

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*<sup>1)</sup> 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*<sup>2)</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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  $t^\circ$ ,  $P$  der Überdruck im Dissousgasbehälter während der Entleerung und  $b$  der Barometerstand, so enthält das austretende Dissousgas

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

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

<sup>2)</sup> *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-Werte<sup>3)</sup> sind:

$t^\circ$	$p_t$ (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 gesetzt<sup>4)</sup>;  $P$  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

<sup>3)</sup> 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*.

<sup>4)</sup> Der genaue Barometerstand kann hier vernachlässigt werden.

(bei genauer Bestimmung in unendlich viele) Teilvorgänge unterteilt denken und aus der Summierung dieser Teilvorgänge, die sich über die einzelnen Acetylenmengen und ihren jeweiligen Acetongehalt erstreckt, den Durchschnittsgehalt errechnen. Man erkennt sofort, daß für diese Ermittlung der Zusammenhang zwischen Gasentnahme, Druckänderung und Temperaturänderung während des ganzen Entleerungsvorganges bekannt sein muß.

Tabelle.

P	P + b (b = 760)	Vol.-%		g Aceton pro m <sup>3</sup>	
Behälter- Ueber- druck kg/cm <sup>2</sup>	Behälter- Innen- druck absolut mm Hg	Aceton	Acetylen	Dissousgas (Acetylen- Aceton- Gemisch) 0° u. 760 mm	Acetylen (aceton- frei)
t = 0°, p <sub>0</sub> = 67,4 mm Hg					
0	760	8,87	91,13	229,7	252,1
1	1 495	4,51	95,49	116,8	122,3
2	2 230	3,02	96,98	78,2	80,2
5	4 435	1,52	98,48	39,4	40,0
10	8 110	0,83	99,17	21,5	21,7
20	15 460	0,44	99,56	11,4	11,5
t = 10°, p <sub>10</sub> = 115,6 mm Hg					
0	760	15,21	84,79	393,8	464,5
1	1 495	7,73	92,27	200,2	217,0
2	2 230	5,19	94,81	134,4	141,8
5	4 435	2,61	97,39	67,6	69,4
10	8 110	1,43	98,57	37,0	37,5
20	15 460	0,75	99,25	19,4	19,6
t = 15°, p <sub>15</sub> = 147,1 mm Hg					
0	760	19,36	80,64	501,3	621,7
1	1 495	9,84	90,16	254,8	282,8
2	2 230	6,60	93,40	170,9	183,0
5	4 435	3,32	96,68	86,0	89,0
10	8 110	1,81	98,19	46,9	47,7
20	15 460	0,95	99,05	24,6	24,8
t = 200°, p <sub>20</sub> = 184,8 mm Hg					
0	760	24,32	75,68	628,3	830,2
1	1 495	12,36	87,64	320,0	365,1
2	2 230	8,29	91,71	214,7	234,1
5	4 435	4,17	95,83	108,0	113,7
10	8 110	2,28	97,72	59,0	60,4
20	15 460	1,12	98,80	31,1	31,5

Dieser Zusammenhang ist indessen unbestimmt und veränderlich, weil er wesentlich von der Entleerungsgeschwindigkeit abhängt. Es treten nämlich während des Entleerungsvorganges nicht nur Temperaturänderungen auf, die den Partialdruck des Acetons, und, im Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Acetylen in Aceton, den Behälterdruck beeinflussen, sondern es kommt — vornehmlich bei rascher Entleerung — überhaupt zu einer Störung des Gleichgewichtes innerhalb des Behälters; das gelöste Acetylen muß ja aus den unteren Teilen einer stehenden Flasche in der Lösung erst nach oben diffundieren, auf welchem Wege es durch die poröse Füllmasse einen großen Widerstand findet. Diese beiden Momente — Temperatur- und Lösungsgleichgewichtsänderungen — machen sich z. B. bei Dissousgasflaschen normaler Größe (40 l Inhalt), wenn sie zum autogenen Schweißen oder Schneiden entleert werden, deutlich bemerkbar. Es wird sich deshalb die Beziehung zwischen entnommener Gasmenge und Druckänderung im obersten Flaschenraume bei verschiedener Art und Geschwindigkeit der Entleerung ändern. Man wird z. B. nach rascher Gasentnahme keinen wesentlichen Überdruck mehr an der Flasche messen können, trotzdem sie tatsächlich noch größere Acetylenmengen enthält; läßt man die Flasche jedoch dann längere Zeit stehen, so kann man die restliche Entleerung vornehmen.

Für den Fall der langsamen Entleerung, bei der keine Temperaturänderungen und keine Gleichgewichtstörungen im Behälterraume eintreten, lassen sich die Acetondurchschnittsgehalte im Acetylen leicht errechnen, weil bekanntlich zwischen Druck und gelöster Acetylenmenge lineare Proportionalität besteht<sup>5)</sup>.

Es bezeichne in at abs.:

p = den Behälterdruck am Entleerungsventil,

p<sub>len</sub> = den Partialdruck des Acetylens,

p<sub>ton</sub> = den konstanten Partialdruck des Acetons.

Ein entnommenes Gasvolumen dv (m<sup>3</sup>) setze sich zusammen aus dem Anteil dv<sub>len</sub> des Acetylens und dem Anteil dv<sub>ton</sub> des Acetons, die sich zueinander verhalten wie die Partialdrücke:

$$\frac{dv_{len}}{dv_{ton}} = \frac{p_{len}}{p_{ton}} \quad (1)$$

Bei der Entnahme von dv sinkt der Behälterdruck um dp. Diese Druckänderung ist aber identisch mit der Änderung des Partial-

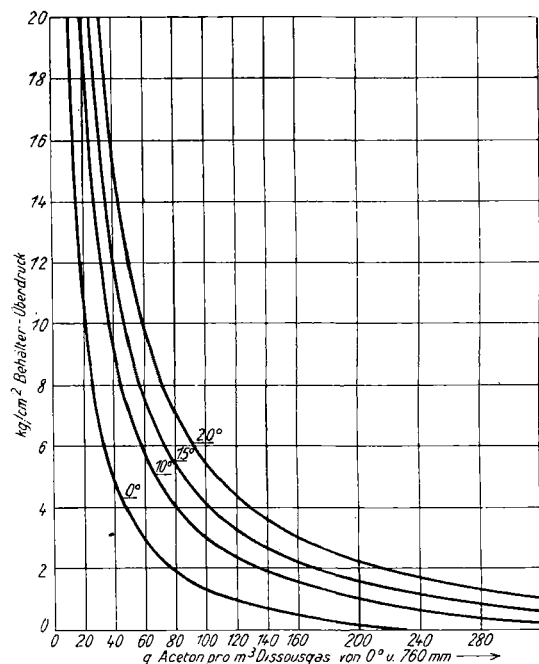


Abb. 1. Acetongehalte des Dissousgases bei vollständiger Sättigung in Abhängigkeit vom Druck.

druckes des Acetylens, weil bei konstanter Temperatur auch p<sub>ton</sub> konstant bleibt. Es ist also dp gleichbedeutend mit dp<sub>len</sub>. Für die langsame Entleerung gilt nun, daß bei jeder Entnahme eines gleichen Acetylenvolumens auch der Acetylendruck um gleiche Beträge absinkt. Bezeichnet man dp<sub>len</sub> als Druckabnahme mit negativem Vorzeichen, so wird

$$\frac{dv_{len}}{dp_{len}} = -k \quad (2)$$

k bedeutet demnach eine Behälterkonstante, die zahlenmäßig angibt, wie viele Kubikmeter Acetylen bei der Druckänderung um eine Atmosphäre entleert werden.

Eliminiert man aus Gl. 1 und 2 dv<sub>len</sub>, so erhält man die Beziehung

$$-k \frac{dp_{len}}{p_{len}} = \frac{dv_{ton}}{p_{ton}}$$

und daraus nach Integration zwischen den Druckgrenzen p<sub>1len</sub> und p<sub>2len</sub>

$$-k \cdot \ln \frac{p_{2len}}{p_{1len}} = \frac{v_{ton}}{p_{ton}}$$

Bei der Druckabsenkung von p<sub>1len</sub> auf p<sub>2len</sub> ergibt sich also das entweichende Acetonvolumen zu

$$v_{ton} = k \cdot p_{ton} \cdot \ln \frac{p_{1len}}{p_{2len}} \quad (3)$$

<sup>5)</sup> Vogel, loc. cit., S. 178.

während das entleerte Acetylenvolumen

$$v_{len} = k \cdot (p_{1 len} - p_{2 len}) \quad (4)$$

beträgt. Der durchschnittliche prozentuale Gehalt  $a$  an Aceton im Gasgemisch errechnet sich somit, wenn der Behälter vom Drucke  $p_{1 len}$  auf  $p_{2 len}$  entleert wird, wie folgt:

$$a \text{ (Vol.-%)} = 100 \frac{v_{ton}}{v_{len} + v_{ton}} = \frac{100 \cdot p_{ton} \cdot \ln \frac{p_{1 len}}{p_{2 len}}}{(p_{1 len} - p_{2 len}) + p_{ton} \cdot \ln \frac{p_{1 len}}{p_{2 len}}} \quad (5)$$

Pro Kubikmeter reines Acetylen entweicht das Acetonvolumen

$$v_{ton} = \frac{p_{ton}}{p_{1 len} - p_{2 len}} \cdot \ln \frac{p_{1 len}}{p_{2 len}} \quad (6)$$

Das Molvolumen (22,4 l) Aceton wiegt 58.000 g; demnach beträgt die bei der Behälterentleerung von  $p_{1 len}$  auf  $p_{2 len}$  pro Kubikmeter Acetylen von 0° und 760 mm durchschnittlich mit entweichende Acetonmenge  $b$  in Gramm:

$$b = \frac{58.000 p_{ton}}{22,4 (p_{1 len} - p_{2 len})} \cdot \ln \frac{p_{1 len}}{p_{2 len}} \quad (7)$$

Die Abb. 2 gibt das graphische Bild der Auswertung der Gl. 7 für eine Temperatur von 5° ( $p_{ton} = 0,121 \text{ kg/cm}^2$ ) wieder; hierbei sind sämtliche Druckwerte in Kilogramm pro Quadratcentimeter ausgedrückt. Die gestrichelte Kurve entspricht den Werten der letzten Kolonne der Tabelle für 5°. Die voll eingezeichneten Linien gelten für ver-

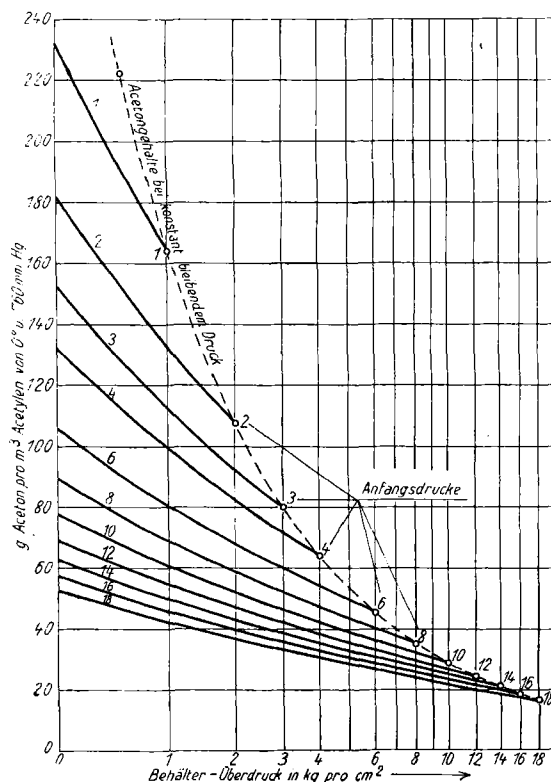


Abb. 2. Durchschnittlicher Acetongehalt des Acetylens bei Behälter-Entleerungen innerhalb beliebiger Druckgrenzen.

schiedene Anfangsdrücke (Behälterüberdruck = 18, 16, 14 usw. kg pro Quadratcentimeter) und gestatten, die bei der Entleerung auf beliebige tiefere Enddrücke pro Kubikmeter reines Acetylen von 0° und 760 mm mit entweichende Acetonmenge in Gramm abzulesen. So z. B. hätte das entnommene Acetylen bei der Entleerung eines Behälters von 15 auf 2 kg pro Quadratcentimeter Überdruck einen Durchschnittsgehalt von etwas über 40 g (gleich 50 cm³) Aceton; er macht etwa 130 g aus, wenn man den Behälter von 2 auf 1 kg/cm² Überdruck entleert usw. Man erkennt, daß die oben zitierten praktischen Angaben von *Vogel* durch das Diagramm größenordnungsmäßig bestätigt werden. Die Acetonverluste erscheinen somit lediglich durch die Sättigung des Acetylens mit Acetondampf begründet. Ein „mechanisches Mitreißen“ des Acetons — etwa durch Versprühen desselben mit dem austretenden Acetylen — ist unter normalen Verhältnissen nicht anzunehmen.

Die Werte der Abb. 2 wurden für eine Temperatur von 5° berechnet, weil die für diese Temperatur sich ergebenden Zahlen den praktischen Verhältnissen am nächsten kommen dürften<sup>6)</sup>.

Sie entsprechen etwa auch dem in praxi auf Grund der Jahresdurchschnitte festgestellten Mittelwerte des Acetonverlustes in Verwendung befindlicher Dissousgasflaschen, der nur 40–45 g Aceton pro Kubikmeter Acetylen beträgt, da die Flaschen nie bis zur Drucklosigkeit entleert werden.

#### Zusammenfassung.

Es wird die in der Literatur z. T. vertretene Ansicht, daß der Acetongehalt des Dissousgases rechnerisch nicht erfaßt werden kann, da das Aceton durch das austretende Acetylen „mechanisch“ mitgerissen wird, widerlegt und gezeigt, daß der Acetongehalt des Dissousgases unter normalen Verhältnissen lediglich durch die Sättigung des Acetylens mit Acetondampf gegeben ist. Weiter wird die Abhängigkeit des Acetongehaltes vom Behälterdruck und von der Gasaustrittstemperatur veranschaulicht und ein Nomogramm vorgeführt, aus welchem der durchschnittliche Acetongehalt des Austrittsgases innerhalb beliebiger Behälterdruckgrenzen abgelesen werden kann. Die errechneten Zahlen stimmen mit den entsprechenden Angaben aus der Praxis gut überein. [A. 17.]

<sup>6)</sup> Will man die Werte für andere Temperaturen errechnen, so muß man wieder von Gl. 7 ausgehen. Inwieweit sich der Temperatureinfluß quantitativ auswirkt, zeigt folgendes Beispiel:

Ein Behälter mit 16 kg/cm² wird auf 1 und 0 kg/cm²-Überdruck entleert. Der Acetondurchschnittsgehalt in Gramm Aceton pro Kubikmeter Acetylen beträgt:

	Endüberdruck	
	1 kg/cm²	0 kg/cm²
bei 0° . . . . .	34,2	42,8
bei 5° . . . . .	45,6	57,2
bei 10° . . . . .	59,6	75,2
bei 15° . . . . .	76,4	97,2
bei 20° . . . . .	97,5	124,9

## Zur Kenntnis der Luftkalkmörtel II.<sup>1)</sup>

Von A. STOIS und F. W. MEIER,  
Technische Hochschule München.

(Eingeg. 26. Februar 1934.)

### Mörtelerhärtung und Silicatbildung.

Als wesentlicher Erhärtungsvorgang der Kalkmörtel ist die allmähliche Umwandlung des vorhandenen Kalkhydrates in kohlensauren Kalk durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft heute sicher nachgewiesen und wird als gegeben vorausgesetzt. Dagegen sind die Ansichten über eine eventuelle Reaktion zwischen dem Kalk-

hydrat des Mörtels mit der Kieselsäure quarzigen Zuschlags unter Bildung eines Calciumsilicats ( $\text{CaSiO}_3$ ) von zementähnlichen Eigenschaften und ein daraus sich ergebender, maßgebender Anteil an der Mörtelfestigkeit geteilt. Im allgemeinen wird eine derartige Silicatbildung bei gewöhnlicher Temperatur und ihre Teilnahme an der Erhärtung von den meisten Autoren abgelehnt<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> H. Burchartz, Luftkalk und Luftkalkmörtel, Berlin 1908, S. 87. E. Donath, Die Chemie des Ziegelmauerwerks, 1928, S. 13.

<sup>1)</sup> I vgl. diese Ztschr. 46, 794 [1933].