

## Über die Bedeutung der Emulsionen als Verteilungsform.

Von Dr. HANS SCHIRADER.

Aus dem Forschungslaboratorium der Th. Goldschmidt A.-G., Essen.

(Eingeg. 15. Juni 1936.)

Die nachstehenden Ausführungen stellen einen Versuch dar, die Bedeutung der Emulsionen als Verteilungsform der wasserunlöslichen flüssigen Stoffe für die Lebensvorgänge in der Natur, sowie für die Wissenschaft und Technik in kurzen Überblicken herauszustellen. Sie sind mitveranlaßt von dem Wunsche, die Aufmerksamkeit der deutschen Wissenschaft mehr als bisher auf dieses Gebiet zu lenken.

Die wissenschaftliche Erforschung der Emulsionen hat sich im wesentlichen erst in diesem Jahrhundert entwickelt. Das einzige — englische — Werk, das die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Gebietes umfassend wiedergibt, ist vor kaum einem Dutzend Jahren in erster Auflage erschienen. Und doch ist die Bedeutung, welche diese Verteilungsform für die Lebensvorgänge der Organismen einerseits, wie auch für eine ganze Reihe von Erzeugnissen der Technik andererseits besitzt, ganz außerordentlich. Überall, wo Fette und Öle bewegt, verteilt, abgelagert und wieder beweglich gemacht werden, bedient sich die Natur der Emulsionen als Hilfsmittel, und zu gleichen Zwecken hat die Technik es verstanden, diese Verteilungsform in größtem Maßstabe zu ihrem Nutzen zu verwenden.

Wenn wir von den Vorgängen der Natur als Beispiel nur die uns nächstliegenden, nämlich die in unserem Körper sich abspielenden, heranziehen, so stoßen wir sogleich auf die genannten, allgemein wichtigen Zwecke der Emulsionsform, nämlich die Zerteilung und Fortbewegung der Öl- oder Fettstoffe mit Hilfe wässriger Flüssigkeit und deren gleichmäßige Verteilung auf eine ausgedehnte feste Oberfläche. Unser Körper führt seinen Geweben die für Aufbau und Erhaltung nötigen Stoffe i. allg. in wässriger Lösung zu, die in den Verdauungsorganen unter Abbau der festen Nahrungsstoffe erzeugt wird. Nur die Fette machen eine Ausnahme. Für diese ist die feine Verteilung, die Emulsion, die Verarbeitungsform für den Körper. Im Darin dient die Emulgierung des Fettes der leichteren Verseifung. Nach dem Durchtritt der Fettsäuren durch die Darmwand bildet sich aus Fettsäuren und Glycerin Fett sogleich wieder zurück und wird als Emulsion zur Ablagerung in die Gewebe geschwemt. Auch die Wiederfortführung des Fettes von dort geschieht als Emulsion.

Für die Säugetiere und Vögel (und wohl auch für die Fische — und wie ist es bei den niederen Organismen?) ist das Fett schon in Emulsionsform und zwar als zerteilte Phase in der ersten Nahrung, nämlich in der Milch, dem Eigelb, enthalten.

An diese Tatsachen knüpft sich eine Unzahl von Fragen und ungelösten Aufgaben. Welche Kräfte, welche Emulgatoren regeln die Überführung, Ablagerung, Ablösung der Fette? Welche Rolle spielt z. B. das auch als technischer Emulgator geschätzte, in den Zellen allgegenwärtige Cholesterin? Manches ist uns bereits länger bekannt, so die entgiftende Wirkung von Cholesterin oder auch von anderen emulsoiden Stoffen. Aber i. allg. steht die Erforschung der biologischen Bedeutung dieses Gebietes erst am Anfang, obwohl ihre Dringlichkeit anerkannt wird.

Anknüpfend an die Feststellung, daß alle normalen Fette im Protoplasma des lebenden Organismus flüssig sind, weist R. Degkwitz<sup>1)</sup> darauf hin, daß dort also nicht nur eine Phasengrenze fest-flüssig besteht, sondern „auch

eine umfangreiche Grenzfläche flüssig-flüssig, mit einer ganz anderen Kinetik und einer viel größeren Variationsgrenze als die Phasengrenze fest-flüssig“. Er widmet dann der Darstellung der bisher bekannten Tatsachen dieses Gebietes einen breiten Raum, um daran anschließend über ausgedehnte physiologische Versuchsarbeiten zu berichten. Aber wie aus diesen hervorgeht, sind die Schwierigkeiten, die physiologischen Wirkungen und Bedingtheiten der Emulsionen zu klären, nicht gering. Immerhin ist man bereits so weit gegangen, als Heilverfahren Emulsionen feinster Verteilung in kurzen Zeitabständen intravenös dem Körper zuzuführen, um so die Adsorption toxischer Stoffe im Blut zu erreichen<sup>2)</sup>.

Die Technik ist für die Herstellung der Emulsionen bisher weitgehend auf das rein empirische Vorgehen angewiesen. Im Mittelpunkt für die Herstellung einer bestimmten Emulsion steht die Auffindung eines geeigneten Emulgators, der, ähnlich wie ein Katalysator, auf die verlangte Leistung abgestellt sein muß. Daher bildet auch der Emulgator und die Voraussage seines Verhaltens unter bestimmten Bedingungen die Hauptaufgabe der wissenschaftlichen Erforschung des Emulsionsgebietes. Der Emulgator ist sozusagen der Träger der Emulsion, und keine äußere Bearbeitung kann helfen, wenn dieser nicht über die nötigen Eigenschaften verfügt. Er verleiht der Emulsion Zerteilungsart, Zerteilungsgrad und Beständigkeit und beeinflußt ihren Fließgrad. Da von der Darstellung neuer Emulgatoren mit hochwertigen Eigenschaften der technische Fortschritt auf dem Emulsionsgebiet in erster Linie abhängt, hat sich die Industrie in steigendem Maße dieser Aufgabe zugewandt. Und zwar sind es vor allem die Gebiete der Faserstoffverarbeitung und der Hautpflege, denen diese Arbeiten zugute gekommen sind.

Gehen wir nunmehr auf die einzelnen Bereiche technischer Emulsionen näher ein.

Wesentliche Teile unserer Nahrungsmittel bestehen aus Emulsionen. Milch und Ei, die beide den natürlichen Zustand darstellen, wurden bereits erwähnt. An Verarbeitungserzeugnissen sind in erster Linie in der Reihenfolge ihrer mengenmäßigen Erzeugung Margarine, Butter, Sahne und Mayonnaise zu nennen. Von diesen werden Margarine und Mayonnaise aus reinen Fetten künstlich hergestellt.

Die Margarineherstellung hat bekanntlich seit ihrer Erfindung im Jahre 1870 eine ungeheure Entwicklung in der Hand länderspannender Konzerne gefunden. Der Menge ihrer Erzeugung nach steht die Margarine an der Spitze aller technisch dargestellten Emulsionen. Die allein in Deutschland in den letzten Jahren hergestellte Menge belief sich auf jährlich rund 400000 t im Werte von über 200 Mill. RM. Sie ist übrigens als das Nahrungsmittel gekennzeichnet, bei dessen Herstellung zum erstenmal in größtem Maßstabe eine chemische Umsetzung, nämlich die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Fette zwecks ihrer Härtung eine bedeutende Rolle spielt. Eine eingehende Darstellung mit geschichtlicher Einführung und sorgfältiger Sammlung des Schrifttums verdanken wir Clayton<sup>3)</sup>.

Butter und Margarine nehmen hinsichtlich der Art ihrer Emulsionsform eine Sonderstellung ein, indem bei ihnen das Fett die geschlossene, die wässrige Flüssigkeit die zerteilte Phase darstellt. Nur ein kleiner Teil aller technischen Emul-

<sup>1)</sup> R. Degkwitz: *Technical Aspects of Emulsions*, London 1935, S. 5.

<sup>2)</sup> Margarine, London 1920.

<sup>1)</sup> Lipide und Ionen, Dresden und Leipzig 1933.

sionen ist noch von der gleichen Art, während weitauß die meisten Emulsionen, deren Verwendungszweck vorwiegend in der leichten Verteilung der Fettphase auf ausgedehnte feste Oberflächen liegt, der Art Öl in Wasser angehören.

Die genannten emulsoiden Nahrungsmittel sind in der Tabelle nebst ihrem Fettgehalt in runden Zahlen und ihrer Emulsionsart aufgeführt.

	Fettgehalt %	Art der Emulsion
Milch . . . . .	3	Öl in Wasser
Sahne . . . . .	10—40	Öl in Wasser
Mayonnaise . . . . .	65—83	Öl in Wasser
Butter . . . . .	80 u. mehr	Wasser in Öl
Margarine . . . . .	80 u. mehr	Wasser in Öl

Milch und Sahne sind als Öl-in-Wasser-Emulsionen sehr angenehme Nahrungsmittelformen eines Fettes, und selbst Mayonnaise mit dem gleichen Fettgehalt wie Butter oder Margarine wird dank ihrer Emulsionsart weniger „fettig“ empfunden als die beiden letzten, die nur in der Verdünnung z. B. als Brotaufstrich zusagen. Milch und Sahne sind auch als Zusätze zu Getränken und Speisen geschätzt, weil sie sich leicht und vollständig mit wässrigen Flüssigkeiten wie Kaffee, Tee, gezuckerten Fruchtsäften (Rahmeis) vermischen lassen, eine Eigenschaft, die sie der Art ihrer Emulsion Öl in Wasser verdanken.

Auf dem Gebiet der Arzneimittel findet man die verschiedensten Salbenarten und flüssigen Emulsionen teils für äußere, teils für innere Anwendung. Hier wie in der Kosmetik ist die Ermittlung physiologisch geeigneter Emulgatoren eine Hauptaufgabe. Die als Arzneimittel für Mensch und Tier bedeutendste ist die Lebertranemulsion, die in Geschmack und Bekümmerlichkeit dem reinen Tran wesentlich überlegen ist.

Über Emulgatoren in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie ist kürzlich von *Hesemann*<sup>4)</sup> berichtet worden.

Zu der „Eroberung der Menschheit“ durch die Kosmetik in den letzten zehn Jahren haben die als Hautkrems und sonstige Körperpflegemittel auf den Markt kommenden Emulsionen einen wesentlichen Anteil beigetragen. Die Industrie steht in diesen Gebieten vor der bedeutenden Aufgabe, nicht nur für entsprechende Emulgatoren zu sorgen, sondern auch die übrigen bisher weitgehend gebrauchten, aber wesentlich körperfremden und somit die letzten Ansprüche noch nicht erfüllenden Bestandteile der Hautpflegemittel durch physiologisch begründete und entsprechend wirksame zu ersetzen.

Die wichtigsten Emulsionen der Kosmetik, die Hautkrems, zeigen gleich den Emulsionen aus der Gruppe der Nahrungsmittel und Arzneimittel die Besonderheit, daß sie teils der Art Öl in Wasser, teils der Art Wasser in Öl angehören. Und zwar bilden die erste Gruppe die fettarmen, die sogenannten Tageskrems, während die zweite die mäßig bis sehr fettreichen Krems verschiedener Verwendung ausmachen.

Meistens sind die Salben dazu bestimmt, der Haut Fett zuzuführen. Manchmal sind sie auch Träger von Arzneimitteln, die der wässrigen wie der Fettphase zugefügt sein können. Eine Salbe ermöglicht es, die darin in (innerhalb gewisser Grenzen) beliebiger Konzentration vorhandenen Stoffe in sehr bequemer und angenehmer Weise über eine verhältnismäßig große Hautfläche zu verteilen, wobei der dünne Film sehr schnell in die Haut einzieht und verschwindet. Mit reinem Fett oder Öl erhält man meist eine starke Durchtränkung und Glanzwirkung, die beide namentlich im Gesicht und an den Händen unerwünscht sind. Besonders leichte Verteilung erlauben natürlich flüssige Emulsionen.

Bei Anstrichfarben und Lacken besteht, ähnlich wie bei Salben, die Aufgabe, eine bestimmte Stoffmenge gleichmäßig über eine Fläche zu verteilen. Die Ölfarben

und insbesondere die Lacke enthalten häufig, um gute Streich- oder Spritzfähigkeit zu erzielen, organische Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel, die beim Trocknen verdunsten. Bei Verwendung einer Emulsion solcher Anstrichmittel lassen sich organische Verdünnungsmittel durch Wasser ersetzen und ersparen. Die jetzige Knappheit an Öl hat der Herstellung von Anstrichmitteln in Form ölsparender Emulsionen einen besonderen Anreiz gegeben, wobei zugleich der fortgeschrittene Stand der Emulsionstechnik die Lösung der Aufgabe begünstigen wird<sup>5)</sup>.

Eine außerordentliche Ausdehnung hat bei uns und in anderen Ländern in den letzten Jahren nach dem Kriege die Verwendung von Bitumenemulsionen zur Herstellung von Straßendecken genommen. Hier waren die wesentlichen Anforderungen an das Erzeugnis, lagerbeständige Emulsionen bestimmten Bitumengehalts zu schaffen, die bei der Verarbeitung eine vorgeschriebene Zerfallsgeschwindigkeit zeigen und deren Bitumen nach der Abscheidung auf dem Gestein mit Wasser die Emulsionen nicht mehr zurückbildet, sondern das Gestein dauerhaft verbindet<sup>6)</sup>. Die Technik hat dieser Aufgabe durch Schaffung einer Reihe von Emulsionstypen entsprochen, die nach Verwendungszweck in dem von der Forschungsgesellschaft für das Straßenwesen herausgegebenen Merkblatt<sup>7)</sup> eingeordnet sind.

In den Bitumenemulsionen sollen mindestens 50% Bitumen als zerteilte Phase enthalten sein. Das Wasser als geschlossene Phase stellt wegen seiner Zweckmäßigkeit und Billigkeit das denkbar beste Verflüssigungsmittel für das zähe Bitumen dar. Durch Verwendung der Bitumenemulsion erreicht man auf kaltem Wege in bequemster Weise einen sehr gleichmäßigen Überzug von Bitumen über die Gesteinsoberfläche, sowie gegebenenfalls eine Ausfüllung von Spalten und Rissen, wie man sie mit der wasserfreien Bitumenmasse nur in geschilderzenem Zustand mit wesentlich größerem Aufwand erzielen kann.

In der Lederindustrie wird die Fettung des Chromleders hauptsächlich durch Verwendung von Emulsionen vorgenommen. Hierbei handelt es sich um die gleichmäßige Verteilung einer bestimmten Fettmenge auf eine große Faseroberfläche, indem das Fett nicht nur die Oberfläche des Leders fetten, sondern auch in die Tiefe dringen soll. Mit der wissenschaftlichen Bearbeitung der Lederzubereitung überhaupt hat auch über den auf den ersten Blick so einfach erscheinenden Vorgang des „Fettlickerns“ eine erfolgreiche Forschungstätigkeit eingesetzt<sup>8)</sup>.

Von größter Bedeutung sind die Emulsionen für die Behandlung von Faserstoffen, also in erster Linie Papier, Baumwolle, Wolle, Seide, Kunstseide, sei es, daß die natürlichen oder für die Verarbeitung künstlich aufgebrachten Fettstoffe entfernt werden sollen, oder daß es sich um gleichmäßige Aufbringung neuer Fettstoffe in dünner Schicht auf sehr großer Oberfläche handelt. In der Schaffung neuer Emulgatoren, Fettstoffe und Verfahren haben die Laboratorien in den letzten Jahrzehnten außerordentliche Arbeit geleistet. Eine zusammenfassende wissenschaftliche Darstellung der Anwendung von Emulsionen auf diesem Gebiet ist jedoch leider nicht vorhanden<sup>9)</sup>.

<sup>5)</sup> H. Wagner, Die Herstellung von Emulsionsbindemitteln, *Chemiker-Ztg.* **60**, 393 [1936].

<sup>6)</sup> Vgl. *Keppeler, Blankenstein u. Borchers*, „Die Brechbarkeit von Bitumenemulsionen u. ihre Beeinflussung“, diese Ztschr. **47**, 223 [1934].

<sup>7)</sup> A. Stellwaag, Beitrag zur Systematik der Bitumenemulsionen, *Z. Bitumen* **6**, 1 [1936].

<sup>8)</sup> W. Schindler: Die Grundlagen des Fettlickerns, Leipzig 1928. W. R. Atkin u. F. C. Thompson: Technical Aspects of Emulsions, London 1935, S. 115. Vgl. a. den Abschnitt „Zurichtung“ in dem Aufsatz *Herfeld*, „Fortschritte auf dem Gebiete der Gerbereichemie u. -technik“, diese Ztschr. **48**, 60 [1935].

<sup>9)</sup> J. B. Speakman u. N. H. Chamberlain: Technical Aspects of Emulsions, London 1935, S. 101.

Die technisch wichtigste Emulsion des Pflanzenreiches ist der Milchsaft jener Tropenbäume, dessen zerteilte Phase den Kautschuk vorstellt. Gewöhnlich zerstört man die Emulsion kurzerhand und führt den Kautschuk über einen langen Weg der Verarbeitung seiner Bestimmung zu. Ein besonderes Verarbeitungsgebiet ist das der Tauchwaren, d. h. der Herstellung dünnwandiger Kautschukgegenstände durch wiederholtes Tauchen von Formen in Kautschuk-Benzin-Lösungen. Neuerdings hat man jedoch gefunden, daß man unmittelbar mit natürlichen Latexemulsionen derartige Tauchkörper herstellen und Stoffe tränken kann, wobei man erhebliche Vorteile in der Beschaffenheit der Erzeugnisse erzielt.

Als Beispiel, wo Emulsionen ein Auftreten einer unerwünschten Verteilungsform darstellen, mögen die Roherdölemulsionen genannt werden, die sich bilden, wenn bei der Bohrung Wasser in die Ölschichten eindringt. In manchen Ölfeldern entfällt etwa  $\frac{1}{5}$  des erbohrten Öls als Emulsion, und man wendet physikalische und chemische Methoden an, um diese oft schwer trennbaren Gemische, in denen das Erdöl die geschlossene Phase ist, in ihre Bestandteile zu zerlegen. Der Wassergehalt der Mischung kann bis 60% betragen. Er ist meist gegen 25% und darf für die Weiterverarbeitung des Öls nicht höher als etwa 2% sein.

Außer den aufgeführten Gebieten für Anwendungen von Emulsionen gibt es noch eine Reihe weiterer, wie Fettverarbeitung, Schädlingsbekämpfung, Erzaufbereitung, Herstellung von Schmiermitteln, Poliermitteln, Schuhpflegemitteln, Backhilfsmitteln. Wir möchten uns jedoch mit Rücksicht auf den zur Verfügung stehenden Raum für die Erläuterung unseres Themas auf obige Ausführungen beschränken, die zugleich kurz die gegenwärtige Bedeutung der Emulsionstechnik kennzeichnen und die großen wirtschaftlichen Werte ahnen lassen, deren Erzeugung ein Umgehen mit Emulsionen zur Grundlage hat. Überall da, wo es sich um die Anwendung von Fetten und Ölen, insbesondere in zerteilter Form, handelt, wird man vielfach zweckmäßig neben der Verwendung des reinen Fettstoffes

die einer Emulsion prüfen und in sehr vielen Fällen zu Gunsten der letzten entscheiden.

Es scheint gegenwärtig wichtig, zu betonen, daß die Förderung und weitere Entwicklung dieses Gebietes in unmittelbarer Beziehung zu dem Umfang und Grad seiner wissenschaftlichen Bearbeitung stehen wird. Bemerkenswerterweise liegt die wissenschaftliche Führung auf dem Gebiet der Emulsionen bisher in England. „The Theory of Emulsions and their Technical Treatment“ lautet der Titel der zweiten Auflage (die dritte soll demnächst erscheinen) des Buches von *W. Clayton*<sup>10</sup>), das jeder zweckmäßig zur Hand nimmt, der sich über die wissenschaftlichen Grundlagen der Emulsionen unterrichten will.

Allerdings ist in Deutschland die „Technik der Emulsionen“ von *O. Lange*<sup>11</sup>) sowie die Sammlung der einschlägigen Patente „Technisch verwendbare Emulsionen“ von *Aladin*<sup>12</sup>) erschienen. Das erste Buch ist nach dem Vorwort des Verfassers als Fortsetzung und praktische Ergänzung der deutschen Übersetzung der ersten Auflage des Buches von *Clayton* nach der technischen Seite hin gedacht. Aber so hoch diese Arbeit hinsichtlich der Sammlung des Schrifttums und aller der Fälle, bei denen Emulsionen der Technik eine Rolle spielen, zu werten ist, so sehr läßt sie andererseits erkennen, welche Arbeit der wissenschaftlichen Durchdringung dieser Gebiete noch offensteht.

Daß man in England diese Arbeit bereits mit Erfolg aufgegriffen hat, zeigt die im vorstehenden mehrfach angeführte Schrift „Technical Aspects of Emulsions“, eine Sammlung von Vorträgen der British Section der International Society of Leather Trades’ Chemists am 7. 12. 1934, die die verschiedensten Gebiete technischer Emulsionen wie auch die neuere Patentliteratur und die Fortschritte im Bau von Emulsionsmaschinen behandelt. Im Vorwort aus *F. G. Donnans* berufener Feder heißt es am Schluß: „This is work of the highest value for the advance of science and the progress of industry based on science.“ Drüben wie bei uns!

[A. 81.]

<sup>10</sup>) London 1928.

<sup>11</sup>) Berlin 1929.

<sup>12</sup>) Berlin 1928.

## Kontakt- oder Bleikammerverfahren? Eine Zusammenfassung über Entwicklung und Stand der beiden Schwefelsäurereprozesse.

Von Dr. W. SIECKE.

(Eingeg. 6. Juni 1936.)

Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M.

Der eigentliche Entdecker oder Erfinder der Schwefelsäure ist unbekannt. Neben unklaren Beschreibungen aus dem Beginn des Mittelalters findet sich die erste einwandfreie Mitteilung über die Schwefelsäure bei *Basilius Valentinus* (Ende des 15. Jahrhunderts), der bereits die Säure durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter herstellt. Einige Jahreszahlen mögen den Gang der Entwicklung eines Prozesses schildern, der für die gesamte chemische Industrie von so hervorragender Bedeutung ist. 1746 wird in England die erste Bleikammer errichtet, 1827 erfindet *Guy-Lussac* den nach ihm benannten Turm zur Wiedergewinnung der Stickoxyde, 1859 führt *Glover* als erster den Prozeß kontinuierlich als Kreisprozeß durch, indem er auf dem „Glover“-Turm aus der Nitrose die Stickoxyde austreibt, die dann im Kammerraum die Oxydation der  $\text{SO}_2$  durch Übertragung des Luftsauerstoffs bewirken, um hierauf auf dem *Guy-Lussac*-Turm als Nitrose wieder gewonnen zu werden. Die Entwicklung ist jedoch sehr langsam vorwärts geschritten, erst etwa mit den Jahren 1880 sind die Erfindungen von *Glover* und *Guy-Lussac* technisches Allgemeingut geworden. Grundsätzlich war mit diesen beiden Erkenntnissen die Art der Herstellung

abgeschlossen, denn selbst in dem modernsten Turmsystem läßt sich die Dreiteilung des Prozesses noch heute unschwer erkennen.

Die weitere Entwicklung des Prozesses bewegte sich in der Richtung, die Anlagen zu „intensivieren“, d. h. möglichst viel Säure pro Kubikmeter Reaktionsraum zu gewinnen, um Anlage und Betriebskosten herunterzusetzen. Durch Errichtung von schmalen und hohen Kammern mit großen Kühlflächen sowie durch Erhöhung der im Umlauf befindlichen Stickoxyde suchte man dies zu erreichen. Mit der Leistungssteigerung ging jedoch die Notwendigkeit Hand in Hand, die Reaktionswärme der immer größer werdenden Produktionseinheiten abzuleiten, wobei man verschiedene Wege wählte. Man kühlte die turmartigen Kammern mit Wasser von außen oder erreichte das gleiche Ziel durch Kühlung der leeren Turmkammern mit kalter Nitrose, die zum Teil gegen die innere Turmwandung mittels besonderer Turbinen gespritzt wird. Beide Verfahren haben in verschiedenen Abwandlungen in England, Frankreich, den romanischen Ländern, sowie in Amerika große Verbreitung gefunden. In Deutschland und Österreich führte die alte Erkenntnis, die  $\text{SO}_2$ -haltigen Gase mit der Nitrose in mög-