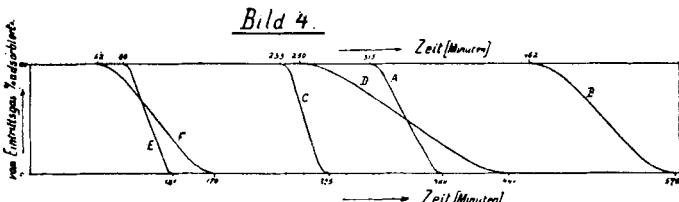


kurven, so erhält man vergleichbare Werte, die in Fig. 4 graphisch dargestellt sind.

Aus einem Vergleich von Fig. 3 und Fig. 4 unter Berücksichtigung von Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei den Kohlen mit gutem Adsorptionsvermögen die Beladungskurve um so flacher verläuft, je höher das Schüttgewicht ist. Diese Tatsache bestätigt die geltende Auffassung, daß das wirksame Prinzip bei diesen Erscheinungen die innere Oberfläche ist, die sich durch das Hineindiffundieren des Gases in die feinen Capillaren kundgibt. Je größer nun die scheinbare Dichte, d. h.



das Schüttgewicht, desto feiner werden die Capillaren sein, und die Diffusion des Gases in und aus dem Innern des festen Schaumes wird langsamer vonstatten gehen, was einen flacheren Verlauf der Beladungskurve zur Folge hat.

Die Wirkungsweise eines Adsorbens ist demnach bestimmt durch die Adsorptionsisotherme, die die Sättigungswerte angibt, und durch die Beladungskurve. Der Sättigungswert  $a$  ist eine Funktion der Adsorptionskapazität des Adsorbens, des Teildruckes des Adsorptivs und der Temperatur, ist aber unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

Die Beladungskurve, und somit auch der Wert für den Punkt, an dem das Adsorbens gerade noch die ganze hineingeschickte Menge Adsorptiv aufnimmt, ist eine Funktion der absoluten Strömungsgeschwindigkeit ( $c$ ) in Zentimetersekunden in der adsorbierenden Schicht, sowie der Porosität des Adsorbens. Die absolute Gasgeschwindigkeit  $c$  ist abhängig von der in der Zeiteinheit durchgeleiteten Gasmenge  $V$  in Zentimetersekunden und dem freien Querschnitt  $f$  in der adsorbierenden Schicht. Den freien Querschnitt berechnet man aus dem Schüttgewicht  $d$ , der scheinbaren Dichte des einzelnen Korns  $\delta$  und dem Querschnitt  $F$  des Adsorptionsgefäßes nach

$$f = F \left( 1 - \frac{d}{\delta} \right)$$

so daß die absolute Geschwindigkeit des Gases sich ergibt aus

$$c = \frac{V}{F \left( 1 - \frac{d}{\delta} \right)}$$

Die Porosität ergibt sich aus der wirklichen Dichte  $D$  des Adsorbens und der scheinbaren Dichte des einzelnen Korns als

$$\pi = 1 - \frac{\delta}{d}$$

Nun ist aber der Wert für die adsorbierte Menge  $b$  in dem Punkt, in welchem gerade noch alles adsorbiert wird, auch abhängig von dem Sättigungswert  $a$ , und es wäre von großem praktischen Wert, eine Formel aufzustellen, die es erlauben würde, aus dem Wert  $a$  und den verschiedenen Dichtebestimmungen, den Wert  $b$  zu ermitteln, ohne die zeitraubende Bestimmung der Beladungskurve vornehmen zu müssen.

Da für eine industrielle Adsorptionsanlage die Volumina der Adsorptionsgefäßes dieselben bleiben, also  $F = \text{konstant}$  ist, gewöhnlich auch die pro Tag zu bewäl-

tigende Gasmenge, sowie im allgemeinen auch der Teildruck des Adsorptivs sich nicht wesentlich ändern, also  $V = \text{konstant}$ ,  $p = \text{konstant}$  und ebenfalls  $T = \text{konstant}$  ist, so kann man sagen, daß  $b$  gleich ist dem um einen gewissen veränderlichen Wert  $x$  verminderten Sättigungswert. Für den Wert  $x$  gälte dann

$$\begin{aligned} T &= \text{konstant} \\ V &= \text{konstant} \\ F &= \text{konstant} \\ x &= [g(d \cdot \delta \cdot D)] \quad p = \text{konstant}. \end{aligned}$$

Zusammenfassung.

Es wurde eine Apparatur beschrieben zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen nach der dynamischen Methode.

Es wurden die 20 °-Isothermen von Benzoldampf an verschiedenen großoberflächigen Stoffen bestimmt und deren Beladungskurven festgelegt.

Es wurden Richtlinien angegeben zum Aufstellen einer Formel, mittels welcher sich der Verlauf der Beladungskurve aus der wirklichen Dichte, der scheinbaren Dichte des einzelnen Kornes und dem Sättigungswert berechnet.

[A. 129.]

## Über Austrocknung von Seifen.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Fettchemie vorgetragen.

von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

(Eingeg. 21.6. 1924.)

### I. Theorie.

Die Austrocknung Flüssigkeit enthaltender Körper in ihrem zeitlichen Verlauf und ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Faktoren, sowie die Verteilung der Flüssigkeit im Innern des Körpers ist bislang meines Wissens theoretisch nicht untersucht worden. Es lassen sich jedoch die hierbei auftretenden Verhältnisse leicht durch analoge Formeln darstellen, wie solche bei der Theorie des Diffusionsvorganges oder der Wärmeleitung vorkommen.

Zunächst liegt die Vermutung nahe, daß die Austrocknung nach den Gesetzen erfolgen könnte, wie sie sich bei der Reaktionsgeschwindigkeit monomolekularer Reaktionen oder bei der Strahlung (Radioaktivität) ergeben. Bezeichnet man mit  $c_0$  die ursprüngliche Konzentration der Flüssigkeit — bei der Seife den Prozentgehalt an Wasser im frischen Zustand —, mit  $c$  die augenblickliche Konzentration zur Zeit  $t$ , mit  $f$  eine wesentlich positive Materialkonstante, so kann man annehmen, daß die Konzentrationsänderung, die sich durch die Gewichtsveränderung des Seifenstückes sehr genau messen läßt, proportional der augenblicklichen Konzentration und, da es sich um eine Abnahme handelt, wesentlich negativ ist; das führt zur Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -fc$$

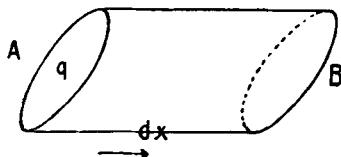
aus welcher sich ergibt:  $c = c_0 e^{-ft}$

worin  $e$  wie üblich die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Diese Gleichung wäre, wie oben erwähnt, mit der für die Entaktivierung radioaktiver Substanzen konform; die Versuche zeigen jedoch, daß mit dieser einfachen Gleichung nicht das Auslangen gefunden werden kann. Hingegen kann der Austrocknungsvorgang folgendermaßen dargestellt werden:

Infolge der Verdunstung der Flüssigkeit von der Oberfläche wird der Gleichgewichtszustand in dem ursprünglich homogenen Körper gestört, und die Flüssig-

keit wandert aus dem Innern gegen die Oberfläche. Hierbei ist es für die folgende Ableitung zunächst gleichgültig, ob wir uns das Bild machen, daß der Druck, unter dem die Wanderung stattfindet, ein osmotischer sei oder von anderer Art.

Betrachten wir im Innern des Körpers einen Zylinder A-B vom Querschnitt  $q$  und der Länge  $dx$ , so ist, wenn in A die Konzentration  $c$  herrscht, in B die Konzentration  $c + \frac{\partial c}{\partial x} \cdot dx$ ; die Konzentrationsänderung pro Längeneinheit in A ist  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , in B  $\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdot dx$ . Durch



den Querschnitt in A wandert während der Zeit  $dt$  die Flüssigkeitsmenge  $-kq \frac{\partial c}{\partial x} dt$ ,

da diese offenbar dem Querschnitt und der Konzentrationsdifferenz pro Längeneinheit proportional sein muß;  $k$  bedeutet somit die Flüssigkeitsmenge, die in der Zeit 1 bei der Konzentrationsdifferenz 1 pro Längeneinheit durch den Querschnitt 1 wandert. Wir wollen diese Größe als Permanationskoeffizienten bezeichnen (permanare = hindurchwandern). Entsprechend wandert durch den Querschnitt in B die Flüssigkeitsmenge:

$$-kq \left( \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx \right) dt$$

Die Flüssigkeitsmenge im Zylinder A-B wächst aber in der Zeit  $dt$  um  $qd x \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dt$

und dies muß gleich der Differenz sein zwischen der Menge, die durch A zugewandert ist, vermindert um jene, die durch B abwanderte, also:

$$qd x \frac{\partial c}{\partial t} dt = kq \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx dt \quad \text{oder} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Was wir für die Richtung parallel zur X-Achse ableiteten, gilt aber gleicherweise für jede Richtung im Raum und daher allgemein:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Der Permanationskoeffizient  $k$  hängt naturgemäß außer von der chemischen Zusammensetzung auch von der Temperatur  $\vartheta$  und dem Feuchtigkeitsgehalt  $\varphi$  des umgebenden Raumes ab; er ist in Wirklichkeit jedoch nicht, wie stillschweigend angenommen wurde, eine Konstante, sondern selbst wieder abhängig von  $c$  und daher auch von  $x, y, z$ , ähnlich, wie dies auch beim Diffusionskoeffizienten der Gase der Fall ist.

Die Integration dieser Differentialgleichung ist auf einige wenige Fälle beschränkt, die sich in geschlossener Form auswerten lassen.

### 1. Die Kugel.

Hier nimmt die Differentialgleichung, da die Konzentration nur von der Entfernung  $r$  des betrachteten Punktes vom Mittelpunkte der Kugel abhängt, durch eine einfache Umformung die Gestalt an:

$$(I) \quad \frac{\partial (cr)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 (cr)}{\partial r^2}$$

Soll nun zur Zeit  $t=0$  die Konzentration überall  $c=c_0$ , zur Zeit  $t=\infty$  aber  $c=0$ , soll ferner, wenn  $R$  der Radius der Kugel ist, für  $r=R$  für jede Zeit  $t$   $c=0$  sein, d. h.

also die Kugel sich in einem völlig trockenen Raum befinden und auch die abgegebene Flüssigkeitsmenge irgendwie entfernt werden, so lautet das Integral von (I):

$$(II) \quad c = \frac{2c_0 R}{\pi} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{R^2}} \sin \frac{\pi r}{R} - \frac{1}{2} e^{-\frac{4\pi^2 k t}{R^2}} \sin \frac{2\pi r}{R} + \dots \right. \\ \left. + (-1)^{n-1} e^{-\frac{n^2 \pi^2 k t}{R^2}} \sin \frac{n\pi r}{R} + \dots \right]$$

Mit Hilfe dieser Formel läßt sich die Konzentration  $c$  für eine beliebige Zeit in einem beliebigen Punkte berechnen, wenn die für die gegebenen äußeren Bedingungen ( $\vartheta, \varphi$ ) gültige Materialkonstante  $k_{\vartheta, \varphi}$  bekannt ist.

Die Flächen gleichen Feuchtigkeitsgehaltes, die wir Isohygren nennen wollen, sind konzentrische Kugeln; sie liegen im Kugellinnern weit auseinander und drängen sich an der Oberfläche zusammen.

Außer der Verteilung der Flüssigkeit im Innern des Körpers interessiert uns die augenblickliche Durchschnittskonzentration  $C$  als Maß für die zurzeit noch vorhandene Flüssigkeitsmenge; wir finden sie aus (II), wenn wir von  $r=0$  bis  $r=R$  integrieren und durch  $R$  dividieren. Dies ergibt:

$$(III) \quad C = \frac{6c_0}{\pi^2} \left[ e^{-\frac{k\pi^2 t}{R^2}} + \frac{1}{4} e^{-\frac{4k\pi^2 t}{R^2}} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 k t}{R^2}} + \dots \right]$$

Man sieht, daß die Strahlungsformel eine Annäherung unter Weglassung der höheren Glieder darstellt, eine Annäherung, die aber eben nicht ausreicht, weil  $k$  zum Unterschiede von den bei der Strahlung auftretenden Werten hier im allgemeinen so kleine Werte besitzt, daß die Glieder höherer Ordnung gegen das erste nicht mehr verschwinden.

### 2. Die unendliche Platte.

Eine unendliche Platte von der Dicke  $a$  mit der ursprünglichen Konzentration  $c_0$  befindet sich wieder frei im trockenen Raum. Dann hängt  $c$  nur von dem Abstande  $x$  des betrachteten Punktes von einer der Begrenzungsfächen ab, welche wir in die YZ-Ebene legen können. Dann lautet die Differentialgleichung:

$$(I') \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

und da für  $t=0$   $c=c_0$ , für  $t=\infty$   $c=0$ , für jedes  $t$  sowohl für  $x=0$  als auch  $x=a$   $c=0$  sein soll, ergibt die Integration:

$$(II') \quad c = \frac{4c_0}{\pi} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{a^2}} \sin \frac{\pi x}{a} + \frac{1}{3} e^{-\frac{9\pi^2 k t}{a^2}} \sin \frac{3\pi x}{a} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k t}{a^2}} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} + \dots \right]$$

und die Durchschnittskonzentration:

$$(III') \quad C_a = \frac{8c_0}{\pi^2} \left[ e^{-\frac{\pi^2 k t}{a^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2 k t}{a^2}} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 k t}{a^2}} + \dots \right]$$

Sehr angenähert richtig ist dann für einen begrenzten Teil der Platte, also ein Parallelepiped von den Dimensionen  $a, b, c$  die Konzentration  $C$  gegeben als Produkt der Konzentrationen  $C_a \cdot C_b \cdot C_c$ , welche erhalten werden, indem man in (III') für  $a, b$  oder  $c$  setzt; insbesondere wird sie für den Würfel von der Seitenlänge  $a$   $C = (C_a)^3$ .

Die Isohygren sind Hyperbole dritter Ordnung, die sich eng an die Koordinatenebenen anschmiegen resp. im Querschnitt Hyperbeln, insbesondere beim Würfel gleichseitige Hyperbeln.

### 3. Der unendlich lange Zylinder.

Hier läßt sich bereits die Differentialgleichung, die nach Umformung die Gestalt annimmt:

$$(I'') \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

nicht mehr in geschlossener Form integrieren. Ein partikuläres Integral erhält man entweder als unendliche Reihe:

$$A e^{-m^2 k t} \left[ 1 - \left( \frac{m r}{2} \right)^2 + \frac{\left( \frac{m r}{2} \right)^2}{(2!)^2} + \dots + (-1)^n \frac{\left( \frac{m r}{2} \right)^{2n}}{(n!)^2} + \dots \right]$$

oder in Form eines bestimmten Integrals:

$$A e^{-m^2 k t} \int_0^{\pi} \cos(m r \cos \omega) d\omega,$$

worin  $m$  noch über alle Nullstellen der unendlichen Reihe zu variieren wäre, um eine Fourier'sche Reihe analog (II) resp. (II') zu erhalten.

Die Versuche zeigen jedoch, daß der unendliche Zylinder vom Radius  $R$  gut angenähert berechnet werden kann wie ein unendliches quadratisches Prisma mit der Quadratseite  $a = 2R$ . Ist der Zylinder begrenzt und hat er die Höhe  $h$ , so erfolgt die Berechnung der Durchschnittskonzentration durch die Formel:  $C = (C_{2n})^2 \cdot C_0$ .

Für die Formeln (III) und (III') habe ich Tabellen berechnet, die demnächst veröffentlicht werden sollen und welche für die gewöhnlichen in der Praxis vorkommenden Fälle ausreichen, um bei bekanntem  $k$  die Durchschnittskonzentration  $C$  direkt ablesen zu können.

### II. Experimenteller Teil.

Die bisher an verschiedenen Seifensorten von verschiedener Form und Größe unter den verschiedensten äußeren Bedingungen vorgenommenen etwa 1000 Wägungen haben eine außerordentlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergeben.

Die Seifenstücke wurden sofort nach dem Ausschneiden und dann täglich zur gleichen Zeit auf der analytischen Wage gewogen; sie lagen in der Zwischenzeit frei auf einem weitmaschigen Drahtnetz. Die Temperatur  $\vartheta = 27^\circ$  und Feuchtigkeit  $\varphi = 50\%$  (Bedingungen des mäßig geheizten Trockenraumes) wurden in einem gleichmäßig geheizten,  $\vartheta = 17^\circ$ ,  $\varphi = 75\%$  (Bedingungen der normalen Aufbewahrung) in einem ungeheizten, sonst unbenutzten nach Norden gelegenen Zimmer erhalten. Im gleichen Raum wurde auch Seife in einem Exsiccator aufbewahrt, der mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd beschickt war. Die Temperatur  $\vartheta = 47^\circ$ , bei  $\varphi = 0\%$  (extreme Trockenraumbedingungen) wurde durch einen gleichmäßig geheizten Exsiccator erzielt.

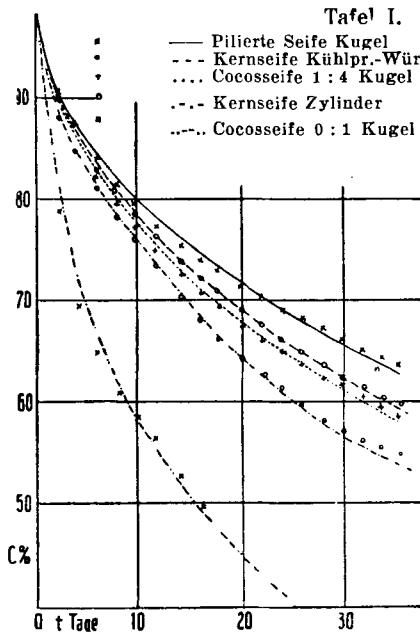
Die Untersuchung erstreckte sich zunächst auf gewöhnliche Handelsware; derzeit sind Untersuchungen im Gange, welche die Abhängigkeit des Permanationskoeffizienten von der Temperatur und der Anfangskonzentration  $c_0$  ergeben werden; später sollen der Einfluß der Luftströmung untersucht, und die Versuche auf möglichst reine Alkaliverbindungen höherer Fettsäuren sowie auf andere Flüssigkeit enthaltende Körper ausgedehnt werden.

Die Tafel I zeigt graphisch die Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werten von  $C$  bei einigen der untersuchten Seifen; hierbei ist zu berücksichtigen, daß die experimentellen Schwierigkeiten nicht zu beseitigen sind, die in der ungenauen Bestimmung des Anfangsgewichtes, der ungenauen analytischen Ermittlung des ursprünglichen Wassergehaltes, des weiteren in der Unmöglichkeit liegen, gleichmäßige geome-

trische Gebilde in der notwendig kurzen Zeit herzustellen und in der unzutreffenden Voraussetzung, daß die an sich schwer genau zu messenden linearen Dimensionen und Volumina der Seifenstücke während der Untersuchungsdauer konstant bleiben. Schließlich ist auch die völlige Konstanthaltung der Temperatur und der Feuchtigkeit und die Verhütung von Luftströmungen nicht zu erzielen. In Anbetracht aller dieser Umstände ist also die Übereinstimmung eine außerordentlich gute zu nennen. Nichtsdestoweniger zeigen die Abweichungen einen ausgesprochen systematischen Charakter, indem anfangs die Austrocknung rascher, später langsamer erfolgt als berechnet.

Tafel I.

	$\vartheta^\circ$	$\varphi\%$	$C_0\%$
Pilierte Seife Kugel	$R = 25,4$ mm	27	50
Kernseife Kühlpr.-Würfel	$a = 46,5$ "	17	75
Cocosseife 1 : 4 Kugel	$R = 27,5$ "	27	50
Kernseife Zylinder	$R = 37,9$ "	17	75
Cocosseife 0 : 1 Kugel	$R = 25,1$ "	17	75
	$R = 27,0$ "	47	0
			26,77



Besonders deutlich tritt dies bei extremen Bedingungen hervor, wie einerseits bei der relativ hohen Temperatur  $\vartheta = 47^\circ$ , andererseits bei der verhältnismäßig kleinen Anfangskonzentration  $c_0$  (pilierte Seife) = 14,86 %. Begründet ist dieser systematische Charakter der Differenzen jedenfalls vorwiegend durch den eingangs erwähnten Umstand, daß  $k$  eben keine Konstante ist, sondern (abgesehen von  $c_0$ !) von  $c$  abhängt; ist diese Abhängigkeit eine direkt proportionale — und wir haben Gründe, dies anzunehmen — so ist die Abweichung zwischen berechneten und gefundenen Werten im obigen Sinne von vornherein zu erwarten.

Über die Abhängigkeit von  $k$  vom Charakter der Seife (vgl. Tafel II), ob Kernseife, normal erstarrt oder rasch gekühlt, oder Leimseife mit Glyceringehalt (Cocosseife), kann nach den bisherigen Daten noch kein abschließendes Urteil gefällt werden.

Es scheint jedoch die Permanation in engem Zusammenhang mit der von Leimdörfer<sup>1)</sup> als „Quellung“ bezeichneten Größe zu stehen und wird vielleicht ein exaktes Maß für diese und somit für die Sparsamkeit einer Seife ergeben können. Die Abhängigkeit von der Art des zur Verseifung verwendeten Alkalis, ob K- oder Na-Seife, ist deutlich ausgesprochen in dem Sinne, daß mit steigendem Na-Gehalt die Permanation größer und somit die Austrocknung stärker wird. Dies ist im übrigen eine längst bekannte Tatsache<sup>2)</sup>. Selbstverständ-

<sup>1)</sup> Seifensiederzg. 33, 565 [1922].

<sup>2)</sup> Vgl. C. Stiepel, Fette, Öle, Wachse usw. (Leipzig, J. A. Barth), S. 100. Dr. M. Fischer, Seifen und Eiweißstoffe; ferner Kolloidch. Beihete 15 u. 16 (1922); hierin auch Hinweise auf den Einfluß der Fettsäuren auf die Austrocknung.

Tafel II.

po == Anfangsgewicht		c <sub>0</sub> %	k <sub>θ,φ</sub>	maximal %/c		Abweichung	
				+	-	%/c	Mittel
Pilierte Seife	Kugel	14,86	k 27,50 = 0,265	1,9	1,1	- 0,06	- 0,009
Kernseife	"	28,86	k 17,0 = 0,371	0,9	0,6	+ 0,12	+ 0,035
"	Zylinder	28,86	k 17,75 = 0,362	0,8	0,5	+ 0,09	+ 0,028
"	gekühlt	28,86	k 17,75 = 0,273	1,2	0,8	+ 0,08	+ 0,020
Cocosseife	NaOH : KOH = 1 : 4	Kugel	k 27,50 = 0,392	0,9	0,8	+ 0,01	+ 0,002
"	"	= 1 : 4 "	k 17,0 = 0,570	1,2	0,3	+ 0,29	+ 0,072
"	"	= 1 : 4 "	k 17,75 = 0,525	1,4	1,3	- 0,01	- 0,002
"	"	= 0 : 1 "	k 17,75 = 0,498	0,7	0,5	+ 0,11	+ 0,028
"	"	= 0 : 1 "	k 17,0 = 0,913	1,2	1,3	+ 0,11	+ 0,028
"	"	= 0 : 1 "	k 17,75 = 0,865	1,2	1,1	- 0,18	- 0,049
"	"	= 0 : 1 "	k 47,0 = 1,477	1,0	2,3	- 0,56	- 0,15

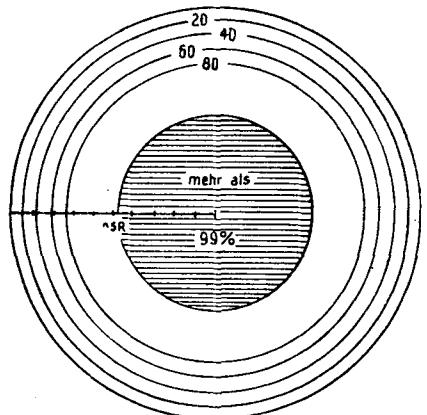
k<sub>θ,φ</sub> hat die obigen Werte, wenn t in Tagen, die Dimensionen in Millimeter angegeben werden.

lich waren die untersuchten Seifen aufs sorgfältigste hergestellt und nicht gefüllt, da geringe Mengen von unverseiften Anteilen, Alkaliüberschüß oder Leimteile im Kern in empfindlicher Weise die Permanation beeinflussen. Der Fettansatz für die Cocosseifen bestand aus bestem Ceyloncocosöl, der für die Kernseifen (aus denen auch die pilierten hergestellt wurden) aus zwei Teilen Talg I, ein Teil Schweineschmalz und ein Teil Ceyloncocosöl.

### III. Praktische Folgerungen.

Von Wert ist die Darstellung der Isohygren; Tafel III zeigt solche für eine Kugel, Tafel IV für einen Würfel unter den dort notierten Bedingungen.

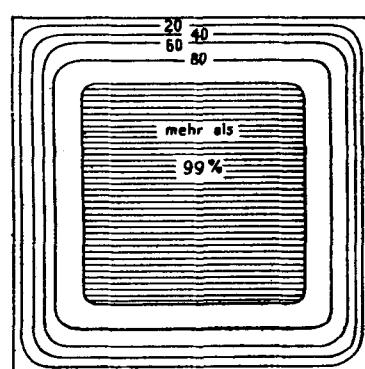
Tafel III.  
Cocosseife KOH : NaOH = 1 : 4



t = 36 Tage  
φ = 27°

φ = 50 %  
R = 27,5 mm

Tafel IV.  
Kernseife aus Kühl presse 62 % ig

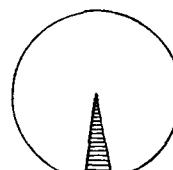


t = 28 Tage  
φ = 17°

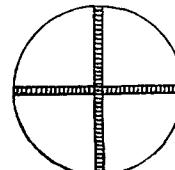
φ = 75 %  
a = 50 mm

Man sieht, wie weit der Konzentrationsabfall vom linearen, der sich im stationären Zustande einstellen würde, entfernt ist. Vor allem aber zeigt sich hier deutlich, daß man im größten Teile des Seifeninnern einen mit dem Erzeugungszustande fast völlig identischen vor sich hat. Daraus folgt, daß die bisherigen Vorschriften für die Probeentnahme zur Seifenanalyse, wie sie in den „Einheitsmethoden“<sup>3)</sup> niedergelegt sind, nicht richtige Werte für den Fettsäuregehalt ergeben können.

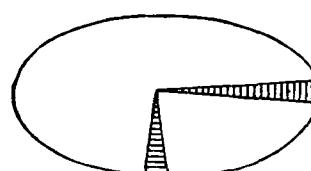
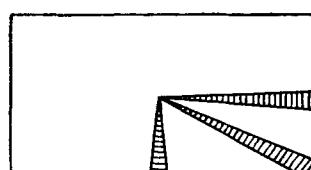
Annähernd richtig, wenn auch nicht exakt, ist die Vorschrift für Stückenseife, zumal diese meist hochprozentige (pilierte) Seifen und bei ihnen die Konzentrationsdifferenzen absolut geringer sind. Anders liegen die Dinge, wenn es sich um Kernseifen, sei es in Stücken, Riegeln oder Blöcken handelt. Für Stücke, die Rotationskörper sind, erhält man ein richtiges Probestück, wenn man einen erzeugenden Sektor entnimmt, z. B. bei der Kugel oder dem Zylinder in der Aufsicht gezeichnet:



statt wie bisher:



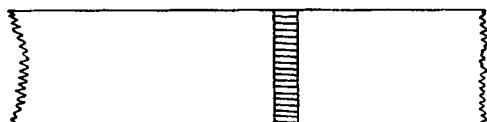
da im letzteren Falle infolge des überwiegenden Anteils an Körperinnerem der Fettsäuregehalt zu niedrig gefunden würde. Für andere geometrische Konfigurationen genügt mit guter Annäherung an das exakte Resultat die Entnahme von dünnen Keilen, womöglich an den Stellen extremer Dimensionen, z. B.:



Ganz unrichtige Werte liefert aber die bisherige Vorschrift für Riegel. Hier lautet sie bekanntlich (S. 46): „Bei Block- oder Riegelseifen ist die zur Analyse bestimmte Probe aus der inneren Mitte des Seifenstückes zu entnehmen.“ Wie ein Blick auf Tafel III oder IV lehrt, erhält man nach dieser Vorschrift zwar den ursprünglichen Fettsäuregehalt, aber nicht den derzeitigen.

<sup>3)</sup> Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen usw., Berlin 1918, J. Springer.

Bei einem Riegel, dessen eine Dimension groß ist gegenüber den beiden anderen, genügt die Entnahme eines Querschnittes senkrecht zur längsten Riegelachse:



Tafel V zeigt, welche Fehler nach der bisherigen Vorschrift entstehen, wenn es sich um Seifen handelt, die einige Zeit gelagert haben.

Tafel V.  
Kernseife  $\vartheta = 17^\circ$ ,  $\varphi = 75\%$

	t =	0	7	28 Tage
Würfel a = 50 mm	Gewicht etwa	125	118	112 g
	Fettsäuregehalt	62,00	65,55	69,03%
Riegel 50 < 50 < 200 mm	Gewicht etwa	500	481	464 g
	Fettsäuregehalt	62,00	64,40	66,82%
Block 200 < 200 < 400 mm	Gewicht etwa	16000	15810	15610 g
	Fettsäuregehalt	62,00	62,74	63,55%

Demnach wäre die Forderung zu erheben, daß die Probeentnahme für Analysen von Kernseifen durch einen erzeugenden Sektor (Keile), bei Riegeln durch einen Querschnitt senkrecht zur längsten Achse zu erfolgen habe.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch darauf hinweisen, daß in der heute gültigen Begriffsbestimmung<sup>1)</sup>: „Unter ‚Kernseifen‘ usw. . . . versteht man . . . Seifen, welche mindestens 60 % Fettsäurehydrat enthalten usw. . . .“ ein wesentlicher Passus fehlt, nämlich die Forderung der Angabe des „Sollgewichtes“; ohne diese Angabe hat es keinen Sinn, von einem Fettsäuregehalt zu reden.

[A. 135.]

## Zur Frage des Lötens von Aluminium.

Von Dr. L. ROSTOSKY, Berlin.

(Eingeg. 1./9. 1924.)

Der in dieser Zeitschrift erschienene Aufsatz über Löten von Aluminium<sup>1)</sup> veranlaßt mich, zu derselben Frage Stellung zu nehmen.

Wir kennen drei Wege, Aluminium mit Aluminium zu verbinden: die autogene Schweißung, das Weichlöten und das Hartlöten. Die autogene Schweißung hat den Vorteil höchster Festigkeit und Unzersetlichkeit der Verbindungsnaht, aber den Nachteil schwieriger Arbeitsweise. Das Weichlöten hat den Vorteil leichter Arbeitsweise, aber den Nachteil der Zersetzung der Lötnaht. Das Hartlöten bildet den Mittelweg. Es beseitigt den Nachteil der Weichlötung und erleichtert die schwierige Arbeitsweise der autogenen Schweißung, was besonders bei dünnen Blechen und Drähten zur Geltung kommt.

Wie bereits in dem Spenglerischen Artikel erwähnt, ist das Löten von Aluminium hauptsächlich aus zwei Gründen schwieriger als bei anderen Metallen. Erstens überzieht sich das Aluminium in Berührung mit Luft augenblicklich mit einer Oxydhaut, die das Löten erschwert. Diese Oxydschicht muß entfernt und ihre Neubildung verhindert werden, was entweder auf chemischem oder mechanischem Wege geschieht. Zweitens sind alle Lote, die eine vom Aluminium sehr

verschiedene elektrolytische Lösungstension haben, an der Lötstelle allmählicher Zersetzung unterworfen.

Die beiden Schwierigkeiten treten bei den niedrigschnelzenden Weich- oder Schmierloten besonders hervor, denn diese bestehen aus Legierungen, die kein oder nur wenig Aluminium enthalten. Deshalb bestehen zwischen solchen Loten und dem Aluminium zu große Potentialdifferenzen. Ferner kann bei Weichloten der bequeme Weg der chemischen Oxydentfernung durch Flußmittel nicht ohne weiteres beschritten werden, da alle guten Flußmittel erst bei höherer Temperatur oxydösung wirken. Es ist zwar möglich, auch bei Weichloten Flußmittel anzuwenden, aber man muß dabei höher erhitzen und somit auf den Vorteil der infolge niedrigen Schmelzpunktes leichten Verarbeitung verzichten. Deshalb zieht man bei Weichloten die mechanische Zerstörung der Oxydhaut durch Zerreiben vor. Es trifft nicht zu, daß dabei von „einem Löten nicht die Rede“ sein kann und diese Arbeitsweise mit „einem Verkitten“ zu vergleichen sei, denn man zerstört die Oxydhaut im fließenden Lot, also unter der vor Luftzutritt schützenden Decke des geschmolzenen Lotes bei sorgfältigem Arbeiten sogar sehr gründlich, wobei die Teilchen des Aluminiumoxyds in den spezifisch schweren Weichloten an die Oberfläche kommen, und keine neue Oxydhaut entsteht. Auch die chemische Zerstörung mit Flußmitteln hat ihre Nachteile, denn wenn man hierbei nicht sorgfältig arbeitet, besteht die Gefahr, daß Rückstände in der Lotmasse bleiben, und dadurch die Festigkeit verringert wird. Ich bin der Meinung, daß die mechanisch zerriebenen Teilchen der Aluminiumoxydhaut leichter aus dem Lot zu entfernen sind als Flußmittelrückstände. Hierauf ist es vermutlich zurückzuführen, daß man in Amerika nach Angabe von Rosenhain und Archbutt<sup>2)</sup> das Löten ohne Flußmittel vorzieht. Bei gewissenhafter Arbeit erzielt man also auch mit gutem Weichlot und mechanischer Zerstörung der Oxydhaut feste Lötungen, die keineswegs mit Verkitten zu vergleichen sind. Auch die mikroskopischen Untersuchungen des Kleingefüges an Schliffbildern beweisen dies.

Wenn ich dennoch dem Hartlöten mit aluminiumreichen, also höher fließenden Legierungen den Vorzug gebe, so geschieht das, weil der Nachteil zersetlicher, also an Festigkeit einbüßender Lötähnlichkeit größer ist als die Schwierigkeit der Arbeitsweise bei höherer Temperatur. Um einwandfreie, dauernd haltbare Lötungen zu erzielen, muß man unbedingt auf den Vorteil der niedrigen Arbeitstemperatur verzichten.

Die Wichtigkeit des Flußmittels wird in dem Artikel von Dr. Spengler als überraschendes Ergebnis des Preisausschreibens bezeichnet. Für die Fachleute der Aluminiumindustrie ist dies Ergebnis aber keineswegs überraschend. Solche Flußmittel aus Alkali und Zinkchlorid sind bereits seit dem vorigen Jahrhundert bekannt, und im Jahre 1898 wurde hierfür das erste Patent erteilt. In Gebieten der Aluminiumgeschirrindustrie wie in Westfalen, wo man seit Jahr und Tag unzählige Gefäße lötet, weiß man längst, daß z. B. zum Einlöten von Ausgüssen in Wasserkessel ein gutes Flußmittel die Hauptsache ist. 1906 wurde in Deutschland ein Verfahren patentiert, das in der Übertragung eines zum Löten bekannten Flußmittels aus Alkalihalogeniden auf die autogene Schweißung von Aluminium besteht. Von den früher besonders in anderen Ländern viel angewandten Flußmitteln mit Chlorzinkzusatz ist man mehr und mehr abgekommen. Man hat

<sup>1)</sup> Sitzungsbeschuß des Verbandes der Seifenfabrikanten, Frankfurt a. M., vom 8. 5. 1922.

<sup>2)</sup> Dr. O. Spengler, Z. ang. Ch. 1924, 532—34.

<sup>2)</sup> The use of fluxes in the melting of Aluminium and its alloys. Met. Ind. 24, 419 [1924].