

Die in dem letzten Jahrzehnt auftauchenden vielseitigen technischen Ideen, die auf eine Erweiterung der Verarbeitung und Verwertung der Kohle und ihrer Produkte hinausliefen, beschäftigten ihn sehr bald in hohem Maße.

Zur Verwendung des Teeres für die Befestigung und Entstaubung der Landstraßen wurde die Gesellschaft für Teerstraßenbau in Essen gegründet. — Die Notwendigkeit, für die gewinnbaren großen Mengen Naphthalin neuen Absatz zu schaffen, führte zu großindustrieller Herstellung der Hydrierungsprodukte des Naphthalins, des Tetralins und des Dekalins, für die sich im Kriege neue Absatzgebiete erschlossen hatten, und im weiteren Verlauf zu der Angliederung der Deutschen Hydrierwerke A.-G., Berlin/Rodleben. — Das Problem der Verkokung der Steinkohle bei niedrigen Temperaturen wurde auf Veranlassung des Bergbaus studiert. Eine besondere Gesellschaft, die Chemisch-Technische Gesellschaft m. b. H. in Duisburg, konstruierte Öfen für die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle und verkaufte sie an das Inland und das Ausland. — Die steigende Verwendung von Kunstharz, das aus Phenol bzw. Kresol und Formaldehyd sich nach dem Verfahren der Bakelite-Gesellschaft herstellen ließ, legte es nahe, auch an diesem Fabrikationszweig Interesse zu nehmen, um für die genannten beiden Steinkohlenteerprodukte gleichmäßigen und dauernden Absatz zu sichern. Spilker wußte daher Einfluß zu gewinnen auf eine große Kunstharzfabrik, die Aug. Nowack A.-G. in Bautzen. In weiterer Auswirkung dieser Gedanken beteiligte sich dann die Teerverwertung auch noch an einem Werk, welches die Verarbeitung dieser Kunstharze betreibt, an der Preßwerk A.-G. in Essen. — Als letztes und größtes Problem trat dann der Gedanke, zuerst von Bergius propagiert, an Spilker heran, die Kohle nicht auf dem Umwege über die Verkokung, sondern durch direkte Anlagerung von Wasserstoff zu „verflüssigen“. Auch dieses Problem wurde zusammen mit dem Ruhrbergbau in Angriff genommen. Nach Sicherung der erforderlichen Patente wurde eine große Versuchsanlage in Meiderich selbst errichtet, die zunächst versuchsweise Steinkohle und Steinkohlenteerprodukte, dann aber auch Braunkohlenteerprodukte und Mineralöle durch Hydrierung zu verarbeiten gestattete.

Leider waren durch die Ungunst der allgemeinen wirtschaftlichen Verhältnisse nicht alle diese Erweiterungspläne erfolgreich. Auf eine mit größter Energie und Ausnutzung aller Mittel durchgehaltene Kriegszeit, auf eine von politischen Unruhen durchsetzte Nachkriegszeit mit beispielloser Geldentwertung, auf eine die Ruhrindustrie völlig lahmlegende Besetzung mitten im Frieden durch die Feindmächte folgte eine Scheinblüte von kurzer Dauer, die schließlich endete in eine Zeit vorher nie gekannter weltwirtschaftlicher Depression. Die Zollmauern, die alle Länder um sich errichteten, schränkten den Absatz unserer deutschen Produkte von Monat zu Monat mehr ein und zwangen die deutsche Industrie auf allen Gebieten zur Aufgabe ihrer großen Projekte, da sich nirgends eine Rentabilität erzielen ließ. So waren auch die Spilerschen Gedanken zur Ausweitung des Arbeitsgebietes der Gesellschaft für Teerverwertung in ihrer Entwicklung teilweise gehindert, hatten sich doch die Grundlagen, auf denen ihre Wirtschaftlichkeit aufgebaut war, erheblich geändert.

Auch diese Zeit wird — so darf man mit Sicherheit annehmen — nur ein Übergang sein; und wenn auch die Problemstellung bei der vermehrten Durcharbeitung aller Gebiete immer enger werden wird, wenn auch die wirtschaftlichen Schwierigkeiten wegen der vielfachen Umstellung der Weltwirtschaft und wegen der erhöhten Intensivierung der Konkurrenz wesentlich größer bleiben werden, als sie früher waren, so wird doch die fruchtbringende Ausnutzung dieser Ideen sich nicht aufhalten lassen.

Und wenn wir Herrn Dr. Spilker, der mit unverminderter Arbeitskraft und Frische heute noch mit 70 Jahren an der Spitze des von ihm geschaffenen Unternehmens und seiner weitverzweigten Beziehungen steht, einen Wunsch für die weiteren Jahre mitgeben dürfen, so ist es der, daß auf all diesen, im letzten Jahrzehnt in Angriff genommenen Arbeitsgebieten ihm noch reiche Erfolge beschieden sein mögen, daß es ihm gelingen möge, führend mitzuwirken an der Wiedererstarkung und Wiederaufrichtung unserer deutschen chemischen Industrie, die heute mehr als je des Rates alterfahrener Praktiker und hervorragender Wissenschaftler bedarf.

H. Ihlder. [A. 62.]

Hochdruckhydrierung und Fettchemie.

Von Prof. Dr. WALTHER SCHRAUTH, Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

(Eingeg. 15. Juni 1933.)

Die katalytische Hydrierung der Fette und Öle führt bekanntlich zu Produkten, in denen lediglich die vorhandenen Doppelbindungen der Fettstoffe durch Wasserstoff abgesättigt sind, die chemische Konstitution des angewandten Materials im übrigen aber unverändert geblieben ist. Der Prozeß wird im allgemeinen bei relativ niedrigen Drucken (3–15 at) und bei mäßigen Temperaturen (160–180°) durchgeführt, der Wasserstoffverbrauch liegt im Durchschnitt bei etwa 100 m³ pro Tonne.

Diese Bedingungen irgendwie zu ändern, lag vom technischen Gesichtspunkt aus kein Anlaß vor, da die Titererhöhung der Fettstoffe, die sogenannte „Fetthärtung“, ohne Schwierigkeiten auch im großtechnischen Betriebe in der genannten Weise erreichbar ist. Mit der Entwicklung der Hochdruckhydrierverfahren mußte jedoch der Gedanke aufkommen, auch Fettstoffe bei hohen Temperaturen mit hochkomprimiertem Wasserstoff zu behandeln. Die Ergebnisse solcher Versuche

waren vom technischen Standpunkt aus jedoch stets unbefriedigend, da lediglich eine Decarboxylierung und eine mehr oder weniger weitgehende Spaltung des Gesamtmoleküls zu niedrig siedenden Benzenen beobachtet wurde, wie sie ähnlich, aber wirtschaftlicher, auch bei einer gleichartigen Behandlung von Mineralölen erhalten werden¹⁾. Die Reaktionstemperaturen lagen in all diesen Fällen bei etwa 450°. Der Druck betrug in der Regel einige hundert Atmosphären.

Der Spezialforscher durfte jedoch annehmen, daß die in den Fettsäuren und ihren Estern gebundene Carboxylgruppe dem reduzierenden Einfluß hochkomprimierten Wasserstoffs auch in anderem Sinne zugänglich sein würde, da es im besonderen der Verlauf der Methanolsynthese erwarten ließ, daß die bei der Reduktion der Carboxylgruppe primär entstehende Hydroxylgruppe unverändert erhalten werden könnte, sofern sich Tempe-

¹⁾ Vgl. u. a. Chem. Ztrbl. 1923, IV, 34; 1924, I, 2029.

ratur und Druck in bestimmten, durch die Reaktion bedingten Grenzen hielten. Es war also eine Sache des Experiments, festzustellen, ob sich Fettsäuren bzw. natürliche Fette unter Anwendung spezifischer Katalysatoren auf dem Wege der Hochdruckreduktion in ähnlicher Weise wie die freie Kohlensäure zu Endprodukten alkoholischen Charakters würden abwandeln lassen, und ob es sich ermöglichen ließ, die so erhaltenen Fettalkohole in wirtschaftlicher Weise den Verwendungszwecken zuzuführen, die sich ohne weiteres aus ihrer chemischen Konstitution ableiten ließen.

Die Aufgabe ist, wie bekannt²⁾, seit längerem in vollem Umfange gelöst worden, und es bietet keinerlei Schwierigkeiten mehr, Fettsäuren oder deren natürliche und künstliche Ester nach dem Hochdruckhydrierverfahren auf Fettalkohole heute auch im größten Maßstab zu verarbeiten. Von Interesse ist es jedoch, hier hervorzuheben, daß der Hydrierungsprozeß vielleicht über die von *Normann*³⁾ vermuteten Reduktionsstufen auch im großtechnischen Betrieb Zwischenprodukte entstehen läßt, die einen Rückschluß auch auf die natürlichen Vorgänge der Wachsbildung erlauben dürften. Werden nämlich natürliche Fette oder Fettsäuren unter hohem Druck nur insoweit mit Wasserstoff behandelt, daß die Verseifungszahl des Reaktionsproduktes auf die Hälfte derjenigen des Ausgangsmaterials zurückgeht, so entstehen ausschließlich Wachsester, in denen je ein Molekül Fettalkohol mit einem Molekül unreduzierter Fettsäure verbunden ist. Die Bildung dieses Zwischenproduktes ist derartig eindeutig, daß der Hydrierungsprozeß ohne weiteres zur Herstellung auch synthetischer Wachse benutzt werden kann, sofern nur geeignete Rohmaterialien zur Verfügung stehen. Solche Rohmaterialien sind aber beispielsweise in den Fettsäuren des Montanwachses, im Rüßöl und dergleichen vorhanden, und es erscheint daher als durchaus möglich, eine Anzahl der bisher aus dem Ausland importierten Naturwachse, wie beispielsweise das Bienen- und Carnaubawachs, durch solche im Inland erzeugten synthetischen Produkte zu ersetzen.

Geht man jedoch über die hier behandelte Reduktionsstufe hinaus, so werden auch die in den Wachsen noch gebundenen Fettsäuren unter Aufspaltung des Gesamt-moleküls in Fettalkohole verwandelt, die Verseifungszahl sinkt auf Null, und es entstehen Endprodukte, die bei Berücksichtigung aller technisch wichtigen Bedingungen frei von Kohlenwasserstoffen sind und für die Weiterverarbeitung auf Ester, Äther und andere Derivate ohne weiteres verwandt werden können. Selbstverständlich kann bei der Reduktion von Oxyfettsäuren oder Polycarbonsäuren der Prozeß in vielen Fällen so geleitet werden, daß ausschließlich mehrwertige Alkohole entstehen. Adipin- und Sebacinsäure ergeben die entsprechenden, endständig substituierten Glykole, aus dem Ricinusöl entsteht das entsprechende Octadecandiol, das mit dem Charakter des mehrwertigen Alkohols die durch den Fettcharakter bedingten Eigenschaften verbindet.

Der technische Wert der Fettalkohole ist nun bekanntermaßen im wesentlichen durch ihre physikalischen Eigenschaften begründet, die ihrerseits wieder durch die polare chemische Konstitution bedingt sind⁴⁾. Äußerlich ähneln sie in der gesättigten Reihe den Paraffinen, in der ungesättigten hochsiedenden Mineralölen, doch lassen sie sich infolge ihrer polaren Konstitution weit

leichter als diese durch Seifen oder seifenähnliche Produkte emulgieren. Auch von Grenzflächen werden sie leichter adsorbiert als Kohlenwasserstoffe, und die adsorbierten Fettalkoholschichten ihrerseits werden von den Grenzflächen wieder mit weit höherer Kraft adhäsiv festgehalten⁵⁾. Die Fettalkohole sind daher geradezu ideale Fettungsmittel für Metalle, Faserstoffe und andere, durch große Oberflächenentwicklung charakterisierte Materialien, zumal da Fettsäuren und fette Öle infolge ihres aggressiven Charakters und ihrer chemischen Veränderlichkeit in solchen Fällen häufig nicht befriedigen. Auch bei der Herstellung kosmetischer Fettpräparate und dergleichen sind sie aus gleicher Begründung besonders wertvoll. Als reine Schmiermittel bzw. als Bestandteil von Schmiermitteln, etwa für feinmechanische Zwecke, sind sie den Paraffinkohlenwasserstoffen bei gleicher Viskosität weitgehend überlegen, weil sie sich ähnlich wie die Fettsäureglyceride auf Oberflächen sowie zwischen den Gleitflächen in charakteristischen Filmen anordnen⁶⁾, Ölfilme „aktivieren“ und Orientierungsregelmäßigkeiten aufweisen, die den späterhin von *Harkins* und *Langmuir* an den Ölfilmen auf Wasser studierten Erscheinungen durchaus entsprechen.

Bedeutungsvoller als diese Verhältnisse ist jedoch vom technologischen Standpunkt aus betrachtet die Tatsache, daß sich die Fettalkohole durch Behandlung mit sulfurierenden Mitteln, durch Amidierung und dergleichen leicht in wasserlösliche Derivate überführen lassen und auf diese Weise Kondensationsprodukte ergeben, die auch in Form ihrer Salze seifenartige Stoffe von höchster capillarer Kraft darstellen. Während die Verseifung der Fettsäuren aber stets nur zu dem gleichen „Seifentypus“ führt, in welchem das negative Ion Träger der Wirkung ist, lassen sich von den Fettalkoholen verschiedenartige Typen ableiten, von denen die durch Sulfurierung entstehenden Schwefelsäureester und Sulfonsäuren als Alkalisalze zwar den Fettsäureseifen entsprechen, die durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen und nachfolgende Neutralisation erhaltenen Substanzen aber Produkte darstellen, in denen das Kation Träger der Wirkung ist. Neben ihnen lassen sich endlich aber auch nicht dissoziierende Verbindungen herstellen, die, wie die mit Polyglykolen und -glycerinen, Zucker und dergleichen gebildeten Äther, wasserlöslich oder quellbar und als Seifenersatzstoffe in vielen Fällen (Naphthol-AS-Färberei) ebenfalls verwendbar sind.

Von ihnen allen haben jedoch bisher nur die Schwefelsäureester die derzeitig vorausgesagte größere Bedeutung erlangt, da sie als „kalkbeständige Seifen“ sowohl in der Textilveredlung als auch im wesentlichen als Wollwaschmittel erfolgreich eingeführt werden konnten⁷⁾. Für viele Zwecke allerdings wurde es als lästig empfunden, daß die Trübungspunkte der aus „Hochdruckalkoholen“ hergestellten Sulfosalze in harten Wässern relativ hoch lagen, und daß klare Lösungen in der Regel erst bei Temperaturen oberhalb 50° erhältlich waren.

Aus den Arbeiten von *Rosenmund* und *Zetzsche*⁸⁾ ist es nun aber bekannt, daß mit einer gewissen Vergiftung der Katalysatoren die Möglichkeit besteht, Hydrierungsprozesse in bestimmte Richtungen abzulenken, dergestalt etwa, daß mit einer Verminderung des aktiven Zustandes die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs erhalten, die Anlagerung von Wasserstoff an Doppel-

²⁾ Vgl. *Schrauth, Schenck u. Stickdorn*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1314 [1931].

³⁾ Vgl. *Ztschr. angew. Chem.* 44, 716 [1931].

⁴⁾ Vgl. *Schrauth, Chem.-Ztg.* 55, 3, 16 [1931].

⁵⁾ Vgl. *Speakman u. Chamberlain*, Nature 1932, 274; ferner *Hardy*, Philos. Trans. Roy. Soc. London (A) 230, 1 [1931].

⁶⁾ Vgl. *Hardy*, Proceed. Roy. Soc. London (A) 88, 303 [1913].

⁷⁾ Vgl. *Schrauth*, Kalkbeständige Seifen, Seifensieder-Ztg. 1931, Nr. 5.

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1481 ff. [1923].

bindungen aber unterbunden wird. Es lag daher nahe, diese Methodik auch auf den hier interessierenden Arbeitsprozeß anzuwenden, da nach dem anfänglich allein durchgeführten Verfahren auch aus ungesättigten Fettsäuren ausschließlich gesättigte Alkohole entstanden und für die Bildung ungesättigter Alkohole lediglich andere, großtechnisch kaum anwendbare Methoden^{o)} zur Verfügung waren. Im Verfolg der durchgeführten Untersuchungen bietet nunmehr aber auch die Großfabrikation ungesättigter Fettalkohole mit hoher Jodzahl kaum noch Schwierigkeiten, so daß dieselben heute ebenfalls in beliebigen Mengen geliefert werden können.

Diese Tatsache ist von ganz besonderer Bedeutung, weil die ungesättigten Fettalkohole, wie beispielsweise der Oleinalkohol und seine Homologen, in Form ihrer Sulfonate (Schwefelsäureester) Eigenschaften besitzen, die sich sehr weitgehend von den Eigenschaften der gesättigten Produkte unterscheiden. Wie bei den Fettsäureseifen liegen auch hier die Trübungspunkte besonders in harten Wässern weit niedriger als in der gesättigten Reihe, so daß es durchaus möglich ist, nunmehr auch Fettalkoholsulfonate herzustellen, die, wie etwa das Igepon, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen auch in härtesten Wässern klar löslich sind, gleichzeitig aber ein Schaum- und Waschvermögen besitzen, das dem der gewöhnlichen Seifen nicht nur nahesteht, sondern nicht unerheblich überlegen ist.

Die Behandlung all dieser Fragen würde jedoch ohne große Bedeutung sein, wenn der hier besprochene Ge-

^{o)} Vgl. Bouveault u. Blanc, Compt. rend. Acad. Sciences 136, 1976; 137, 60 [1903].

samtprozeß nicht auch wirtschaftlich durchführbar wäre, d. h. wenn die in der geschilderten Weise herstellbaren Sulfonate als „kalkbeständige Seifen“ nicht auch wirtschaftlich mit gewöhnlichen Handelsseifen konkurrieren könnten. Es ist daher notwendig, darauf hinzuweisen, daß sich das Hochdruckhydrierungsverfahren, von dem spezifischen Charakter der Katalysatoren abgesehen, lediglich durch Temperatur und Druck von einem gewöhnlichen Hydrierungsprozeß unterscheidet, der heute an vielen Stellen der fettverarbeitenden Industrie im größten Ausmaß mit billigen Mitteln zur Durchführung kommt. Weiter ist zu beachten, daß die relativ schwere Sulfo-Gruppe, die einen erheblichen Teil des Gesamtmoleküls bildet, dem Alkoholmolekül äußerst preiswert eingefügt werden kann, und daß sich die Weiterverarbeitung der primär gewonnenen Sulfonate im übrigen in nichts von den in der Seifenindustrie heute üblichen Methoden unterscheidet. Beachtet man weiter, daß in einem gewöhnlichen wasserfreien Seifenkörper etwa 90% Fettsubstanz, in einem wasserfreien Fettalkoholsulfonat aber nur etwa 60–65% Fett enthalten sind, und unterstellt man es nach den in der Wollwäsche gemachten Erfahrungen als richtig, daß die Wirkungsstärke eines Sulfonates mit 30% Fettgehalt etwa die zwei- bis dreifache einer gewöhnlichen 60%igen Handelsseife ist, so dürfte das besprochene Verfahren geeignet sein, den für technische Zwecke erforderlichen Fettbedarf nicht unwesentlich einzuschränken und demzufolge auch vom Gesichtspunkt der deutschen Handelsbilanz Anspruch auf die ihm gebührende Beachtung haben. [A. 61.]

Die Quellung von Kalken und ihre Bedeutung für die Baupraxis.

Von Dr. WALTER DAWIHL, Chemisches Laboratorium für Tonindustrie, Berlin.

(Eingeg. 29. Mai 1933.)

Vorgetragen am 23. Mai 1933 bei der Tagung des Vereins Deutscher Kalkwerke.

Das Aufquellen von gebranntem Kalk durch Zusammenbringen mit Wasser ist ein hauptsächlich Gütemaßstab für die Beurteilung von Branntkalken. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Ergiebigkeit von gebranntem Kalk von einer ganzen Anzahl von Faktoren bestimmt wird, deren Auswirkung im einzelnen noch nicht völlig geklärt ist.

In Abb. 1 ist auf Grund von Ergebnissen aus dem

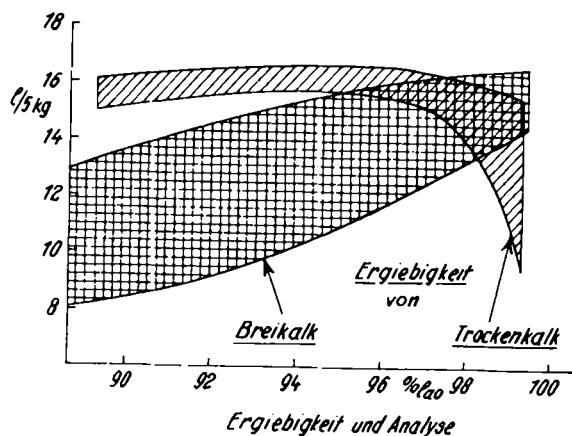


Abb. 1.

Tonindustrie-Laboratorium und aus der Literatur die Ergiebigkeit, ermittelt nach dem Verfahren der Leitsätze, in Litern Breikalk bzw. trocken gelöschtem Kalk, bezogen auf 5 kg Branntkalk, in Abhängigkeit von dem Gehalt an Calciumoxyd, bezogen auf den geglühten Zustand, dargestellt. Die schwarz angelegte Fläche stellt die Ergiebigkeit für Breikalk, die schwarz gestrichelte

für Trockenkalk, letztere bezogen auf den gelaufenen Zustand, dar. Aus dem Bild erkennt man zunächst, daß die Ergiebigkeit für den Breikalk innerhalb erheblicher Grenzen schwankt (in dem betrachteten Bereich schwankt die Ergiebigkeit zwischen etwa 8 l und etwa 16 l) und nicht von der chemischen Gesamtanalyse allein abhängt, sondern daß verschiedene Kalksteine mit gleichem Gehalt an Calciumoxyd verschieden große Ergiebigkeit zeigen können. Eine Tendenz zur Steigerung der Ergiebigkeit mit steigendem Gehalt an Calciumoxyd ist aber unverkennbar. Insbesondere sei darauf hingewiesen, daß von acht Kalksteinen, die einen Gehalt von über 99,5% Calciumoxyd besaßen, die Ergiebigkeiten nur zwischen 15,0 und 16,3 l schwankten.

Die schwankende Ergiebigkeit bei Kalksteinen mit höherem Gehalt an fremden Beimengungen, insbesondere in dem Bereich zwischen 90 und 97% Calciumoxyd, kann auf den Brand und auf die verschiedene Verteilungsform der fremden Beimengungen zurückgeführt werden. Ein Gehalt von 3% fremden Beimengungen in Form von Quarz, womöglich noch in gröberer Verteilung, wird sich ganz andersartig auswirken können als ein Gehalt von 3% Ton oder Magnesiumoxyd. Weiterhin ist auch der Grad der Verteilung der fremden Beimengungen von Bedeutung. Schichten- oder bänderartig verteilte Beimengungen beeinflussen das Verhalten des gebrannten Kalkes ganz anders als die gleichen Mengen von Beimengungen in gleichmäßiger Verteilung. Der ganze Charakter des Rohmaterials und die Art des Brennens sind also von wesentlichem Einfluß auf den erzielten gelöschten Kalk.

Die schwarz gestrichelte Fläche, die die Ergiebigkeit der Trockenkalk für den gelaufenen Zustand dar-