

Über die Abhängigkeit des Verteilungszustandes in Wasser gelöster fettsaurer Salze (Seifen) von ihrer Konzentration.

Von Prof. Dr. GERHART JANDER und Dr. KARL FRIEDRICH WEITENDORF.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem und allgemeines chemisches Universitätslaboratorium zu Göttingen.

(Eingeg. 28. Februar 1934.)

I. Zusammenhang und Ziel der Untersuchung.

Durch eine größere Zahl von Arbeiten haben wir die Verhältnisse in den wäßrigen Lösungen der hydrolysierenden Salze mehrwertiger, sauerstoffhaltiger, schwacher, anorganischer Säuren und Basen weitgehend klären können. Wenn die Wasserstoffionenkonzentration (im folgenden: $[H^+]$) einer derartigen Lösung in Richtung auf den isoelektrischen Punkt allmählich verändert wird, dann schreitet die Hydrolyse entsprechend weiter fort, gleichzeitig aber reagieren in der überwiegenden Zahl von Fällen die zunächst einfach molekular verteilten, primären Hydrolyseprodukte mit ihresgleichen meist unter Austritt von Wasser, sie kondensieren oder „verolen“ und bilden chemisch definierte, höhermolekulare Aggregationsprodukte.

Dabei steigt im allgemeinen das mittlere Molekulargewicht der als Hydrolyseprodukte auftretenden Ionenarten in den Lösungen der Salze schwacher Basen¹⁾, z. B. in Eisen(3)salzlösungen, nach einer kontinuierlich und stetig verlaufenden Kurve an. In den Lösungen der Salze schwacher Säuren²⁾, z. B. der Vanadin-, Molybdän- oder Wolframsäure, aber wächst das Molekulargewicht nach einer diskontinuierlich und nicht monoton verlaufenden Kurve, welche besagt, daß innerhalb bestimmter Bereiche der $[H^+]$ Hydrolyseprodukte einheitlicher Molekulargröße, beispielsweise Hexawolframsäure oder Pentavanadinsäure, praktisch ausschließlich beständig sind. In der Nähe des isoelektrischen Punktes eines jeden Systems ist das höchste Molekulargewicht der in Lösung befindlichen Teilchen vorhanden. Hier beobachtet man auch am häufigsten die Abscheidung der bekannten Oxydhydratfällungen wie Aluminiumoxyd- oder Wolframtrioxydhydrat.

Die Bildung von solchen chemisch definierten höher- und höchstmolekularen Hydrolyseprodukten hängt also bei den Systemen der gedachten Art hauptsächlich von zwei Faktoren ab, von der $[H^+]$, welche den primären Hydrolysevorgang reguliert, und von dem Vorhandensein einer oder mehrerer Hydroxylgruppen in den Hydrolyseprodukten, welche so beschaffen sind, daß durch sie die Möglichkeit zum Zusammentritt mit ihresgleichen mittels Kondensationsreaktion oder mittels sogenannter Verolung³⁾ gegeben ist. Die Konzentration der zur Untersuchung vorliegenden hydrolysierenden Verbindung selbst ist nicht von so ausschlaggebender Bedeutung.

Die beiden zuerst erwähnten Faktoren können nun aber nicht von der gleichen, großen Bedeutung sein für die Aggregationerscheinungen, welche bei gewissen anderen Systemen beobachtet wurden. Durch Molekulargewichtsbestimmungen nach osmotischen Verfahren hat sich ergeben, daß in den wäßrigen Lösungen der Alkalisalze höherer Fettsäuren (Seifen)⁴⁾ mit zunehmen-

der Konzentration Aggregationsvorgänge stattfinden, welche bis zu Aggregationsprodukten von kolloidem Verteilungszustand führen, wenn die Konzentration der gelösten Seife genügend hoch ist. Der gleiche Schluß ist aus anderen Untersuchungen, z. B. aus Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmungen des Hydrolysegrades, gezogen worden. Mit steigender Konzentration läßt sich ein starker Rückgang des Hydrolysegrades feststellen, weil der molekulardisperse Anteil der Seife prozentual geringer wird, ein höhermolekularer aber zunimmt. Es sind also von der Konzentration — und, wie andere Untersuchungen gelehrt haben, auch von der Temperatur — abhängige Gleichgewichte zwischen dem monomolekular gelösten Alkalisalz der Fettsäure und seinen Dissoziations- und Hydrolyseprodukten einerseits und den Aggregationsprodukten andererseits vorhanden. Wie im einzelnen die Verhältnisse hier liegen, insbesondere wie groß jeweils das Molekulargewicht oder das mittlere Molekulargewicht in Abhängigkeit von der Konzentration der Seifenlösung ist, darüber können am besten systematische Molekulargewichtsbestimmungen Auskunft geben, aber nicht solche, welche auf dem Umweg über die Ermittlung der Zahl gelöster Teilchen deren Gewicht errechnen lassen, wie das bei Anwendung von osmotischen Verfahren der Fall ist, sondern solche, welche direkt das Teilchengewicht bestimmen. Das tun die von der Ermittlung des Diffusionsvermögens dieser Teilchen ausgehenden. Über solche Untersuchungen und ihre Ergebnisse berichten die folgenden Abschnitte.

II. Bereitung der Lösungen für die Diffusionsversuche. Löslichkeit der Seifen bei Gegenwart von Fremdelektrolyt.

Ein Maß für das Diffusionsvermögen einer gelösten Substanz ist ihr Diffusionskoeffizient D ⁵⁾. Er ist nach der Beziehung

$$-dS = D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

definiert als die Substanzmenge (S), welche in der Zeiteinheit (t , gemessen in Tagen) bei dem Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx} = 1$ durch die Einheit des Querschnittes (q , gemessen in cm^2) eines Diffusionszylinders hindurchwandert. Der Diffusionskoeffizient D ist nach der altbekannten Beziehung

$$D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$$

mit dem Molekulargewicht verknüpft. Für die Feststellung des Diffusionsvermögens geeigneter Seifen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration war es notwendig, ihre Löslichkeit bei Gegenwart passender, mit ihnen nicht reagierender Fremdelektrolyte⁶⁾ kennenzulernen.

Wegen der Löslichkeitsverhältnisse und aus Rücksicht auf die quantitative Bestimmbarkeit wählten wir für unsere Untersuchungen Caprinsäure $C_8H_{17}COOH$ und Laurinsäure $C_{11}H_{23}COOH$, welche durch Destillation unter vermindertem Druck und über ihre Äthylester wiederholt gereinigt waren. Sie ergaben schließlich mit der Theorie absolut übereinstimmende Verseifungszahlen. Von ihnen wurden nun durch Zugabe äquivalenter Mengen kohlensäurefreier Natronlauge Lösungen wechselnder Konzentration hergestellt, welche gleichzeitig einen Zusatz ver-

V. Aufl., II. Teil, S. 166 ff. (Leipzig 1927); L. Lederer, Kolloidchemie der Seifen (Leipzig 1932) (hier ist eine sehr ausführliche Literaturübersicht vorhanden); P. A. Thießen u. E. Triebel, Ztschr. physikal. Chem. (A) 156, 309 u. 437 [1931]; Per Ekwall, ebenda (A) 161, 195 [1932].

⁵⁾ v. Fick, Pogg. Ann. 94, 59 [1855].

⁶⁾ Aberg u. Bose, Ztschr. physikal. Chem. 30, 545 [1899].

¹⁾ G. Jander u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 193, 1 [1930]; 200, 257 [1931]; 206, 241 [1932]; 213, 1 [1933].

²⁾ G. Jander u. Mitarbeiter, ebenda 194, 383 [1930]; 201, 361 [1931]; 208, 145 [1932]; 212, 1 [1933].

³⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, IV. Aufl., S. 286 u. 292 (Braunschweig 1920); ferner H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 61 (Leipzig 1932).

⁴⁾ Von der umfangreichen Literatur über diesen Gegenstand sei hier nur angeführt: R. Zsigmondy, Kolloidchemie,

schiedener Fremdelektrolyte erhielten (tabellarische Übersicht 1). Alle Lösungen wurden zunächst in der Wärme bereitet und dann in luftdicht verschlossenen Kölbchen aus Jenaer Glas mehrere Wochen, teilweise sogar einige Monate bei Zimmertemperatur (20°) sich selbst überlassen. Dann wurden die Lösungen unter Kohlensäureausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durch ein dichtes, gehärtetes Papierfilter filtriert. Die Filtrate enthielten also im Lösungsgleichgewicht alles an Seife, was molekulardispers war und kolloid verteilt bis hinauf zur Größe der Poren des Papierfilters. Wenn sich, wie in einigen konzentrierteren Lösungen und in gewissen mit Fremdelektrolyt, zusammenhängende Gallerten gebildet hatten, wurden diese vor der Filtration zerschnitten und zerdrückt, wodurch das eingeschlossene Wasser reichlich austrat. Der Fettsäuregehalt in den Filtraten wurde konduktometrisch bestimmt⁷⁾. Wie aus

Tabellarische Übersicht I.

Versuchsreihe und Seifenart	Molare Konzentration der Seifenlösung nach der Einwaage	Molare Konzentration der Lösung an Zusatzelektrolyt		Molare Konzentration der Seifenlösung nach der Filtration ⁸⁾
		NaOH	NaCl	
A Natriumcaprinat	0,1	0,1	—	0,1
	0,1	—	0,1	0,1
	0,1	0,2	—	0,1
	0,1	—	0,2	0,1
	0,1	0,4	—	0,1
	0,1	0,5	—	0,098
	0,1	—	0,5	0,098
	0,1	0,75	—	0,0974
	0,1	—	0,75	0,0978
	0,1	1,0	—	0,0968
	0,1	—	1,0	0,0971
B „	0,05	1,0	—	0,05
	0,05	0,5	—	0,05
	0,05	0,3	0,2	0,05
	0,05	—	0,5	0,05
C „	0,15	—	1,5	0,04
	0,15	0,5	1,0	0,032
	0,15	1,5	—	0,025
	0,04	0,4	—	0,04
D „	0,02	0,2	—	0,02
	0,02	—	0,2	0,02
E „	0,2	2,0	—	0,012
	0,01	0,1	—	0,01
F „	0,12	0,85	—	0,118
	0,01	—	—	—
G Natriumlaurinat	0,01	0,1	—	0,01
	0,01	—	0,1	0,01
H „	0,015	0,15	—	0,0075
	0,015	0,1	0,05	0,0075
	0,015	—	0,15	0,0075
I „	0,02	0,2	—	0,005
	0,02	—	0,2	0,005

der tabellarischen Übersicht hervorgeht, sind die Alkalisalze der höhermolekularen Laurinsäure bedeutend weniger löslich als die der Caprinsäure, ferner scheint (z. B. Versuchsreihe C) die Herabsetzung des gelösten Anteils der Seife bei Gegenwart von Natronlauge etwas größer zu sein als bei Gegenwart von Natriumchlorid.

III. Die Diffusionsversuche und ihre Ergebnisse.

Mit den eben besprochenen Lösungen wurden nun die Diffusionsversuche durchgeführt, und zwar so, wie es bei entsprechenden Untersuchungen bereits früher wiederholt geschehen und an anderen Stellen⁹⁾ ausführlich dargelegt worden ist. Am Ende eines jeden Versuches wurde der Inhalt des Diffusionszylinders — in vier gleiche Schichten getrennt — abgelassen und der Gehalt der einzelnen Schichten an Seife

konduktometrisch⁹⁾ bestimmt. Die spezifischen Zähigkeiten z der Lösungen im Vergleich zu der des Wassers = 1 wurden durch Messung ihrer Dichte und Ausflußgeschwindigkeit unter den gleichen Temperaturbedingungen, die jeweils auch bei den Diffusionsversuchen geherrscht hatten, ermittelt und in Rechnung gesetzt. Die Schichthöhen bei den verwendeten Diffusionszylindern betrugen zwischen 2,0 und 2,8 cm. Die während eines Diffusionsversuches jedesmal praktisch konstante Temperatur des Kellerraumes bewegte sich während der ganzen Zeit der Durchführung dieser Untersuchung nur ganz langsam innerhalb der Grenzen von 10,8–14,0°. Die Diffusionsdauer betrug durchschnittlich 10–18 Tage, bei einigen Lösungen mit besonders hochassozierten Teilchen auch länger. Durch Versuche war festgestellt worden, daß schon ein fünffacher Überschuß an Fremdelektrolyt in den Diffusions- und Über-

Tabellarische Übersicht II über die Diffusionsversuche mit Caprin- und Laurinsäure.

Zusammensetzung der Diffusionslösung		Zusammensetzung der Überschiebungslösung	$D_{10} \cdot z$ -Werte
0,1 n	Na-Capr. + 0,5 n NaOH	0,5 n NaOH	0,24
0,1 n	Na-Capr. + 0,5 n NaCl	0,5 n NaCl	0,24
0,1 n	Na-Capr. + 0,75 n NaOH	0,75 n NaOH	0,23
0,1 n	Na-Capr. + 0,75 n NaCl	0,75 n NaCl	0,24
0,1 n	Na-Capr. + 1,0 n NaOH	1,0 n NaOH	0,25
0,1 n	Na-Capr. + 1,0 n NaCl	1,0 n NaCl	0,24
0,05 n	Na-Capr. + 1,0 n NaOH	1,0 n NaOH	0,30
0,05 n	Na-Capr. + 0,5 n NaOH	0,5 n NaOH	0,33
0,05 n	Na-Capr. + 0,3 n NaOH	0,3 n NaOH	0,32
	+ 0,2 n NaCl	+ 0,2 n NaCl	
0,05 n	Na-Capr. + 0,5 n NaCl	0,5 n NaCl	0,32
0,025 n	Na-Capr. + 1,5 n NaOH	1,5 n NaOH	0,36
0,032 n	Na-Capr. + 0,5 n NaOH	0,5 n NaOH	0,37
	+ 1,0 n NaCl	+ 1,0 n NaCl	
0,04 n	Na-Capr. + 1,5 n NaCl	1,5 n NaCl	0,36
0,04 n	Na-Capr. + 0,4 n NaOH	0,4 n NaOH	0,36
0,02 n	Na-Capr. + 0,2 n NaOH	0,2 n NaOH	0,41
0,02 n	Na-Capr. + 0,2 n NaCl	0,2 n NaCl	0,42
0,012 n	Na-Capr. + 2,0 n NaOH	2,0 n NaOH	0,49
0,01 n	Na-Capr. + 0,1 n NaOH	0,1 n NaOH	0,50
0,118 n	Na-Capr. + 0,85 n NaOH	0,85 n NaOH	0,09
0,118 n	Na-Capr. + 0,85 n NaOH	0,85 n NaOH	0,10
0,01 n	Na-Laur. + 0,1 n NaOH	0,1 n NaOH	0,32
0,01 n	Na-Laur. + 0,1 n NaCl	0,1 n NaCl	0,32
0,0075 n	Na-Laur. + 0,15 n NaOH	0,15 n NaOH	0,39
0,0075 n	Na-Laur. + 0,15 n NaCl	0,15 n NaCl	0,38
0,005 n	Na-Laur. + 0,2 n NaOH	0,2 n NaOH	0,45
0,005 n	Na-Laur. + 0,2 n NaCl	0,2 n NaCl	0,44

schichtungslösungen völlig ausreicht, um das ungehinderte freie Diffundieren der die Fettsäure enthaltenden Teilchen zu gewährleisten¹⁰⁾. Die folgende tabellarische Übersicht über die Diffusionsversuche und ihre Ergebnisse ist nach dem Gesagten leicht verständlich und läßt alles Nähere erkennen. Die in der letzten Vertikalrubrik angegebenen Werte für die Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$ sind jedesmal Mittelwerte gleicher Diffusionsversuche. Der Index 10 bedeutet, daß die D -Werte alle auf die Vergleichstemperatur von 10° mit dem Temperaturkoeffizienten von 2,5% pro 1 Grad umgerechnet wurden.

Aus den Versuchen geht zunächst einmal mit aller Deutlichkeit hervor, daß das Diffusionsvermögen der fettsäurehaltigen Anionen nur abhängt von der Seifenkonzentration, nicht aber von der Hydroxylionenkonzentration der Lösung, und ferner, daß das Diffusionsvermögen unabhängig ist von der Menge des zugesetzten Fremdelektrolyten, wenn er nur so beschaffen ist, daß er mit der Seife nicht reagiert und in wenigstens fünffacher Konzentration vorliegt. Ob als Zusatzelektrolyt Natriumhydroxyd oder Natriumchlorid zugegen ist, ob deren Konzentration die fünffache oder zwanzigfache Molarität von der der Seife besitzt, immer wird für

⁷⁾ G. Jander u. K. F. Weitendorf, diese Ztschr. 45, 705 [1932].

⁸⁾ L. W. Oeholm, Ztschr. physikal. Chem. 50, 312 [1904].
G. Jander u. Mitarbeiter, Kolloid-Ztschr., Erg.-Bd., 36, 113 [1925];
Ztschr. anorgan. allg. Chem. 158, 331 [1926]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 149, 197 [1930].

⁹⁾ G. Jander u. K. F. Weitendorf, diese Ztschr. 45, 705 [1932].

¹⁰⁾ Abegg u. Bose, Ztschr. physikal. Chem. 30, 545 [1899].

Lösungen gleicher Konzentration an z. B. caprinsäurem Alkali der gleiche Diffusionskoeffizient gefunden.

Trägt man die speziellen Diffusionskoeffizienten der fettsäurehaltigen Teilchen in Abhängigkeit von der Konzentration der Seife in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so ergeben sich Kurvenzüge, welche in der Abb. 1 dargestellt sind. Kurve I gilt für die D-Werte der Caprinsäure $C_6H_{13}COOH$, Kurve II für die der Laurinsäure $C_{11}H_{23}COOH$ und Kurve III für die der normalen Valeriansäure C_4H_9COOH , deren Diffusionsvermögen zum Vergleich ebenfalls bestimmt wurde. Der Verlauf der Kurve I läßt bezüglich des Verhaltens der Caprinsäure

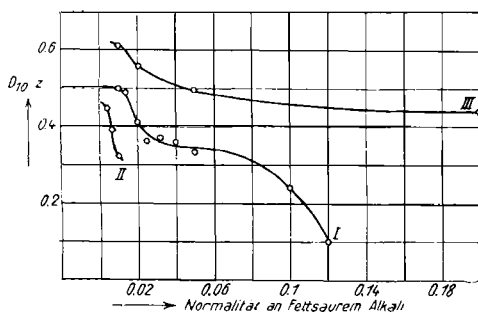
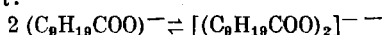


Abb. 1.

folgendes erkennen. In ganz verdünnten Natriumcaprinatlösungen bis herauf zu 0,012 normalen wird ein und dasselbe relativ hohe Diffusionsvermögen gefunden ($D_{10} \cdot z = 0,49$). In diesem kleinen Bereich liegen nur einfach molekulare Natriumcaprinat und außerdem noch seine monomolekulare Hydrolyseprodukte vor. In einigem Abstand folgt ein zweiter Konzentrationsbereich (von 0,025 n bis etwa 0,06 n), in welchem wiederum ein gleichbleibendes, wenn auch geringeres Diffusionsvermögen ($D_{10} \cdot z = 0,36$) Teilchen einheitlicher Molekulargröße anzeigt. Die Anwendung der Beziehung $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$ ergibt, daß die Seife in diesem Konzentrationsbereich zu bimolekularen Teilchen assoziiert ist, und zwar praktisch vollständig. In dem dazwischenliegenden Gebiet stehen mono- und bimolekulare Seifenanionen miteinander in einem von der Konzentration abhängigen Gleichgewicht:



Werden die Natriumcaprinatlösungen höher konzentriert als 0,06 n, dann wird das Diffusionsvermögen der gelösten Seifenteilchen abermals geringer, zunächst nur wenig, allmählich aber schneller und immer schneller. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich jedoch in diesem Teil von dem anfänglichen grundlegend. Es sind keine weiteren Konzentrationsbereiche mehr zu erkennen, in denen ein konstant bleibendes Diffusionsvermögen auf Teilchen einheitlicher Größe hinweist. Erfahrungen bei analogen Untersuchungen¹¹⁾ zwingen zu dem Schluß, daß die bimolekulare Seifenteilchen mit wachsender Konzentration nunmehr zu vierfach molekularen und diese noch weiter aggregieren, daß man aber bei einer bestimmten Konzentration nicht mehr von Seifenteilchen bestimmten, sondern nur noch mittleren Molekulargewichts sprechen darf. Auch höher und niedriger aggregierte Produkte sind vorhanden; ihre Mengen sind aber um so geringer, je weiter sich das Teilchengewicht vom mittleren Molekulargewicht entfernt. In 0,12 n Lösungen beträgt der mittlere Diffusionskoeffizient $D_{10} \cdot z = 0,10$; die in Lösung befindlichen Seifenteilchen enthalten hier im Mittel 24 Caprinsäurereste und haben ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 4000 erreicht.

¹¹⁾ G. Jander u. A. Winkel, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 193, 1 [1930].

Untersuchungen der vorliegenden Art können naturgemäß nur Aussagen machen über die Abhängigkeit der Molekulargröße von der Konzentration, nicht aber über die Art der Assoziationskräfte und die Struktur der aggregierten Seifenteilchen. Immerhin aber ist soviel mit Sicherheit festzustellen, daß bei ihrem Aufbau einerseits den erwähnten Assoziationskräften und andererseits der bimolekularen Aggregationsstufe sowie ihrer Konfiguration eine besondere und wichtige Rolle¹²⁾ zukommt.

Kurve II stellt die Abhängigkeit des Diffusionsvermögens der Laurinsäurereste von der Konzentration der Lösung an Alkalilaurinat dar. Wegen der geringen Löslichkeit der Alkalilaurinate und der damit verbundenen Schwierigkeit ihrer quantitativen Bestimmung konnten die Diffusionsversuche über keinen größeren Konzentrationsbereich ausgedehnt werden. Man sieht aber bereits aus dem kurzen Kurvenstück, daß in den wäßrigen Lösungen der Laurinate die Verhältnisse analog sind denen in den wäßrigen Lösungen der Caprinat. Wegen des höheren Molekulargewichts der Laurinsäure ist einmal allgemein ihr Diffusionsvermögen etwas geringer, ferner ist das Gebiet des Gleichgewichtes zwischen der monomolekularen und der bimolekularen gelösten Seife nach der Seite niedrigerer Konzentration verschoben.

Kurve III stellt die Abhängigkeit des Diffusionsvermögens der normalen Valeriansäurereste von der Konzentration der Lösung an Alkalivalerianat dar. In 0,01 n Lösungen hat der Diffusionskoeffizient den Wert $D_{10} \cdot z = 0,61$, in 0,02 n Lösungen ist $D_{10} \cdot z = 0,56$, in 0,05 n Lösungen 0,50 und in 0,2 n Lösungen ist $D_{10} \cdot z = 0,44$. Wegen des geringeren Molekulargewichts der Valeriansäure im Vergleich mit dem der Caprinsäure ist allgemein das Diffusionsvermögen der Valeriansäurereste größer. Über einen relativ sehr breiten Konzentrationsbereich erstreckt sich das Gebiet des Gleichgewichtes zwischen dem monomolekularen und dem bimolekularen gelösten fettsauren Alkali. Erst in 0,2 n Lösungen ist die bimolekulare Aggregationsstufe praktisch vollständig erreicht. Ein Konzentrationsgebiet mit kolloidverteilter, fettsaurem Alkali fehlt hier vollständig.

Vor einiger Zeit veröffentlichte Per Ekwall¹³⁾ die Ergebnisse einer Arbeit, in welcher die Abhängigkeit des äquivalenten Leitvermögens von Natriumlaurinat- und Natriummyristinatlösungen ($C_{13}H_{27}COONa$) von ihrer Konzentration untersucht wurde. Die Messungen wurden mit sehr verdünnten Seifenlösungen durchgeführt. Die graphische Darstellung der Resultate ergibt Kurvenzüge, welche dem Kurvenzug I unserer Abb. 1 recht analog verlaufen. Ekwall erklärt den Verlauf der äquivalenten Leitfähigkeit so, daß in dem horizontalen Kurvenstück (bei Alkalimyrystinatlösungen von 0,0015 n bis 0,0055 n) der relative Gehalt an molekulardisperser Seife, des eigentlichen Leiters, nahezu konstant ist. Oberhalb einer Normalität von 0,0055 n wird er durch Kolloidbildung herabgedrückt, unterhalb einer Normalität von 0,0015 n durch Aufspaltung von „saurer Seife“ vermehrt. Wesentlich erscheint Ekwall die Bildung von „sauren Seifen“, für deren Zusammensetzung er verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Wir meinen, daß das weiter oben formulierte Assoziationsbestreben, der Gleichgewichtszustand zwischen monomolekularen und bimolekularen

¹²⁾ Vgl. in diesem Zusammenhang die Vorstellungen, welche P. A. Thießen auf Grund hauptsächlich von röntgenographischen Untersuchungen und von Leitfähigkeitsmessungen entwickelt hat (Ztschr. physikal. Chem. [A] 156, 309, 437 [1931]). Hierbei wird dem bimolekularen, und zwar handelförmig angeordneten Seifenteilchen — $NaOOC \cdot CH_2 \dots CH_2 \cdot H_3C \dots CH_2 \cdot COONa$ — eine besondere Bedeutung beigemessen.

¹³⁾ Per Ekwall, ebenda (A) 161, 195 [1932].

Fettsäureanionen durchaus ein horizontal verlaufendes Stück bei der Kurve bedingen kann, welche die Abhängigkeit des äquivalenten Leitvermögens einer Seife von ihrer Konzentration darstellt. Aber die Annahme der Bildung „saurer Seifen“ ist gar nicht nötig. Sie werden bestimmt nicht in alkalischen Lösungen gebildet werden, dort sind aber von uns ebenfalls die Assoziationen zur bimolekularen Stufe festgestellt worden. Die *Ekwallschen* Messungen stehen, wie uns scheint, mit unseren aus den Diffusionsversuchen gezogenen Schlußfolgerungen im Einklang und stützen sie.

Zusammenfassung.

Eine überaus große Zahl von Untersuchungen hat sich mit Seifengelen, Seifensolen, ihren Eigenschaften

und besonders mit der Frage beschäftigt, wie die Kolloidteilchen aufgebaut sind. Dabei hat sich ergeben, daß sie nichts weiter als in bestimmter Weise angeordnete Seifenkriställchen kolloider Dimensionen vorstellen. Durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wird nun insofern unsere Kenntnis nicht unerheblich erweitert, als gezeigt werden konnte, wie die Seifenteilchen kolloider Dimensionen ihrerseits aus den echt gelösten, monomolekularverteilten Seifen gebildet werden, daß die Konzentration des gelösten fettsauren Alkalis der maßgebliche Faktor der Assoziation bzw. Aggregation ist und daß der bimolekularen Aggregationsstufe beim Aufbau der höher aggregierten Seifen eine besondere Wichtigkeit zukommt. [A. 26.]

Über den Acetongehalt des Dissousgases.

Von Dr. R. KRAUS und Dr. W. LEITENBERGER.

(Eingeg. 27. Januar 1934.)

(Verein für chemische und metallurgische Produktion, Werk Aussig a. d. E., Tschechoslowakei.)

Dissousgas wird das in Aceton gelöste und in Druckbehältern, die mit porösen Massen gefüllt sind, gespeicherte Acetylen genannt. Bei der Entspannung dieser Druckbehälter entweicht ein stets Aceton enthaltendes Acetylen. Über die Größe dieses Acetongehaltes finden sich in der Literatur nur unklare Angaben. Man nahm zunächst an, daß das Aceton durch das ausströmende Acetylen „mechanisch mitgerissen“ würde. Nach *Siller*¹⁾ beträgt die Menge des „mitgerissenen“ Acetons praktischen Messungen zufolge „0,05–0,06 l pro Kubikmeter Acetylen“; da es ihm nicht gelang, diese mitgerissene Acetonmenge zu kondensieren, zieht er den Schluß, daß es sich bei dem sogenannten Mitreißen des Acetons um dieselbe Erscheinung handelt wie bei der Sättigung der Luft mit Wasserdampf. Nach seiner Ansicht „verliert also die Annahme eines mechanischen Mitreißen des Acetons durch die ausströmenden Acetylen jede Stütze“. Auch *Vogel*²⁾ spricht noch von „mitgerissener Acetonmenge“, die sich „theoretisch nicht bestimmen läßt, nach genauen praktischen Messungen“ jedoch folgende Werte ergab:

„Bei einer 40-Liter-Flasche kann man mit einem Acetonverlust von 50–60 cm³ pro Kubikmeter entnommenes Gas rechnen, und zwar bei einer Druckabnahme von 15 at bis auf 2 at Überdruck herab. Entleert man den Gasakkumulator noch weiter, so daß der Druck von 2 auf 1 at sinkt, so werden etwa 100 g Aceton (pro Kubikmeter) mitgerissen und etwa 200 g, wenn man den Behälter bis auf 0 at entleert. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß es nicht gut ist, die Akkumulatoren „bis zur Grenze ihrer Leistungsfähigkeit zu entladen.“ Es wird also hier schon gezeigt, wie der Acetongehalt des Dissousgases mit abnehmendem Behälter-Innendrucke steigt.

Die theoretischen Grenzen des Acetongehaltes im Dissousgas lassen sich nun nach dem *Boyle-Mariotteschen* Gesetz unter der Voraussetzung, daß das ausströmende Acetylen zwar stets mit Acetondampf gesättigt ist, jedoch keine mechanisch mitgerissenen Acetontröpfchen enthält, leicht berechnen. Ist p_t der Dampfdruck des Acetons bei t° , P der Überdruck im Dissousgasbehälter während der Entleerung und b der Barometerstand, so enthält das austretende Dissousgas

$$\frac{p_t \cdot 100}{P + b} = \text{Vol.-% Aceton.}$$

¹⁾ Technische Studien, Heft 5, 46 [1914]. *Siller*, „Versuche über gelöstes Acetylen unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung für die Beleuchtung von Eisenbahnwagen“.

²⁾ *Vogel*, Das Acetylen, Leipzig 1923, Verlag Otto Spamer. S. 192, 193.

Im folgenden soll das praktisch in Frage kommende Temperaturgebiet von 0–20° betrachtet werden. Die erforderlichen Aceton-Dampfdruck-Werte³⁾ sind:

t°	p_t (mm Hg)
0	67,4
5	89,1
10	115,6
15	147,1
20	184,8

In der folgenden Tabelle ist nun der Acetongehalt des Dissousgases bei theoretischer Sättigung in Abhängigkeit vom Behälter-Innendrucke für 0°, 10°, 15° und 20° zusammengestellt. Für b wurde rund 760 mm gesetzt⁴⁾; P ist, der Anzeige der gebräuchlichen Manometer entsprechend, in Kilogramm pro Quadratcentimeter ausgedrückt.

Das Zahlenmaterial wurde in Abb. 1 graphisch veranschaulicht.

Das Diagramm gestattet, den im Falle der Sättigung bei einem bestimmten Behälter-Innendrucke und einer bestimmten Gasaustrittstemperatur zu erwartenden Acetongehalt des Dissousgases unmittelbar abzulesen. Für die Praxis stellen die Zahlen, sofern kein „Mitreißen“ des Acetons mitspielt, obere Grenzwerte dar. Man sieht deutlich, wie der Acetongehalt im Gase mit abnehmendem Behälterdrucke außerordentlich stark zunimmt; desgleichen ist der Einfluß der Temperatur beträchtlich.

Für den Gesamtvorgang einer Behälterentleerung stellen die Ziffern der Tabelle jedoch nur Momentwerte für bestimmte Drucke dar. Weil aber der Druck während der Entleerung ständig absinkt, wird sich auch der Acetongehalt des entnommenen Gases ständig ändern. Will man also den Durchschnittsgehalt an Aceton im Acetylen innerhalb einer gewissen Entleerungsperiode bestimmen, so muß man sich den Entleerungsvorgang in möglichst viele

³⁾ Im übrigen weist das Schrifttum keine einheitliche Dampfdruckkurve für das Temperaturgebiet 0–20° auf. *C. Drucker* und *W. Kangro* (Ztschr. physikal. Chem. 90, 518 [1915]) bestimmten den Dampfdruck nur unterhalb –10,7°, *Regnault* (Mem. de Paris 26, 339 [1862]) nur oberhalb 20°. *J. Sameshima* (Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1488 [1918]) veröffentlichte eine Dampfdruckkurve im Temperaturgebiet von 5–50°, die nicht unerheblich von den Zahlen nach *Regnault* abweicht. Die den International Critical Tables, Vol. III, 218 [1928], entnommenen Werte stützen sich auf die Kurven von *Drucker-Kangro* und *Sameshima*.

⁴⁾ Der genaue Barometerstand kann hier vernachlässigt werden.