden soll. Die Folge hiervon ist ein unerwünschter Gasverlust und im Zusammenhang damit Koksbeleg an den Rohrwänden. Die Cracktemperaturen müssen je nach dem Ausgangsmaterial auf 500 - 520° gehalten werden. Durch die Gasumwälzheizung ist es ohne weiteres möglich, die erforderlichen Temperaturen auf 1° genau einzustellen. Eine Nachregulierung ist kaum erforderlich, falls die Temperatur einmal genau eingestellt ist.

Die Bedienung der Apparatur kann durch einen Arbeiter erfolgen; zwei weitere an der Anlage eingesetzte Arbeiter haben lediglich Nebenarbeiten auszuführen, wie Einfüllen des Paraffins, Wiegen der Olefine, Ausblasen der Kohletürme u.a.m.

Die Inbetriebnahme der Apparatur geschieht derart, daß in den angeheizten Verdampfer Paraffin eingepumpt und im Kreislauf in der Anlage umgeführt wird. Durch einen Schieber am Ende des Verdampfers kann das Paraffin über die Absetztürme wieder in das Meßgefäß gelangen und wird von hier aus wieder in den Verdampfer

gepumpt. Erst wenn im Verdampfer und in der Crackkolonne Betriebstemperatur erreicht ist, wird der Schieber zur Kolonne geöffnet und der Kreislaufschieber geschlossen. Das Paraffin tritt mit einer Temperatur von 450° in die $500 - 520^{\circ}$ heiße Kolonne ein. Nach ca. 3 Stunden ist die Crackung in normalem Gange. In der Kolonne selbst wird ein Drittel des zugeführten Paraffins gecrackt, der Rest wird nach dem Verlassen der Kolonne im Dephlegmator kondensiert und kehrt wieder in den Kreislauf zurück. Die Verweilzeit der Paraffindämpfe in der Crackkolonne beträgt im Durchschnitt 16 Sekunden. Die Crackfläche selbst beträgt $27\ 000\text{ cm}^2$. Der Gasverbrauch für Verdampfer und Kolonne zusammen beträgt nach Schätzungen ca. $80\text{ m}^3/\text{h}$, eine Gaswaage konnte bisher nicht eingebaut werden, da das teerhaltige Gas in kurzer Zeit zu Verstopfungen von engen Leitungen führt. Eine Reinigungsanlage ist zur Zeit in Bau.

In der 1. Betriebsperiode vom 18.5.1937 - 31.5.1937 = 336^{h} , lief die Apparatur einwandfrei. Verstopfungen oder Verkokungen traten nicht auf. Insgesamt wurden 23,432 To Weichparaffin (Riebeck 40/42 $^{\circ}$) umgesetzt mit einer Ausbeute an flüssigen Olefinen von 15,901 To (einschließlich 1,097 To aus den Kohletürmen).

Bei einer Durchschnittsausbeute von 70,9 % flüssigen Produkten wurde eine Tagesausbeute von 1,135 To erreicht.

Wie eingangs erwähnt, wurde die Anlage für 1 To flüssige Produkte pro Tag berechnet. Die Ausbeute konnte zeitweise auf 1,250 To im Tage gesteigert werden, doch ist in diesem Falle der Gasverlust etwas höher als bei der normalen Belastung.

Vor dem Eintritt in die Kohletürme hat das Crackgas folgende Zusammensetzung:

CO	=	0,10%		CH ₄	=	15,5%	} 37,65%
H ₂	=	1,20%		C ₂ H ₆	=	14,05%	
N ₂	=	0,70%		C ₃ H ₈	=	6,70%	
C ₂ H ₄	=	29,70%	} 60,30%	C ₄ H ₁₀	=	0,75%	
C ₃ H ₆	=	19,40%		C ₅ H ₁₂	=	0,60%	
C ₄ H ₈	=	5,50%		höher. ges. K.W. =	0,05%		
C ₅ H ₁₀	=	5,25%					
höhere unges.K.W.	=	0,45%					

Insgesamt fielen bei der Cracking 7,531 To Gas an = 29,1 %. Die Zusammensetzung dieser Crackgasmenge ist gegenüber obiger Analyse insofern verändert, da die kondensierbaren Anteile Amylen und hohen Olefine nebst etwas Butylen nicht miteinberechnet sind und bei den flüssigen Olefinen mit zur Wägung gebracht wurden.

Analyse der flüssigen Produkte. Durchschnittsprobe.

Spezifisches Gewicht: 0,7338 bei 20°

Scheinbares mittleres Molekulargewicht 106

Bromzahl 129,6.

Destillation nach der A.S.T.M.-Methode:

Siedebeginn 41° C	Vol. %
bis 50°	0,5
" 75°	11,0
" 100°	24,0
" 125°	33,5
" 150°	40,5
" 175°	48,0
" 200°	56,0
" 225°	67,0
" 250°	77,5
" 260°	82,5
Rückstand	16,2
Verlust	1,3

Der Rückstand wird bei 0° fest und zeigt ein scheinbares, mittleres Molekulargewicht von 200 und eine Bromzahl von 72. Eine Paraffinbestimmung nach der Butanonmethode (- 25°) ergibt Kohlenwasserstoffe, die bei Zimmertemperatur flüssig sind. Der Rückstand enthält also keine ungecrackten Paraffinmengen.

Am 5.8.1937 wurde die Apparatur zum zweiten Male in Betrieb genommen und ein dunkles Rohparaffin (Windesheimer, Berlin) gecrackt.

Nach Cracking von 7,622 To wurde die Apparatur wieder abgestellt, da das Ausgangsmaterial verbraucht war. An Olefinen wurden abgenommen 5,566 To = 73,1 %.

Die Cracktemperatur betrug 498° C.

Beim Öffnen des Verdampfers zeigte sich in den Rohren eine geringe Koksabscheidung, die besonders an den Stellen stärker war,

an denen die Heizflamme direkt vorbeiführte. In dem zum Zurückhalten von Koks und pechartigen Rückständen eingebauten leeren Raum (zwischen Verdampfer und Kolonne) wurden geringe Mengen Koks und Pech gefunden.

Sicherheitsvorrichtungen.

Um den Gang der Apparatur genau überwachen zu können, sind an verschiedenen Stellen Manometer eingebaut.

Ein Versagen der Paraffinpumpen, der Filtervorrichtung, Querschnittsverengerungen durch Verkokung sind sofort festzustellen. Zwei Tutogen-Löschgeneratoren können überall in der Anlage eingesetzt werden. Schließlich sind noch entsprechende Anschlüsse vorhanden, um bei einem Kolonnenbrande diese unter Stickstoff setzen zu können.

Die Versuche wurden im Mai und August 1937 im Rahmen der Schmierölarbeiten in der Gruppe Hartmann durchgeführt.

W. Baumeister
H. H. H.

Stickstoff-Bücherei Op.

Herrn Dr. Reibung z. Geb.

Ammoniaklaboratorium
Oppau

1438

Labor.-Bericht Nr.: 1495
vom 7. August 1937/Hfm.

Dr. M. Neber.

Ueber die Verseifung des Oxydationsproduktes
aus Fischergatsch.

M. Fischer
Inhaltsangabe.

	Seite
1.) Ausgangsmaterial	1
2.) Versuchsanordnung	2
3.) Versuchsergebnisse	2
a) Einfluß der Temperatur und der Menge NaOH ...	3-5
b) Einfluß der Zeit und der Menge NaOH	6
c) Verseifungen mit Na_2CO_3 im Vergleich mit NaOH	7
d) Verseifungen unter extremen Bedingungen	8
e) Einfluß der Konzentration der NaOH. Einfluß des Lösungsmittels (wässrige und methylalko- holische Lösung)	9
f) Einfluß der Verseifungsbedingungen auf die Carbonyl- und Hydroxylzahl	10
g) Weckerdestillation der Rohsäuren	11
h) Versuche zur Aufhellung der rohen Seifenlö- sung	11
i) Waschwirkung von durch Verseifung mit NaOH bzw. Na_2CO_3 gewonnener Rohseife	12
4.) Zusammenfassung	13

Den 7. Aug. 1937/Hfm.

1440

Ueber die Verseifung des Oxydationsproduktes
aus Fischergatsch.

In den vorliegenden Verseifungsversuchen sollte der Einfluß der Verseifung unter wechselnden Versuchsbedingungen wie Veränderung der Temperatur, der Menge und Konzentration der Lauge, der Verseifungsdauer, Verseifung mit Soda statt Natronlauge usw. auf den Verseifungsgrad, die Kennzahlen von Rohsäure und Unverseifbarem, die Farbe der Rohsäure usw. ermittelt werden.¹⁾

1.) Ausgangsmaterial.

Für die meisten Versuche gelangte ein bei 110° gewonnenes Paraffinoxidationsprodukt aus Fischergatsch (Ke 125), das nach jeweiliger Entfernung der Rohfettsäure noch zweimal wieder in den Oxydationsprozeß zurückgeführt worden war (also 3-mal oxydiert), zur Anwendung, das in den Tabellen mit Ox.Pr.₃ bezeichnet ist.

Kennzahlen:

SZ. = 45; VZ. = 90; EZ. = 45.

In einer Versuchsreihe wurden jedoch die gewonnenen Ergebnisse auch an einem nur einmal oxydierten Paraffin kontrolliert. In den Tabellen ist dieses Oxydationsprodukt mit Ox.Pr.₁ bezeichnet.

1) Ueber die Verseifungsversuche mit Oxydationsprodukt aus Braunkohlenparaffin siehe Labor.Ber.Nr.716 vom 2.1.28 "Versuche zur Oxydation von Paraffin; Verseifung III.Bericht" von Dr.Luther und Dr.Beller.

Kennzahlen:

S.Z. = 45; V.Z. = 95; E.Z. = 50 .

Das Ausgangsmaterial (Fischerparaffin) war in beiden Fällen dasselbe.

2.) Versuchsordnung.

Die Verseifungsversuche bis 50° wurden im Rührbecher (15-20°-Versuche unter Lösen in Benzin-Alkohol), bis 100° unter Rückflußkühlung, die 150°-Versuche im V₂A-Autoklaven unter Rühren in Ansätzen zu je 200 g durchgeführt.

Nach beendeter Verseifung wurde das Unverseifbare durch 3-malige Extraktion im Rührbecher bei 40-50° mit je 150 ccm Benzin + 50 ccm 50 %igem Alkohol von der Seifenlösung abgetrennt, gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet, vom Benzin abdestilliert und auf dem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Rohsäuren wurden mit verdünnter H₂SO₄ aus der nicht eingedampften extrahierten Seifenlösung gefällt, gewaschen und ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Für die Bestimmung der Kennzahlen wurden die im Laboratorium üblichen Methoden angewandt. Nur für die OH-Zahl-Bestimmung in Säuren wurde ein vereinfachtes Veresterungsverfahren ohne zeitraubende Isolierung des Esters benutzt: Die zu bestimmende Säure wurde im Acetylierungskolben abgewogen und dort durch Uebergießen mit überschüssigem Diazomethan in Aether verestert. Der Ester gelangt nach Entfernung des überschüssigen Diazomethans und des Aethers ohne weiteres zur OH-Zahl-Bestimmung. (Die Methode liefert brauchbare Werte und wäre evtl. an reinen Oxysäuren nachzuprüfen.)

3.) Versuchsergebnisse.

Die Verseifungsversuche sind in nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt:

Tabelle I.

a) Ausgangsmaterial Ox.Pr. 3. Einfluß der Temperatur und der Menge NaOH.
 (½ Stunde Verseifung mit 40 %iger NaOH.)

1442

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Verseifungs-temp. °C	Menge NaOH in %	R o h s ä u r e						Unverseifbares			Verluste %	
				% Ausbeute	SZ.	VZ.	EZ.	Farbe i.d. ¼"-Wanne rot gelb	% Ausbeute	SZ.	VZ.	EZ.		
1	1	15-20	90	17,3	176	223	47	1,3	15	70,4	0	17		12,3
2	2	50	80	25,7	161	220	59	0,9	9	68,7	1	15		5,6
3	3	50	90	26,4	171	216	45	1,8	16	68,0	1	11		5,6
4	4	50	100	26,7	171	210	39	2,5	21	70,4	0	8		2,9?
5	5	100	80	24,9	168	221	53	2,1	18	66,1	1	14		9,0
6	6	100	90	25,6	174	214	40	3,7	29	66,0	1	10		8,4
7	7	100	100	25,8	176	214	38	4,3	31	66,8	1	7		7,4
8	8	150	60	17,6	190	237	47	23	70		10	32	22	7,3
9	9	150	70	20,5	190	233	43	26	70		6	27	21	6,7
10	10	150	80	24,7 (23,2)	184 181	225 218	41 37	26 21	58 47	64,7	4 2	22 15	18 13	10,6 12,9)
11	11	150	90	22,8 (21,3)	185 176	225 215	40 40	8,2(!) 24	51 62	65,8	3 4	17 21	14 17	11,4 9,0)
12	12	150	100	25,2 (24,8)	183 182	216 217	33 35	17 11,5	50 42	64,2 59,3	0 0	8 12	8 12	10,6 15,9?)

Bemerkungen zu Tabelle I:

Ausbeute an Rohsäuren.

Die Rohsäureausbeute nimmt praktisch mit steigender Menge NaOH nur wenig zu (80-100 % NaOH). Die Säureausbeuten der Autoklavenversuche (150°) sind niedriger, da einerseits mit größeren Versuchsfehlern und Verlusten zu rechnen ist, andererseits das Unverseifbare verhältnismäßig mehr Säuren enthält. (Die Versuche 10-12 sind doppelt ausgeführt zur Orientierung über die Schwankungen bei verschiedenen Ansätzen.) Mit 70 % Lauge und weniger sinkt die Säureausbeute beträchtlich. Das Unverseifbare enthält noch Säuren. Dagegen wird mit 80 % NaOH nahezu dieselbe Ausbeute wie mit 100 % erhalten.

Säure-, Verseifungs- und Esterzahlen der Rohsäuren.

Die Säurezahlen verändern sich mit der Menge NaOH nur wenig. Mit der Verseifungstemperatur steigen sie an. Eindeutig nehmen die Verseifungszahlen mit steigender Menge NaOH und ebenso die Esterzahlen mit steigender Menge NaOH und steigender Temperatur ab. Durch Erhöhung der NaOH-Menge und der Temperatur werden also steigende Mengen Ester bzw. Laktone usw. aufgespalten

Farbe der Rohsäuren.

Die Färbung nimmt mit steigender NaOH-Menge und mit der Temperatur zu. Diese Gesetzmäßigkeit ist bei den 150°-Versuchen verdeckt infolge des Einflusses des Autoklavenmaterials (Fettsäureüberschuß). Es wurde beobachtet, daß die Rohsäuren beim Stehen nachdunkeln.

Unverseifbares.

Die Verseifungszahlen des Unverseifbaren nehmen in Uebereinstimmung zu den bisher angedeuteten Ergebnissen mit steigender NaOH-Menge und Temperatur ab. Bei zu großem Unterschuß an NaOH (60 und 70 %) enthält das Unverseifbare noch Säuren. Die Ausbeute an Unverseifbarem und die Verluste sind beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Dies dürfte jedoch weniger ein Verseifungseffekt sein, als vielmehr an den Extraktions- (die Extraktionen wurden in allen Fällen in gleicher Weise durchgeführt) und Versuchsbedingungen im Laboratoriumsmaßstab liegen.

Tabelle II.

Ausgangsmaterial Ox.Pr.₁. Einfluß der Temperatur und der Menge NaOH. ($\frac{1}{2}$ Std. Verseifung mit 40 %iger NaOH.)

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Verseifungs-temperatur, °C	Menge NaOH in %	% Ausbeute	Rohsäure			Farbeid. $\frac{1}{2}$ "-Wanne		Unverseifbares	
					SZ.	VZ.	EZ.	rot	gelb	SZ.	VZ.
1	38	50	80	22,7	157	245	88	1,8	20		22
2	39	50	90	23,4				2,8	20		18
3	40	50	100	25,5	144	221	77	3,0	30		13
4	41	100	80	21,3	161	247	86	5,8	36		26
5	42	100	90	22,6	160	241	81	6,1	36		22
6	43	100	100	24,3	155	228	73	6,4	38		19
7	44	150	60	13,4	165	244	79				
8	45	150	70	12,7	189	246	57			13	34
9	46	150	80	20,3	176	225	49			2	22
10	47	150	90	21,7	180	223	43			1	18
11	48	150	100	20,8	179	226	47			0	15
12	49	150	200	26,9	173	213	40			0	3

Bemerkungen zu Tabelle II: Es werden die mit Ox.Pr.₃ gewonnenen Ergebnisse an Ox.Pr.₁ bestätigt.

Tabelle III.

b) Ausgangsmaterial Ox.Pr. 3. Einfluß der Zeit und der Menge NaOH.
(Vers. bei 100° mit 40 %iger NaOH.)

1445

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Vers.-Dauer i. Std.	Menge NaOH %	R o h s ä u r e				Farbe i.d. 1/4"-Wanne rot gelb		Unverseifbares			Verluste %
				%	SZ.	VZ.	EZ.	%	SZ.	VZ.			
1	13	1/4	80	23,2	167	221	54	1,8	16	70,0	2	20	6,8
2	14	1/2	80	24,8	168	221	53	2,1	18	66,1	1	14	8,9
3	15	1	80	24,8	166	221	55	2,6	21	67,5	2	18	7,7
4	16	1/4	90	26,3	172	217	45	2,8	30	66,6	1	14	7,1
5	17	1/2	90	25,7	174	214	40	3,7	29	66,0	1	10	8,3
6	18	1	90	24,8	177	220	43	4,7	36	69,1	0	11	6,1
7	19	1/4	100	25,7	182	222	40	5,6	36	69,8	0	12	4,5
8	20	1/2	100	25,9	176	214	38	4,3	31	66,8	1	7	7,3
9	21	1	100	26,2	179	210	31	5,2	33	68,0	0	12	5,8

Bemerkungen zu Tabelle III: Der Einfluß der Verseifungszeit ist bezüglich Ausbeute gegenüber dem Einfluß wechselnder Mengen NaOH und Temperatur gering. Im übrigen bestätigt Tabelle III das für die Tabelle I und II gesagte. Die Farbe der Säuren nimmt unterhalb der berechneten Menge NaOH mit der Verseifungsdauer zu.

1949

Tabelle IV.

c) Ausgangsmaterial Ox.Pr. 3. Verseifungen mit Na₂CO₃ im Vergleich mit NaOH.
(Versuch bei Siedetemperatur mit 30 %iger Na₂CO₃-Lösung. Vers.-Dauer ½ Std.)

1446

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Verseifungs-temp. °C	Menge Na ₂ CO ₃ bzw. NaOH %	R o h s ä u r e			Farbe i. d. 1"-Wanne		Unverseifbares			Verluste %	
				%	SZ.	VZ.	EZ.	rot	gelb	%	SZ.		VZ.
1a	22	100	80 (Na ₂ CO ₃)	24,7	174	235	61	2,1	20	70,2	0	21	5,1
1b	5	100	80 (NaOH)	24,9	168	221	53	2,1	18	66,1	-	14	9,0
2a	23	100	90 (Na ₂ CO ₃)	--	174	230	56	2,2	26	68,1	1	18	-
2b	6	100	90 (NaOH)	25,6	174	214	40	3,7	29	66,0	-	10	8,4
3a	24	96	100 (Na ₂ CO ₃)	24,2	176	230	54	2,6	30	69,0	1	20	6,8
3b	7	100	100 (NaOH)	25,8	176	214	38	4,3	31	66,8	0	7	7,4
4a	25	85-90	200 (Na ₂ CO ₃)	25,2	157	213	56	2,6	20	68,7	0	24	6,1
4b	26	100	200 (NaOH)	28,8	165	197	32	-	--	67,5	0	8	3,7 ?

Bemerkungen zu Tabelle IV: Die Tabelle zeigt Verseifungsversuche mit Na₂CO₃ (a-Reihen) im Vergleich mit denen der entsprechenden Menge NaOH (b-Reihe). Die Ausbeuten sind unter normalen Bedingungen nur um ein Geringes kleiner. Mit steigenden Mengen Soda als Verseifungsmittel erfolgt gegenüber den NaOH-Verseifungen keine Aufspaltung von Estern bzw. Laktone usw.. Selbst mit einem 100 %igen Sodaüberschuß bleibt die hohe Esterzahl erhalten. Entsprechend zeigte auch das Unverseifbare hohe, annähernd gleichbleibende Esterzahlen.

- 7 -

Tabelle V.

d) Verseifungen unter extremen Bedingungen.

1447

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Vers.-Temp. °C	Menge NaOH %	Vers. Dauer i. Std.	R o h s ä u r e				Farbe i.d. $\frac{1}{2}$ "-Wanne		Unverseifbares			Verluste %
					%	SZ.	VZ.	EZ.	rot	gelb	%	SZ.	VZ.	
1	6	100	90	$\frac{1}{2}$	25,6	174	214	40	3,7	29	66,0	1	10	8,4
2	7	100	100	$\frac{1}{2}$	25,8	176	214	38	4,3	31	66,8	1	7	7,4
3	26	100	200	$\frac{1}{2}$	28,8	165	197	32	6,9	37	67,5	0	8	3,7
4	27	100	300	$\frac{1}{2}$	29,9	160	185	25	9,0	38	65,0	0	8	5,1
5	28	100	100	1	27,6	172	207	35	8,3	34	63,4	0	11	9,0
Einfließen d. Oxy. Prod. i. d. Lauge														
6	29	(Verseifg. 40 min. m. 90 % Na ₂ CO ₃ (95°) 1 (Einfließen in 50 % Überschuss. NaOH)			27,3	179	216	37	7,0	41	--	0	10	-
7	30	(Verseifg. 40 min. m. 90 % Na ₂ CO ₃ (95°) 1 (Einfließen in 100 % Überschuss. NaOH)			--	158	190	32	8,0	38	--	0	8	-
8	31	100-110	300	5	29,0	175	199	24	28	62	63,5	0	4	7,5

Bemerkungen zu Tabelle V: Diese Tabelle spricht vermutlich für eine Ausbeuteerhöhung der Rohsäuren mit überschüssiger Lauge. Deshalb wird auch durch Einfließen des Oxydationsproduktes in die Lauge Ausbeuteerhöhung erzielt. Die Esterzahlen gehen selbst unter diesen extremen Bedingungen nicht sehr erheblich zurück. Wenn das bei energischen Verseifungen erhaltene Unverseifbare bereits "Ester"-frei ist, enthalten die Rohsäuren noch immer beträchtliche "Ester"-Mengen.