

Die Häufigkeit der Tröpfchengrößen in einer Emulsion von Öl in Wasser in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit

Von

G. F. Hüttig und H. Stadler*

Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

Analog zu dem auf die Verhältnisse in einer Kugelmühle anwendbaren Begriff des Mahlungleichgewichtes ist der auf die Rührung einer Emulsion anwendbare Begriff der im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Häufigkeitsverteilung der Tröpfchendurchmesser. Auf Grund von Versuchsreihen, welche mit Emulsionen von 1-Methylnaphthalin in Wasser durchgeführt wurden, ergab es sich, daß bei unveränderter Rühranordnung zu jeder Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers sich eine für diese Geschwindigkeit charakteristische Häufigkeitsverteilung der Tröpfchendurchmesser einstellte, gleichgültig, bei welchem Ausgangszustand (fein oder grob dispers) der Emulsion man die Rührung begann. Im Gleichgewichtszustand läßt sich die beobachtete Häufigkeitsverteilung durch die *Gaußsche* Funktion wiedergeben.

Gleich zu Beginn unserer experimentellen Untersuchungen auf dem Gebiete der Mechanochemie, insbesondere der Zerkleinerungsvorgänge in Mühlen, hatten wir uns mit dem Begriff des *Mahlungleichgewichtes* auseinanderzusetzen (I, IV)¹. Wir verstehen darunter das Prinzip, demzufolge bei jeder Mahlung das Mahlgut früher oder später einen durch weiteres Mahlen nicht mehr veränderbaren Endzustand erreicht,

* Die Messungen wurden von *H. Stadler* ausgeführt und sind vollständig in seiner Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz 1956, aufgenommen.

¹ Die römischen Zahlen geben die hier zuständigen, im Anhang zitierten Arbeiten an. — Fast zu gleicher Zeit rechnet *B. C. Bradshaw*, *J. Chem. Physics* 19, 1057 (1951), mit einer Reversibilität des Mahlungleichgewichtes.

dessen Eigenschaftsparameter, insbesondere auch die Häufigkeitsverteilung der Korngrößen und die Sekundärstruktur eindeutig festgelegt sind. Die Merkmale dieses Endzustandes sind bei gleicher Mahlgutmenge zwar abhängig von der Anordnung (Größe und Form der Mühle, Zahl, Größe und Form des Mahlkörpers u. a.), der Führung (Umdrehungsgeschwindigkeit u. a.), nicht aber von der Häufigkeitsverteilung der Korngröße und der Sekundärstruktur der Körner, mit welchen die Mahlung begonnen wird. Wird der Mühle ein Mahlgut zugeführt, dessen Korngröße durchschnittlich größer ist als dem Endzustand entspricht, so wird die Mühle vorwiegend zerkleinern, im gegenteiligen Fall wird sie vorwiegend verschweißen. In beiden Fällen wird derselbe endgültige Gleichgewichtszustand erreicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Geschwindigkeit des Zerkleinerns einerseits und des Verschweißens (Sinterns) andererseits im Verlaufe der Mahlung gleich groß geworden sind. Bei sehr spröden Körpern liegt dieses Mahlungleichgewicht in der Richtung sehr feiner und exakt schwer kontrollierbarer Teilchen, bei sehr gut fließenden Einkomponentensystemen (Extremfall etwa Sirup) trifft das Gegenteil zu; der Endzustand ist durch ein allgemeines „Verkleben“ gekennzeichnet. Bei Zimmertemperatur liegt das Gleichgewicht etwa bei Kupferpulver in einer bequemen kontrollierbaren Lage.

Die Wege, welche zu diesem Vorstellungskreis führten, sind einmal deduktiver Art, wie sie vor allem von *O. Theimer* (II, VI, VII, X) weitgehend entwickelt wurden. — Ferner führten zu den gleichen Vorstellungen Versuche an Kupferpulver, welches nach einer längeren Mahlzeit (ergibt Zustand A) durch Sieben in eine feinteilige und eine grobteilige Fraktion zerteilt wurde; jede der beiden Fraktionen für sich in der früheren Weise weiter gemahlen, ergab nach einiger Zeit die gleiche Häufigkeitsverteilung der Korngrößen, wie sie den Zustand A charakterisiert; die feine Fraktion hat sich vergrößert, die gröbere Fraktion ist feinteiliger geworden, das Mahlungleichgewicht ist also „von beiden Seiten“ erreicht worden (IV S. 112, XXVII); in ähnlicher Richtung liegen die von *Bradshaw* mit weißem Gebläsesand ausgeführten Versuche. — Des Ferneren wurden die feinteiligen Fraktionen eines radioaktiv indizierten Glases mit den gröberen, aber nicht indizierten Fraktionen des gleichen Glases zusammen gemahlen und nachher die Anwesenheit radioaktiver Bestandteile auch in den gröberen Fraktionen nachgewiesen (XVII, XII S. 169f.).

Um mit einer Anordnung zu arbeiten, welche wesentliche Merkmale einer Zermahlung in einer Kugelmühle hat, aber diese möglichst einfach und komplikationsfrei realisiert, wurden von uns Versuchsreihen mit einer von einem Rührer bewegten Ölemulsion durchgeführt. Bei stillstehendem Rührer trennt sich die Flüssigkeit in Wasser und eine liegende Ölschicht. Wird der Rührer gedreht, so wird das Öl in dem Wasser

emulgiert, und zwar um so feinteiliger, je größer die Rührgeschwindigkeit ist. Wir haben also hier analoge Vorgänge, wie sie bei einem Mahlen des Zweiphasensystems Öl/Wasser in einer Kugelmühle mit variabler Umdrehungsgeschwindigkeit und konstanter Beschickung mit Mahlkörpern und Mahlgut vorliegen würden. Bei dem Mahlen (Zerstäuben) einer Flüssigkeit ist es eine sehr erwünschte Vereinfachung, daß bei der Vereinigung von kleineren Tröpfchen zu größeren die Frage nach der Struktur (Einkristall oder Agglomeration usw.) der letzteren nicht existiert und daß sich die Rührungsgleichgewichte im allgemeinen sehr rasch einstellen. Wahrscheinlich würde ohne solche einfacheren Modellversuche die Anwendung der chemischen Thermodynamik und Kinetik auf die Zerkleinerungsvorgänge nur sehr langsame Fortschritte machen können.

Die Beobachtungen solcher den Emulsionssystemen angehörenden Vorgänge sind auch Gegenstand von Veröffentlichungen anderer Autoren. *H. H. G. Jellinek* und *H. A. Anson*² bestimmten die Tropfengrößenverteilung in Paraffin-Wasseremulsionen in einer näher beschriebenen Homogenisiervorrichtung in bestimmten Zeitabständen. Sie kommen zu dem Resultat, daß die Größenverteilungskurven der Verteilung von *C. Rossi*³ entsprechen. Auf der Kolloidtagung 1955 in Bad Oeynhausen wurde ein neues Verteilungsgesetz von *N. Schwarz* und *C. Bezemer*⁴ zur Diskussion gestellt. Das Gesetz wurde auf eine Reihe von Literaturangaben angewandt und als gültig befunden. Eine weitere Arbeit, die besonders durch ihre experimentellen Hinweise wertvoll ist, veröffentlichte *C. G. Sumner*⁵, der eine Sedimentationsvorrichtung mit automatisch photographischer Registrierung beschreibt, die auf einem Prinzip von *Wo. Ostwald* und *F. V. v. Hahn*⁶ beruht. Die modernste Methode zur Messung von Emulsionstropfen im turbulenten Strömungsfeld stammt von *C. Kramers*⁷. Auch *I. Nordlund*⁸, *W. D. Harkins* und *N. Beeman*⁹ beschäftigen sich mit Teilchenbestimmungsmethoden, die auf der Messung von Mikrophotographien beruhen.

In unserem Institut hat sich bereits *H. Orvig* (XXXV) mit der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Problemstellung befaßt. Als Rührgefäß verwendete er eine schmale Küvette, in der ein mechanisch betriebener Rührbügel die Emulgierung bewirkte. Die gelegentlich dieser Arbeit resultierenden experimentellen Erfahrungen waren eine wichtige

² *H. H. G. Jellinek* und *H. A. Anson*, J. Soc. Chem. Ind. 68, 108 (1949); 69, 209 (1950).

³ *C. Rossi*, Gazz. chim. ital. 63, 190 (1933).

⁴ *N. Schwarz* und *C. Bezemer* (Koninklyke/Shell-Laboratorium Amsterdam), Kolloidtagung 1955 in Bad Oeynhausen, siehe Kolloid-Z. 146, 145 (1956).

⁵ *C. G. Sumner*, Trans. Faraday Soc. 28, 20 (1932).

⁶ *Wo. Ostwald* und *F. V. v. Hahn*, Kolloid-Z. 30, 62 (1922).

⁷ *C. Kramers*, Privatmitteilung.

⁸ *I. Nordlund*, Kolloid-Z. 26, 121 (1920).

⁹ *W. D. Harkins* und *N. Beeman*, J. Amer. Chem. Soc. 51, 1674 (1924); J. Soc. Chem. Ind. 56, 447 (1937).

Voraussetzung zu der von *H. Stadler* entwickelten und nachfolgend beschriebenen Anordnung; eine detailliertere Beschreibung kann bei *H. Stadler* (XXXVII) eingesehen werden.

Schon die Vorversuche zeigten, daß das Volumen der Apparatur relativ groß gehalten werden muß. Es wurde schließlich ein abgesprengter Drei-Liter-*Erlenmeyer*-Kolben als Rührgefäß verwendet. In diesen wurden zwei von Elektromotoren angetriebene Rührer mit gegensinnig arbeitenden Rührflügeln eingebracht. Die Umdrehungszahl konnte zwischen 530 U/min und 2300 U/min geändert werden. Die kontinuierliche Probenahme erfolgte über eine Mikro-Durchflußküvette. Es mußte vor allem auch darauf geachtet werden, daß auf dem Wege aus dem Rührgefäß durch die Küvette keine Veränderung in der Häufigkeitsverteilung der Tröpfchengrößen stattfand. Die Küvette mußte ferner ein genügend großes Fassungsvermögen besitzen und an Strahlengang und Tiefenschärfe der Mikroskopoptik angepaßt sein. Als Öl wurde 1-Methylnaphthalin verwendet, das bei 25 Torr und 123 bis 125° C vakuumdestilliert wurde. Diese für die eigentlichen Versuche verwendete Fraktion hatte eine Dichte von 1,0119 bei 20° C, war leicht gelblich und fluoreszierend. Als Mikroskop stand ein *Reichert*-Gerät zur Verfügung, das im Kleinbildnegativ eine Vergrößerung 14 : 1 lieferte. Als Kamera wurde eine *Exacta-Varex*, Modell 1953, verwendet. Die Häufigkeitsverteilung der Tröpfchendurchmesser wurde durch Auszählen der Negative bei 20facher Nachvergrößerung bestimmt. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurden etwa 115000 Teilchendurchmesser gezählt. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, die innerhalb der gleichen Versuchsreihe keine größeren Schwankungen als $20 \pm 0,5$ aufwies. Um gleichmäßige Anfangsbedingungen zu schaffen, wurde das 1-Methylnaphthalin als großer Tropfen einfließen gelassen und nachher mit der Rührung sofort begonnen. Insoweit keine gegenteilige Angabe gemacht ist, betrug der Ölgehalt der gerührten Flüssigkeit 1 Volumprozent. Aus Gründen der Raumersparnis teilen wir nachfolgend die charakteristischsten Ergebnisse mit und müssen im übrigen auf die Arbeit von *H. Stadler* (XXXVII) hinweisen.

Das Zweiphasensystem Öl/Wasser wurde mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers = U/min = 530 während 2 bzw. 4, 8, 16, 30 und 60 Min. gerührt. In dem oberen Teil der Abb. I ist wie auch in allen folgenden Abbildungen auf der Abszisse der Tropfendurchmesser in μ und auf der Ordinate die prozentuelle Volumshäufigkeit = *H* aufgetragen. (Über die hier analog dem Zermahlen fester Stoffe anwendbaren „Mahlungsfunktionen“ vgl. VI und XI.) Man entnimmt der Abb. I, daß bereits nach 2 Rührminuten der zu Beginn der Versuchsreihe auf dem Boden des Gefäßes eingebrachte Ölanteil mit einem Häufigkeitsmaximum bei 180 μ bereits weitgehend zerteilt ist. Eine weitere Rührung bewirkt bis etwa zur 30. Minute auch eine weitere Tröpfchenzerkleinerung, was auch in der Verschiebung des Häufigkeitsmaximums auf 120 μ zum Ausdruck kommt. Von da ab bewirkt ein weiteres Rühren keine Veränderung in dem Zustand der Emulsion, die nach der 60. Rührminute beobachtete Häufigkeitskurve ist gleich der nach der 30. Minute festgestellten. — In dem unteren Teil der Abb. I ist über der gleichen

Abszisse die Ordinate des *Gaußschen* Wahrscheinlichkeitsnetzes aufgetragen. In einem solchen Koordinatensystem bilden sich die Ergebnisse

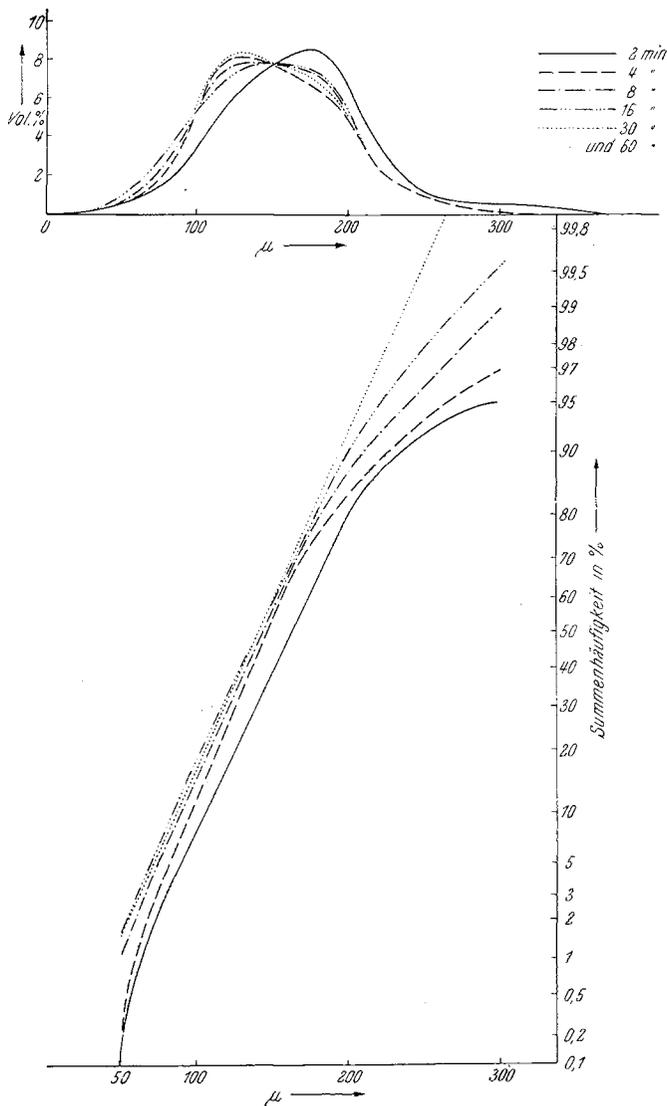


Abb. 1. Häufigkeitsverteilung ($=H$) der Tröpfchendurchmesser bei einer konstanten Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers = $U/\text{min} = 530$ und einer Rührdauer von 2 bzw. 4, 8, 16, 30 und 60 Min.

als eine durchgehende Gerade ab, falls der Tröpfchengrößenverteilung die *Gaußsche* Verteilung zukommt. Wie man aus der Abb. 1 sieht, trifft

dies nach einer Rührdauer von 2 Min. nur für einen Bereich mittlerer Tröpfchendurchmesser zu, während in dem Gebiete der größten und ebenso der kleinsten, Tröpfchen stark gekrümmte Kurven resultieren. Bei fortschreitender Rührung vergrößert sich dieses mittlere *Gaußsche* Gebiet und gleichzeitig erfährt der zugehörige geradlinige Ast eine Parallel-

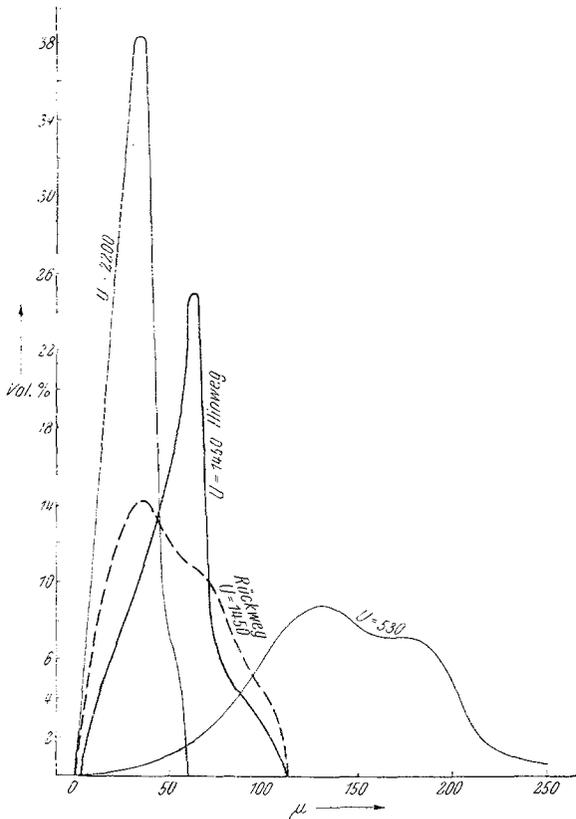


Abb. 2. Die Häufigkeitsverteilung (= *H*) der Tröpfchendurchmesser in den Endzuständen bei den Umdrehungsgeschwindigkeiten des Rührers = $U/\text{min} = 530$ bzw. 1450 bzw. 2200

verschiebung in der Richtung gegen die kleineren Tröpfchengrößen; nach 30 Min. gilt die *Gaußsche* Verteilung von den kleinsten bis zu den größten Tropfendurchmessern. Von diesem Zustand läßt sich sagen, daß er, unter den eingehaltenen Verhältnissen, einen Endzustand darstellt, an dem ein weiteres Rühren mit der gleichen Umdrehungszahl nichts mehr ändert. Die Gültigkeit der *Gaußschen* Verteilung scheint das Merkmal eines solchen Endzustandes zu sein. Die Änderung der Abweichung von der *Gaußschen* Verteilung während der Einstellung

auf den Endzustand gibt wesentliche Aussagen über die Kinetik dieses Einstellungsvorganges.

Nachdem die Emulsion mit einer Rührgeschwindigkeit = $U/\text{min} = 530$ während 60 Min. mit den vorangehend geschilderten Ergebnissen gerührt worden ist, wurde, ohne zu unterbrechen, die Rührgeschwindigkeit auf 1450 gesteigert und nach weiteren 60 Min. auf 2200, welche Rührgeschwindigkeit während 16 Min. eingehalten wurde. Der bei allen drei Rührgeschwindigkeiten erreichte Endzustand ist in den gleichen Koordinaten wie in Abb. 1 oben in der Abb. 2 graphisch dargestellt. In der gleichen Weise wie es in Abb. 1 mitgeteilt wurde, wurden auch die Zwischenzustände aller in Abb. 2 angegebenen Endzustände durch ihre Kurven H beobachtet und im einfachen bzw. Gaußschen Wahrscheinlichkeitsnetz gezeichnet. (Einzelheiten bei Stadler XXXVII.) Dabei muß vermerkt werden, daß die in Abb. 2 gezeichneten Kurven dem endgültigen Gleichgewichtszustand zwar recht nahe kommen, ohne ihn aber vollständig erreicht zu haben. Das ergibt sich sowohl aus der Kinetik der Einstellung wie auch aus der Diskussion der Kurven im Gaußschen Koordinatensystem. Überdies wurde die bei $U = 2200$ durchgeführte Zerteilung bereits nach 16 Min. abgebrochen und diese Beobachtung als Endwert in Abb. 2 eingetragen. Immerhin glauben wir, daß die Abb. 2 in den Kurven $U = 530$, $U = 1450$ (Hinweg) und $U = 2200$ eine allermindestens halbquantitative Angabe über die funktionelle Abhängigkeit der Endzustände der Häufigkeitsverteilung = H von der Rührgeschwindigkeit = U/min bringt.

Um solche Endzustände als thermodynamische Gleichgewichte ansprechen zu dürfen, müßte bewiesen werden, daß es sich hier nicht um ein Einfrieren der Einstellungsgeschwindigkeit handelt, sondern daß sich immer der gleiche Endzustand einstellt, unabhängig davon, bei welchem Ausgangszustand (fein oder grob dispers) der Emulsion man die Rührung beginnt. Bei einer gegebenen Emulgierungsanordnung mit bestimmtem U entspricht ein bestimmter Verteilungszustand dem Minimum an freier Energie, auf welchen sich das System, unabhängig von welcher Seite man kommt, einzustellen trachtet. Es ist so wie bei einem dissoziierbaren chemischen Stoff, der sich bei jeder Temperatur auf einen bestimmten von dieser Temperatur geforderten Dissoziationsgrad einstellen muß.

Bezüglich solcher Reversibilitätsversuche seien die folgenden Erfahrungen festgehalten: Der Übergang von einer feindispersen zu einer grobdispersen Emulsion kann sehr langsam erfolgen. Läßt man den in Abb. 2 mit $U = 2200$ bezeichneten Endzustand ohne jede Rührung stehen, so besteht kein Zweifel, daß das thermodynamische Gleichgewicht in der Richtung einer vollständigen Entmischung der beiden Phasen liegt. Die tatsächliche Beobachtung ergibt, daß dieser Weg nur sehr

langsam durchschritten wird und insbesondere auch, daß das bei $35\ \mu$ liegende Maximum sich auch während mehrerer Tage nur wenig nach rechts verschiebt.

Anders ist es, wenn man einen bei einem höheren U/min hergestellten Endzustand, einer einem niedrigeren U entsprechenden Rührgeschwindigkeit aussetzt. So haben wir den in Abb. 2 mit $U = 2200$ bezeichneten Endzustand einer Rührungs geschwindigkeit $= U/\text{min} = 1450$ während 60 Min. ausgesetzt, in welcher Zeit sich die Kurve $U = 2200$ in die viel größer disperse Kurve „ U_{1450} (Rückweg)“ wandelte. Wenn auch die Kurve „ $U = 1450$ (Hinweg)“ und „ $U = 1450$ (Rückweg)“ nicht als identisch bezeichnet werden können, so wird von diesen beiden Kurven doch weitgehend das identische Feld gedeckt und die Änderung im Sinne einer Reversibilität steht eindeutig fest. Vergleicht man ferner (vgl. oben) mit der hohen Einstellungsgeschwindigkeit bei dem eben bezeichneten Versuch mit dem Rührer von $U/\text{min} = 1450$, so geht eindeutig daraus hervor, daß der Rührer nicht nur die Funktion eines Zerteilers, sondern auch im hohen Maße diejenige eines Koagulators hat.

Da die weiteren Versuche über die thermodynamische Reversibilität und ebenso eine Wiederholung der Versuche mit einem System von 2 Vol.-% Methylnaphthalin grundsätzlich die gleichen Erkenntnisse brachten, kann auf ihre Wiedergabe hier verzichtet werden.

Verzeichnis der aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie und Physik publizierten Arbeiten über Zerkleinerungschemie (chronologisch geordnet, abgeschlossen Dezember 1956)

- I. G. F. Hüttig und R. Kieffer, Pulvermetallurgie, Angew. Chem. **64**, 41, 47f. (1952).
- II. O. Theimer, Über die statistische Mechanik von Zermahlungs vorgängen, Kolloid-Z. **128**, 1 (1952).
- III. O. Theimer und F. Moser, Über die Auswertung von Zermahlungs experimenten mit Hilfe von Zermahlungsfunktionen, Kolloid-Z. **128**, 68 (1952).
- IV. G. F. Hüttig, Neue Beobachtungen bei Zermahlungs vorgängen und deren Deutung, Dechema Monogr. **21**, 96 (1952).
- V. G. F. Hüttig, Zermahlungs vorgänge als chemisches Problem, Proc. Intern. Symp. React. Solids Gothenburg 1952, 980.
- VI. G. F. Hüttig, Die Mahlungsfunktionen, Mh. Chem. **84**, 272 (1953).
- VII. O. Theimer, Über die Kinetik von Zermahlungs vorgängen I, Kolloid-Z. **132**, 134 (1953).
- VIII. G. F. Hüttig und H. Sales, Zur Kinetik der Zermahlungs vorgänge, Z. Elektrochem. **57**, 534 (1953).
- IX. G. F. Hüttig, Zermahlungs vorgänge als chemisches Problem, Chem. Ing. Techn. **25**, 748 (1953).
- X. O. Theimer, Über die Kinetik von Zermahlungs vorgängen III, Kolloid-Z. **133**, 44 (1953).

- XI. *G. F. Hüttig, W. Ebersold und H. Sales*, Über eine sinnvolle Beschreibung und Beurteilung von Zermahlungsvorgängen und Mahlanordnungen, Radex-Rundschau 1953, 489.
- XII. *G. F. Hüttig*, Wissenschaftliche Probleme des Zerkleinerns von Kalk, Zement, Kalk, Gips 7, 151 (1954).
- XIII. *G. F. Hüttig und F. Moser*, Die Mahlungsfunktionen und die Kinetik der Zerkleinerungsvorgänge, Planseeber. 2, 15 (1954).
- XIV. *G. F. Hüttig, H. Sales und O. Staufengerger*, Zur Kinetik der Zermahlungsvorgänge I, Mh. Chem. 85, 588 (1954).
- XV. *G. F. Hüttig*, Wissenschaftliche Probleme des Zerkleinerns von Kalk, Schriftreihe d. Bundesverb. dtsh. Kalkind. 1, 103 (1954).
- XVI. *H. Sales und G. F. Hüttig*, Neuere Ergebnisse über die Kinetik von Zerkleinerungsvorgängen, Staub 1954, 363.
- XVII. *G. F. Hüttig, W. Simm und G. Glawitsch*, Zur Kinetik und Thermodynamik der Zermahlungsvorgänge II. — Die Anwendung radioaktiver Isotope, Mh. Chem. 85, 1124 (1954).
- XVIII. *G. F. Hüttig, W. Simm und G. Glawitsch*, L'application d'isotopes radioactifs aux études de broyage dans les Broyeurs à boulets, Vortrag Intern. Kongr. für reine und angew. Chemie, Brüssel 1955.
- XIX. *G. F. Hüttig und H. Sales*, The Grinding of Metal Powders, Symposium on Powder Metallurgy 1954. Spec. Report Nr. 58, Iron Steel Inst., London 1956, S. 8—10.
- XX. *K. Torkar und G. F. Hüttig*, The Designation of Powders and Sintered Materials by Means of Properties of the Pore Volume, Spec. Report Nr. 58, Iron Steel Inst., London 1956, S. 68—71.
- XXI. *G. F. Hüttig*, Die Anwendung von radioaktiven Isotopen und der Elektronenmikroskopie auf das Studium der Zermahlungsvorgänge, Dechema Monogr. 27, 160 (1956).
- XXII. *R. Klein*, Die Zerkleinerungs-Kinetik von praktisch homöodispersen Sand, Kolloid-Z., derzeit im Druck.
Weitere Veröffentlichungen von experimentellen Ergebnissen sind geplant in der Radex-Rundschau.

Dissertationen und Diplomarbeiten

- XXIII. *A. Langer*, Experimentelle Beiträge zur Kenntnis des Mahlvorganges, Dipl.-Arb. 1951.
- XXIV. *H. Schroth*, Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Mahlvorgänge, Dipl.-Arb. 1951.
- XXV. *F. Moser*, Versuche über die Mahlung verschiedener Modifikationen des SiO₂, Dipl.-Arb. 1952.
- XXVI. *W. Ebersold*, Studien über Zerkleinerung und Verschleißung in Kugelmöhlen, Dipl.-Arb. 1952.
- XXVII. *M. Mejač*, Versuche zur Frage nach der Reversibilität des Mahlungsvorganges, Dipl.-Arb. 1952.
- XXVIII. *A. Langer*, Über die Grenzen des Feinmahls in Kugelmöhlen, Diss. 1953.
- XXIX. *H. Sales*, Experimentelle Beiträge zur Frage nach dem Mahlungsgleichgewicht, Dipl.-Arb. 1953.
- XXX. *F. Moser*, Zur Kenntnis der Pulverkenngößen der Mahlung von Metallpulvern, sowie Beeinflussung der technologischen Eigenschaften von Sinterstählen durch diese, Diss. 1953.

- XXXI. *W. Simm*, Untersuchungen über Zermahlungsvorgänge unter Zuhilfenahme radioaktiver Isotopen, Dipl.-Arb. 1954.
- XXXII. *O. Staufjenberger*, Zur Kinetik der Zermahlungsvorgänge, Dipl.-Arb. 1954.
- XXXIII. *R. Faerbar*, Einfluß der Kugelgröße auf den Mahlungsverlauf in einer Kugelmühle, Dipl.-Arb. 1954.
- XXXIV. *H. Sales*, Untersuchungen über die Kinetik von Zerkleinerungsvorgängen, Diss. 1955.
- XXXV. *H. Orniq*, Tröpfchenverteilung in Emulsionen unter verschiedenen energetischen Verhältnissen, Dipl.-Arb. 1955.
- XXXVI. *W. Simm*, Untersuchungen über Zermahlungsvorgänge, Diss. 1955.
- XXXVII. *H. Stadler*, Verteilungsgleichgewicht und Kinetik des Zwei-Phasen-Systems Wasser/Öl bei verschiedenen Emulgierungsbedingungen, Dipl.-Arb. 1956.

Zur Kenntnis der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation

XVII. Kurze Mitteilung: Über die Reaktion von Harnstoff und Formaldehyd in Butanol

Von

G. Zigeuner und W. Hoselmann

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

Nach *Fahrenhorst*¹ soll bei Reaktion von äquimolaren Mengen Harnstoff und Formaldehyd in Butanol bei Anwesenheit von Alkali bei einer Umsetzungstemperatur von 80° kein Monomethylolharnstoff, sondern ein Addukt aus Harnstoff und Formaldehyd entstehen. Gegen diese Auffassung sprechen die bisher bekannten experimentellen Tatsachen, wonach Monomethylolharnstoff II nur unter Einhaltung sehr milder Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur 5° im wäßr. Bariumhydroxyd) synthetisierbar ist. Eine Überschreitung der von den Autoren^{2, 3} angegebenen Reaktionstemperatur bzw. Reaktionsdauer führt zur Weiterreaktion des Monomethylolharnstoffs II. Aus diesem Grunde ist kaum einzusehen, daß sich bei einer Reaktionstemperatur von 80° aus Harnstoff und Formaldehyd bei Anwesenheit von Alkali nur ein Additionsprodukt I als Vorstufe des Monomethylolharnstoffs II bilden sollte.

Bei Nacharbeitung des Versuches von *Fahrenhorst*¹ konnten neben großen Mengen Monomethylolharnstoff II der Dimethylenäther III

¹ *H. Fahrenhorst*, *Kunststoffe* **45**, 43 (1955).

² *E. Einhorn* und *A. Hamburger*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 24 (1907).

³ *E. Bois de Chesne*, *Kolloid-Beih.* **36**, 385 (1932).