

## Über einige Quellungskonstanten von Seifen.

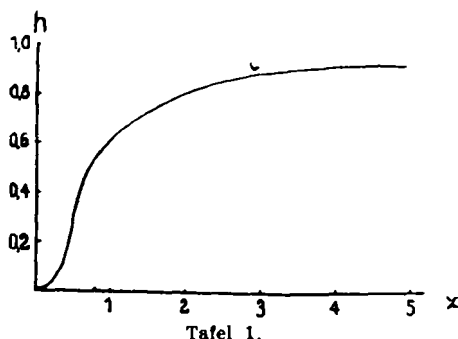
Von Dr. E. L. LEDERER, Hamburg.

Vortrag in der Fachgruppe für Fettchemie auf der Hauptversammlung in Kiel.

(Eingeg. 29. Mai 1926.)

### a) Quellungsgrad und Dampfspannung.

Unter den Kolloidkonstanten gehören diejenigen, welche die Quellung betreffen, zu den interessantesten und wichtigsten, und es sind auch die Erscheinungen und Gesetze der Quellung vielfach, z. B. von Reinke<sup>1)</sup>, Rodewald<sup>2)</sup>, Freundlich<sup>3)</sup>, Posnjak<sup>4)</sup> u. a. studiert worden. Besonders aber hat sich Katz<sup>5)</sup> mit den quantitativen Beziehungen derselben eingehend befaßt, auf thermodynamischer Grundlage eine Reihe von wichtigen Beziehungen abgeleitet und diese experimentell geprüft. So hat er bei Natriumstearat, ebenso wie bei einer ganzen Reihe anderer quellbarer Substanzen, zwischen der relativen Dampfspannung  $h$  und dem Quellungsgrad  $x$ , letzterer ausgedrückt in Molen Wasser, welche auf ein Mol Natriumstearat entfallen, einen Zusammenhang gefunden, der sich, wie die Tafel 1 zeigt, graphisch als S-förmige Kurve erweist.



Tafel 1.

### b) Quellungsdruck und Quellungswärme.

Der Quellungsdruck einer gequollenen Substanz, d. i. jener Druck, der angewendet werden muß, um aus dem gequollenen Körper die Quellflüssigkeit eben herauszupressen, ist, hauptsächlich beim flüssigkeitsärmeren Stadium, sehr beträchtlich, ebenso die Quellungswärme  $Q$ , welche bei der Quellung von 1 g trockener Substanz bis zu einem bestimmten Quellungsgrad  $x$  entwickelt wird. Beide Größen sind natürlich Funktionen des Quellungsgrades  $x$  und daher auch von  $h$ . Katz erhält unter Anwendung der thermodynamischen Überlegungen, wie sie bei der Ableitung der Gesetze für die idealen konzentrierten Lösungen verwendet werden, die Beziehungen:

$$\frac{M_0}{M} \frac{dQ}{dx} = P_q = - \frac{R \cdot T}{M} \log \text{ nat } h, \quad (I)$$

worin  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $M$  das Molekulargewicht der Quellflüssigkeit,  $M_0$  dasjenige des quellenden Körpers bedeutet. Aus seinen Beobachtungen und denen anderer leitet er ferner empirisch die Beziehungen zum Quellungsgrad ab:

$$\frac{M_0}{M} Q = \frac{A \cdot x}{B + x}, \text{ daher} \quad (II)$$

$$P_q = \frac{A \cdot B}{(B + x)^2}, \text{ und} \quad (III)$$

$$h = e^{-\frac{ABM}{RT(B+x)^2}}. \quad (IV)$$

(IV) stellt den funktionalen Zusammenhang zwischen  $h$  und  $x$  dar, dessen graphisches Bild auf Tafel 1 zu sehen ist.

<sup>1)</sup> Hansteins Botan. Abhdign. IV, 1—137.

<sup>2)</sup> Z. phys. Ch. 24, 206 [1897].

<sup>3)</sup> Kolloidchem. Beih. 3, 117 [1912].

<sup>4)</sup> Kolloidchem. Beih. 3, 442 [1912].

<sup>5)</sup> Kolloidchem. Beih. 9, 1 [1917].

Da Katz seine Formeln nur an begrenzt quellbaren Körpern (Nuclein, Kasein usw.) und solchen, die sich wie begrenzt quellbare verhalten (Gelatine), verifizierte, versuchte ich sie auf gequollene Seifen anzuwenden unter Verwendung der von ihm experimentell gefundenen Beziehung zwischen  $h$  und  $x$  bei Natriumstearat. Hier erhalten A und B die Zahlenwerte:  $A = 2305$  und  $B = 0,978$ .

Die folgende Tabelle 1 zeigt in Spalte 1 den Dampfdruck  $h$ , in Spalte 2 den dazugehörigen Quellungsgrad  $x$ , in Spalte 3 die daraus berechnete Wasserkonzentration  $c$  in Gramm pro 1000 g gequollener Seife, in Spalte 4 den nach (I) berechneten Quellungsdruck in Atmosphären, in Spalte 5 den aus (III) berechneten und in Spalte 6 die aus (II) berechnete Quellungswärme in Cal.

Tabelle 2.

1 $h$	2 $x$	3 $c$	4 $P_q$ (I)	5 $P_q$ (III)	6 $Q$ (II)
0,278	0,507	29,1	1631	1023	1,12
0,517	0,663	37,5	837	837	1,33
0,788	1,802	95,9	304	292	2,13
0,853	2,329	120,5	202	206	2,31
0,914	3,468	169,5	114	114	2,56
0,962	6,494	276,5	49	40	2,85

Die experimentelle Bestimmung der Quellungswärme bei Seifen, etwa nach den Methoden, wie sie von Reinke bei Laminaria in Wasser oder von Freundlich und Posnjak bei Kautschuk in Benzol als Quellflüssigkeit bestimmt wurden, würde auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen, vor allem, weil bei den uns interessierenden Quellungsgraden die Seifen viel zu weich sind und bei den enormen Drucken zusammen mit der Quellflüssigkeit durch die Scheidewände gepreßt würden. Bei der von mir unternommenen Bestimmung der Quellungswärme dagegen ergaben sich recht gut die erwarteten Wärmemengen. Die Versuche wurden im Wassercalorimeter derart ausgeführt, daß gepulverte Seifen von bekanntem Quellungsgrad in Wasser völlig quellen gelassen, der geringe Temperaturanstieg beobachtet und so die Differenzen zwischen der Quellungswärme des ursprünglichen und des vollständig gequollenen Zustandes erhalten wurden. Die erhaltenen Temperaturen wurden nach der Regnault-Pfaunderschen Korrekturformel korrigiert. Die gefundenen Wärmemengen sind mit erheblichen Ungenauigkeiten behaftet und halten sich hinsichtlich ihrer Größe beinahe in der Versuchsfehlergrenze. Qualitativ aber zeigen sie wenigstens gut das erwartete Bild und seien daher angeführt:

$c$ (in g pro 1000 g Seife)	40,0	62,3	84,8	121,3	396,6
$Q_\infty - Q_c$ (in Cal. gef.)	2,4	1,8	1,6	1,3	1,3
$Q_\infty - Q_c$ (berechnet)	1,96	1,55	1,17	0,98	0,27

Daß Katz und andere Forscher für Gelatine und andere quellbare Substanzen weitaus höhere Werte der Quellungswärmen erhielten, mag wohl darin begründet sein, daß es sich bei ihnen um begrenzt quellbare Substanzen handelt. Dagegen erscheint durch die Kleinheit dieser Werte für Seifen eine andere von mir<sup>6)</sup> beobachtete Erscheinung nicht aufgeklärt, nämlich die starke Selbsterhitzung, welche auftritt, wenn Seifen von verschiedenen Trockenheitsgrade miteinander gemischt in größeren Mengen gelagert werden, so daß die unteren Partien unter dem ziemlich großen Drucke der darüber lastenden stehen. Die Temperatursteigerung ging hier bis

<sup>6)</sup> Die Apparatur und den Raum zur Ausführung der Versuche stellte mir in liebenswürdiger Weise Herr Prof. Dr. P. P. Koch im Physikalischen Staatsinstitute der Universität Hamburg zur Verfügung, dem ich hierfür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

<sup>7)</sup> Lederer, Über Selbsterhitzung von Seifen, Seifensiederztg. 28 [1924].

zur Verkohlung. Es wären also die Versuche derart zu wiederholen, daß die Quellung bzw. Wasserzufuhr unter einem Druck, der womöglich dem betreffenden Quellungsdruck gleich ist, erfolgt. Es müßten sich da meines Erachtens Wärmetönungen von weit höherer Größenordnung ergeben.

### c) Permanation.

Eine weitere Größe, die mit der Quellung im Zusammenhang steht, habe ich auf der vorletzten Hauptversammlung in Rostock <sup>7)</sup> angegeben und sie den Permanationskoeffizienten  $k$  genannt; sie ist jene Flüssigkeitsmenge, die bei der Quellung bzw. Entquellung in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 bei der Konzentrationsdifferenz 1 pro Längeneinheit hindurchwandert. Da damals die Erscheinung der Vertrocknung von Seifen rein phänomenologisch behandelt wurde, also insbesondere ohne Rücksicht darauf, welcher Art der Druck ist, unter dem die Wanderung der Flüssigkeit stattfindet, daher auch nichts über den Zusammenhang zwischen Permanation, Temperatur und Anfangskonzentration ausgesagt werden konnte, sollen diese Beziehungen hier abgeleitet werden.

Die Permanation  $k$  ist nach den von mir gemachten Annahmen unter gewissen Einschränkungen proportional dem Gesamtdruck  $P$ , unter dem die Quellflüssigkeit in einem gequollenen Körper steht. In Analogie zu Überlegungen, die W. O. Ostwald <sup>8)</sup> bezüglich der quellenden Substanz angestellt hat, können wir diesen Druck zusammensetzen aus zwei Bestandteilen, einem osmotischen Druck  $P_0$  und einem mit der Quellung in Zusammenhang stehenden Zusatzdruck  $P_z$ :

$$P = P_0 + P_z, \quad (V)$$

von denen

$$P_0 = \frac{R \cdot T}{M} \cdot c \quad (VI)$$

und nach Freundlich

$$P_z = K \cdot c^n \quad (VII)$$

zu setzen ist. Wird, wie in unseren übrigen Formeln, die Konzentration  $c$  in Gramm pro 1000 g gequollener Substanz angegeben, so sind für die untersuchte Seife die Zahlenwerte:

$$P_0 = 1,321 \cdot c \text{ und } (VII') P_z = 0,0028 \cdot c^2. \quad (VI')$$

Es ist von vornherein zu erwarten, daß wenigstens bei den kleineren Konzentrationen der osmotische Anteil überwiegt, wegen der verhältnismäßig leichten Beweglichkeit der kleinen Wassermoleküle zwischen den großen Seifenmolekülen bzw. Molekül aggregaten.

Eine noch bessere Übereinstimmung mit der Versuchsergebnisse erhält man, wenn der Gesamtdruck  $P$  dem Quellungsgrad  $x$  proportional gesetzt wird:

$$P = \frac{R \cdot T}{M_0} \cdot x. \quad (VIII)$$

So wird beispielsweise bei der bei 17° untersuchten Seife zahlenmäßig

$$P = 79,8 x \quad (VIII')$$

zu setzen sein.

Die Tabelle 2 zeigt nun die Übereinstimmung der Theorie mit den Versuchsergebnissen; es finden sich in Spalte 1:  $c$  in Gramm pro 1000 g gequollener Seife, in Spalte 2: der Quellungsgrad  $x$ ; in Spalte 3:  $P_0$  berechnet nach (VI); in Spalte 4:  $P_z$  berechnet nach (VII); in Spalte 5:  $P$  berechnet nach (V); in Spalte 6:  $P$  berechnet nach (VIII) und schließlich in Spalte 7 die gefundene Permanation  $k$ , welche dem Gesamtdruck proportional sein soll.

<sup>7)</sup> Lederer: Über Austrocknung von Seifen, Z. ang. Ch. 37, 39 [1924]; Seifensiederztg. 34 [1924].

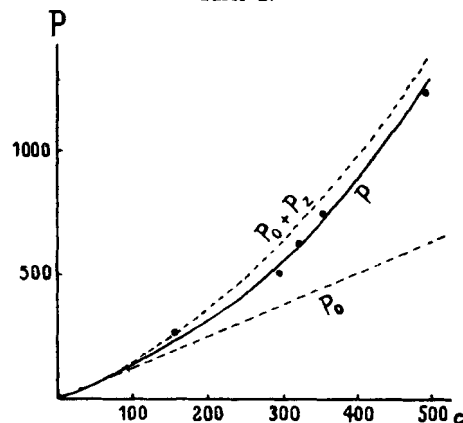
<sup>8)</sup> W. O. Ostwald, Koll. Ztschr. 24 [1919].

Noch anschaulicher werden die Verhältnisse durch die graphische Darstellung der Tabelle 2 gezeigt, in welcher die Punkte die gefundenen Werte von  $k$  bezeichnen.

Tabelle 2.

1 $c$	2 $x$	3 $P_0$	4 $P_z$	5 $P(V)$	6 $P(VIII)$	7 $k$
149	2,976	197	62	259	237	0,265
288,6	6,484	381	232	613	519	0,505
316,8	7,884	418	281	699	629	0,630
354	9,155	467	351	818	730	0,748
484	15,7	638	656	1294	1253	1,244

Tafel 2.

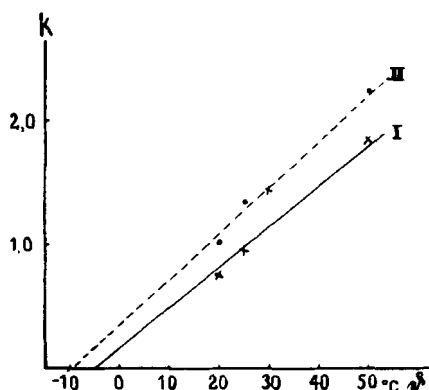


Nach den angegebenen Formeln sollte die Permanation mit der absoluten Temperatur, welche bei der Vertrocknung der Seife herrscht, proportional gehen. Die Versuche zeigten aber, daß dies nicht der Fall ist; die Permanation wächst stärker, als es der absoluten Temperatur entspräche. Nach den bisherigen Messungsergebnissen ist sie annähernd mit der Celsius-Temperatur  $\vartheta$  proportional und sollte, wenn Extrapolation erlaubt ist, einige Grade unter dem Wassergefrierpunkt verschwinden. Dies ist erklärlich durch die Annahme, daß das Wasser bei diesen Temperaturen zwischen den Seifenmizellen gefriert. Aus der Dampfdruckverminderung des Wassers in Capillarröhren von derartiger Enge bzw. aus der Größe der Drucke, unter denen das Wasser nach den obigen Berechnungen steht, lassen sich Schmelzpunktniedrigungen errechnen, die sich in recht guter Übereinstimmung mit jenen befinden, die sich aus der in Tafel 3 graphisch dargestellten Temperaturabhängigkeit von  $k$  für zwei Seifensorten ergaben. Die Gerade I bezieht sich auf eine Seife mit einer Anfangskonzentration  $c_0 = 352\%$  (theoretische Schmelzpunktniedrigung:  $0,8^\circ$ ; die gefundenen Werte mit einem  $x$  bezeichnet), die Gerade II auf eine Seife mit  $c_0 = 484\%$  (theoretische Schmelzpunktniedrigung:  $3^\circ$ ; gefundene Werte mit bezeichnet).

Von besonderem Interesse ist die starke Abhängigkeit der Permanation von der physikalischen, insbesondere thermischen Vorbehandlung der Seife. Gemessen wurden unter anderm Permanationen von reiner Kernseife normaler Zusammensetzung von der Anfangskonzentration  $c_0 = 311\%$ , bei  $\vartheta = 17^\circ$ , von welchen I normal während zweier Tage langsam in einer größeren Form erstarrt war, II in einer Schichtdicke von 2 cm langsam bei etwa  $25^\circ$  in etwa einem halben Tage erstarrte, während III in einer Kühlplattenanlage mit Wasserkühlung von etwa  $8^\circ$  bei 5 cm Schichtdicke in einer Stunde und IV in einer Schichtdicke von 2 cm mit Eiskühlung bei  $0^\circ$  in etwa einer Viertelstunde erstarrt war. Die Messungen ergaben:

Seife I	II	III	IV
$k = 0,576$	0,486	0,371	0,244

Tafel 5.



Hält man dagegen etwa die Permanation einer von der Kernseife chemisch und durch ihre Herstellungsart so sehr verschiedenen Seife, wie es z. B. eine kaltgerührte Kokosseife ist, bei welcher bei einer Anfangskonzentration  $c_0 = 309\%$ ,  $k = 0,753$  war, so erkennt man, daß der Einfluß der chemischen Verschiedenheit nicht einmal so groß ist, als der der verschiedenen thermischen Vorgeschichte. Dieser Umstand erscheint geeignet, ein Licht auf die umstrittene Frage zu werfen, ob rasche Erstarrung von Kernseifen von Nachteil sei oder nicht<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> J. Schaal, Seifensiederztg. 14 [1926]; Lederer, Seifensiederztg. 52 [1925].

Die Tatsache, daß die Permanation bei rasch gekühlten Seifen kleiner ist als bei normal erstarrten, daß erstere also ceteris paribus langsamer austrocknen als letztere, führt zu einer Annahme über verschiedene Lagerung der Seifenmolekülaggregate (Mizellen). Diese müssen offenbar beim langsamen Erstarren Zeit haben sich zusammenzuziehen und größere intermizellare Zwischenräume zu lassen, in denen die Wassermoleküle freier beweglich und einem geringeren Druck ausgesetzt sind, während bei der rasch erstarrten Seife die Mizellen größer bleiben, also enger beieinander liegen und daher der Wanderung des Wassers größeren Widerstand entgegensetzen müßten. Analoga hierzu finden wir beim Kasein, dessen Viscosität davon stark abhängig ist, ob es in der Kälte oder in der Wärme hergestellt wurde, ferner beim Ton, der sich gröber dispers zusammenballt, wenn man ihn langsam, als wenn man ihn rasch gefrieren läßt<sup>10)</sup>.

[A. 134.]

### Berichtigung.

In dem Artikel: **Bemerkungen zu den Ausführungen von L. Moser und R. Strebing**, Z. ang. Ch. 39, S. 904, 2. Spalte ist zu berichtigen: Zeile 16 von oben: lies statt 5.—7. Aufl. richtig 4.—7. Aufl. Zeile 39 von oben: Die in Anführungsstrichen befindliche Stelle muß heißen: „heute nur mehr historisches Interesse“, statt „heute nur historisches Interesse“.

<sup>10)</sup> Vgl. R. E. Liesegang, Wissenschaftl. Forschungsber. Bd. IX: Kolloide in der Technik S. 24 u. 107.

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

#### 2. Koks, Teer und Gas.

**Jura-Ölschiefer-Werke A.-G. und Dipl.-Ing. Kurt Nagel**, Stuttgart. **Verfahren und Anlage zum Abschwelen von Ölschiefer u. dgl.** mittels eines im Kreislauf über eine Verdichtungsanlage für die Schwelzeugnisse befindlichen Stromes heißer, aus dem Verfahren selbst stammender Gase, 1. dad. gek., daß die aus dem Schwelraum abziehenden Gase und Dämpfe, bevor sie in die Verdichtungsanlage eintreten, durch eine Wärmeaustauschvorrichtung hindurchgeführt werden, in der sie einen Teil ihrer Wärme an das in den Schwelraum zurückkehrende, von Teer und Öl befreite Gas abgeben, dessen an sich bekannte Erhitzung auf die Schweltemperatur in einem Überhitzer bewirkt wird, der durch die bei dem Ausbrennen der Schieferückstände anfallenden heißen Gase beheizt wird. — 2. Anlage zur Ausführung des Verfahrens, gek. durch zwei Retorten, die abwechselnd mit dem Heizraum des Überhitzers zwecks Vorwärmung des Gutes durch die aus diesem abziehenden Verbrennungsgase und mit der Kreislaufleitung des Schwelmittels verbunden werden. — Da die aus der Schwelretorte abziehenden heißen Gase im Wärmeaustauscher die aus der Verdichtungsanlage zurückkommenden kalten Gase vorwärmen, wird ein großer Teil der Wärme wiedergewonnen. Die Anordnung der vorliegenden Erfindung gestattet die Durchführung der Schwelung mit größtem wirtschaftlichen Nutzeffekt, da keine größeren Wärmemengen verlorengehen, und fremder Brennstoff nicht oder nur in geringem Maße aufgewendet werden muß. Zeichn. (D. R. P. 424 183, Kl. 10 a, Gr. 30, vom 20. 11. 1921, ausg. 19. 1. 1926.) dn.

**Hans Wiedemann**, Berlin. **Schwelanlage für feinkörnige Güter** mit einem von unten beheizten Teller, der oben mit einer Gasabführungskappe luftdicht abgedeckt ist, das Gut trägt und von einem Rührwerk bestrichen wird, 1. dad. gek., daß Gutzuführung und Gutabführung in zwei einander möglichst benachbarten Sektoren des flachen Tellers vorgesehen sind und Rührwerkssarme zu tangentialer Weiterführung des Gutes von der Zuführung zur Abführung vorgesehen sind. — 2. dad. gek., daß das Rührwerk dichtstehende Flügel mit nach rückwärts gewendeten Flanschen derart aufweist, daß es über ihm in einem Einfüllungs-schacht entstehendes Gut nur durch Schlitze zwischen den Flanschen entnimmt. — 3. dad. gek., daß sich von einem

Einfüllungs-schacht ein Flansch über die Ablauföffnung derart erstreckt, daß dieser in Verbindung mit den Rührflügeln diese Öffnung vom Tellerinnenraum abschließt. — 4. dad. gek., daß in den Rührwerkflügeln Längsschlitze so vorgesehen sind, daß durch diese das sich bei der Bewegung aufstauende Gut hindurchfällt und sich ausbreitet, wobei in den Schlitzen noch Schaufeln vorgesehen sein können, die eine Umwälzung des Gutes längs der Flügel ergeben. — Bei der Erfindung ist auf verhältnismäßig kleinem Raume und mit entsprechend geringen Wärmestrahlungsverlusten eine infolge völlig gleichmäßiger Beschickung sehr leistungsfähige Destillationsfläche geschaffen, und dadurch wird die Wirtschaftlichkeit, die gerade bei dem wenig hochwertigen zu behandelnden Rohgut ausschlaggebend ist, wesentlich erhöht. Zugleich läßt sich gerade durch die gleichmäßige Beschickung eine Schwelung und Trockendestillation erreichen, bei der die abziehenden Gase völlig staubfrei sind, so daß die Gewinnung reiner Destillationserzeugnisse in sehr einfachem Verfahren möglich wird. Zeichn. (D. R. P. 426 088, Kl. 10 a, Gr. 30, vom 19. 2. 1924, ausg. 1. 3. 1926.) dn.

**Dr.-Ing. Rudolf Drawe**, Charlottenburg. **Trocknen und Schwelen von Brennstoffen** in einem durch versetzt liegende dachförmige Querstege unterteilten Schacht, dad. gek., daß das Heizmittel an einen Ende der unter den dachförmigen Stegen gebildeten Kanäle zu- und am andern Ende je desselben Kanals abgeführt und die Zugverhältnisse u. dgl. im Ofen so eingestellt werden, daß das Heizmittel das Gut praktisch nicht durchdringt, vielmehr das durch die Querstege in Schichten unterteilte Gut praktisch lediglich überstreicht und die daraus entwickelten Gase und Dämpfe daher unmittelbar und praktisch staubfrei abführt. — Dadurch, daß die Heizgase in unmittelbare Berührung mit dem zu trocknenden oder zu schwelenden Gute kommen, wird der Siedepunkt für die austretenden Wasser oder Schweldämpfe erniedrigt, weil diese Dämpfe mit ihrem Teildruck in die überhitzten Heizgase übertreten können; dadurch wird eine schonende Behandlung des Gutes erzielt und die Leistung wesentlich erhöht. Zeichn. (D. R. P. 425 316, Kl. 10 a, Gr. 36, vom 15. 11. 1921, ausg. 18. 2. 1926.) dn.

**The Gas Research Company**, Dayton, Ohio, V. St. A. **Gas-erzeugungsanlage**, bestehend aus einem Generator und einer Pumpe o. dgl., welche dauernd einen Dampfstrom durch die