

Brunos führen. Nicht viel später sieht man die Zertrümmerung der kristallinen Himmelssphären als eine Erlösung an von einer unerträglichen Einengung, in der kein freier Geist zu atmen vermochte.

Von diesem Punkt aus führen mehrere Wege weiter. In einigen großen Gestalten des modernen „Pantheismus“ ist das Bewußtsein deutlich geblieben, daß diese Welt, die wir lieben, eine Welt des Widerspruchs ist, und daß darum die Lehre von der Göttlichkeit der Welt ein Geheimnis und eine unendliche Aufgabe enthält. Wo man hingegen den Widerspruch unging und sich an die Welt verlor, da enthielt die Liebe zur Welt mehr und mehr einen dämonischen Charakter. Sehnsucht schlägt um in Gier, Erfüllung in Sattheit. Das bewundernde Schauen verwandelt sich in das zerlegende Wissen, das die Voraussetzung der unbegrenzten Macht ist. Das praktische Leben der Neuzeit enthält genug Beispiele für diese Entwicklung. Die Naturwissenschaft hat, zumal mit ihrer technischen Seite, an diesem zweiten Weg Anteil. In ihrer theoretischen Lehre ist sie einen dritten Weg gegangen, der freilich mit dem zweiten zusammenhängt, den Weg der Ernüchterung.

Kepler vernahm unmittelbar die göttliche Harmonie in der Planetenbewegung. *Newton* leitete die *Keplerschen* Gesetze aus einem mechanischen Grundgesetz ab, von dem er aus methodischen Gründen alle metaphysischen Hypothesen ferngehalten wissen wollte. Nur weil er mit diesem Gesetz die Entstehung des Planetensystems, seinen regelmäßigen Bau und seine Stabilität über sehr lange Zeiten nicht erklären konnte, sah er in diesen Punkten einen Beweis für die Existenz eines intelligenten Schöpfers. *Laplace* glaubte die mechanische Lösung der von *Newton* offengelassenen Fragen gefunden zu haben und antwortete auf die Frage, wo denn nun in seinem System noch Raum sei für Gott: „Ich hatte diese Hypothese nicht nötig.“

Beide Schritte waren unvermeidlich. *Keplers* Weltbild ist die großartige Phantasie eines einzelnen. In seinen harmonischen Spekulationen sind tiefe Einsichten mit Irrtümern verbunden. Und gerade vom religiösen Standpunkt aus kann man fragen, wo denn in seinem Bilde noch jene innere Spannung der Welt vorkomme. Wir empfinden seine Liebe zur Welt wohl nur darum als frei von dem Element des Dämonischen, weil sie so naiv hingerissen ist von der Größe Gottes in seiner Schöpfung, und weil wir wissen, was für ein Leben hinter ihr gestanden hat. Denkbar wäre vielleicht gewesen, daß Spätere eben im Sinne von *Keplers* Grundhaltung über ihn hinausgegangen wären. Aber hier setzt sich der methodische Charakter der neuzeitlichen Wissenschaft durch. *Keplers* astronomische Erkenntnisse waren lehrbar, sein religiöses Erlebnis nicht. Nachdem aber einmal der symbolische Zusammenhang zwischen Gott und Welt zerrissen ist, kann ein materieller Zusammenhang erst recht nicht gerettet werden. Der Schritt von *Kepler* zu *Newton* ist historisch begreiflich, der von *Newton* zu *Laplace* sachlich notwendig. Für *Kepler* deuten die positiven Erkenntnisse der Wissenschaft auf Gott, während für *Newton* gerade nur ihre Lücken für Gott Raum lassen. Derartige Lücken aber pflegen in der weiteren Entwicklung ausgefüllt zu werden, und die Wissenschaft darf sich nicht zufriedengeben, ehe sie ausgefüllt sind. Mögen auch die Hypothesen von *Laplace* im einzelnen falsch gewesen sein, so muß sich doch gewiß jeder Naturforscher das Ziel setzen, in seinem Arbeitsbereich die Hypothese Gott überflüssig zu machen. Gott und die abgebläßten, halbreligiösen Begriffe, die man in neuerer Zeit oft für ihn eingesetzt hat, bezeichnen als naturwissenschaftliche Hypothesen zur Erklärung einzelner Faktoren stets nur unfertige Stellen der Wissenschaft und befinden sich darum mit dem Fortschritt der Erkenntnis auf einem fortgesetzten und wenig ehrenvollen Rückzug.

(Schluß folgt.)

Über die Nebenprodukte der Paraffin-Oxydation

Von Dr. LUDWIG MANNES, Düsseldorf

Mitteilung aus der Versuchs-Abteilung der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Als man sich in Deutschland entschloß, die Paraffin-Oxydation großtechnisch durchzuführen, verfolgte man das Ziel, Seifenfettsäuren zu erzeugen, d. h. aliphatische Carbonsäuren mit etwa 10—20 C-Atomen, deren Alkali-Salze im wässriger Lösung Netz-, Schaum- und Waschvermögen besitzen. Auch für die Herstellung von synthetischem Speisefett¹⁾ sind die Fettsäuren genannter Kettenlänge am geeignetesten. Es läßt sich jedoch bei der Luftoxydation von Paraffin-Kohlenwasserstoffen nicht vermeiden, daß neben den Fettsäuren mit den genannten Grenzen von 10—20 C-Atomen auch solche niedriger oder höherer Molekulargröße gebildet werden. Außerdem entstehen in mehr oder weniger großem Umfang überoxydierte Carbonsäuren, wie z. B. Oxy- und Ketosäuren, Dicarbonsäuren u. dgl. sowie neutrale sauerstoff-haltige Reaktionsprodukte, wie Alkohole, Aldehyde und Ketone. Die Bildung dieser Nebenprodukte war zunächst vollkommen unerwünscht, und es wurde nichts unversucht gelassen, ihre Entstehung ganz bzw. weitgehend zu unterdrücken. Man suchte dieses Ziel vom Verfahren her durch Auswahl der günstigsten Bedingungen, der wirksamsten Katalysatoren, wie von der Seite des Ausgangsmaterials her zu erreichen. Obwohl es gelungen ist, den Anfall, insbes. an überoxydierten Carbonsäuren, stark einzuschränken, ist doch die Menge der Nebenprodukte in Anbetracht des technischen Umfangs der Paraffin-Oxydation sehr groß geblieben. Ihre Gewinnung und zweckentsprechende Verwertung bildet ein wichtiges Problem der Paraffin-Oxydation, das heute, so kann man wohl sagen, weitgehend gelöst ist. Aus anfänglich sehr lästigen Abfallprodukten sind in der kurzen Zeit der technischen Entwicklung der Paraffin-Oxydation wichtige Wertstoffe geworden, die geeignet sind, vorhandene industrielle Rohstofflücken auszufüllen. Hiermit vollzog sich auch ein Wandel in der Ansicht bezüglich des Anfalls dieser Produkte. Man betrachtet sie schon heute nicht mehr als unbedingt zu unterdrückende Abfallstoffe, sondern als Nebenprodukte, die das Verfahren bereichern und wirtschaftlicher gestalten. Es ist daher von Interesse, die Bedeutung der Paraffin-Oxydation einmal von der Seite der Nebenprodukte aus zu untersuchen. Zunächst

soll auf die Abhängigkeit der Bildung der Nebenprodukte von den Rohstoffen und von den Verfahrensbedingungen näher eingegangen werden.

Rohstoffe.

Im Interesse eines wirklichen und bleibenden Erfolges der Paraffin-Oxydation ist es erforderlich, Fettsäuren mit vollkommen gestreckter Paraffin-Kette, wie sie von der Natur gebildet werden, oder mit nur wenig verzweigter Kette zu erzeugen, da von ihnen allein die beste Eignung für die Herstellung brauchbarer Seifen und einwandfreier synthetischer Fette zu erwarten ist. Hierfür kommen aber nur n-Paraffine oder Paraffine mit schwach verzweigter Kette bzw. Gemische derartiger Kohlenwasserstoffe als Ausgangsstoffe in Betracht. Obwohl aus Untersuchungen an Fettsäuren, die durch Oxydation von teilweise verzweigten Paraffinen gewonnen wurden, geschlossen wurde, daß der Angriff des Sauerstoffs bevorzugt an den Verzweigungsstellen unter Abspaltung der Seitenketten und Bildung von geradkettigen Carbonsäuren erfolgt²⁾, so sind doch Paraffine mit stark verzweigter Kette zur Bildung von Seifenfettsäuren ungeeignet. Ihre Oxydation führt, abgesehen von der Bildung beträchtlicher Mengen von Fettsäuren mit verzweigter Kette, vor allem zu niedermolekularen und durch Sauerstoff in erheblichem Umfang substituierten, d. h. überoxydierten Carbonsäuren, die weder befriedigende waschtechnische Eigenschaften besitzen noch zur Synthese von Speisefetten geeignet sind³⁾. Die Ausbeute an Fettsäuren bestimmter Molekulgröße wird ferner durch die Länge der C-Kette des Ausgangsmaterials stark beeinflußt. Die Kohlenwasserstoffe dürfen weder zu hoch- noch zu niedermolekulär sein. Die günstigsten Ergebnisse bezüglich Qualität und Ausbeute der Seifenfettsäuren liefert die Oxydation von n-Paraffinen mit 20—30 C-Atomen. Ungesättigte Paraffin-Kohlenwasserstoffe werden zweckmäßig vor der Luftoxydation zu gesättigten Paraffinen hydriert. Cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe führen zu den bekannten und wegen ihres anhaftenden Geruches unerwünschten Naphthensäuren.

Bis zum Vierjahresplan standen uns als geeignete Ausgangsstoffe zur Oxydation nur Braunkohlen- und Erdöl-Paraffin

¹⁾ H. Frank, Chemiker-Ztg. 44, 309 [1920]; G. Wietzel, diese Zeitschr. 51, 535 [1938]; A. Imhausen, Kolloid-Z. 103, 105 [1943].

²⁾ G. Wietzel, l. c. S. 532.

³⁾ Nach eigenen unveröffentlichten Untersuchungen.

zur Verfügung. Technische Destillatfraktionen, in denen diese Paraffine angereichert waren, sind wegen ihres Gehalts an naphthenischen, aromatischen oder sonstigen cyclischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zur Oxydation nicht geeignet. Auf Grund seiner Zusammensetzung kam nur das gereinigte Braunkohlen- oder Erdöl-Paraffin, wie es in der handelsüblichen Form als Tafel-Paraffin vorliegt, in Frage. Erdöl-Paraffin wurde jedoch in Deutschland in nennenswertem Umfang nicht erzeugt, und die Produktion der Braunkohlenindustrie war nur so hoch, daß höchstens zwei Drittel des Gesamtbedarfs an Tafel-Paraffin gedeckt werden konnten. Außerdem bot der Preis des Paraffins keinerlei Anreiz zur Erzeugung synthetischer Fettsäuren. Doch sei in diesem Zusammenhang betont, daß das handelsübliche Braunkohlen-Paraffin aus Kohlenwasserstoffen mit praktisch geraden, unverzweigten C-Ketten und von einer zur Oxydation geeigneten Molekellänge bei niedrigem Anfall an Nebenprodukten in guter Ausbeute Seifenfettsäuren mit vorzüglichen waschtechnischen Eigenschaften liefert.

Erst als im Zuge des Vierjahresplans Paraffin als Nebenprodukt der Benzin-Synthese nach *Fischer-Tropsch* und durch Hydrierung von Kohle und Braunkohlenteer technisch in großem Ausmaß erzeugt wurde, war auch die Rohstoffbasis für die Fettsäure-Synthese geschaffen. Es ist das Verdienst von Staatssekretär *Keppler*, auf die Bedeutung des *Fischer-Gatsches* für die Fettsäure-Synthese als erster hingewiesen und die technische Durchführung der Paraffin-Oxydation vorwärts getrieben zu haben. Als erste deutsche Fabrikationsstätte nahmen die *Deutschen Fettsäure-Werke* — eine Gründung der Firmen *Henkel & Cie.* und *Märkische Seifen-Industrie* — die technische Erzeugung von Seifenfettsäuren aus *Fischer-Gatsch*⁴⁾ auf.

Fischer-Gatsch besteht aus bei Zimmertemperatur teils flüssigen, teils festen Kohlenwasserstoffen praktisch rein paraffinischer Natur. Über den Grad der Verzweigungen der Kohlenwasserstoffe sind nähere Angaben bisher nicht gemacht worden, doch ist aus der Anwesenheit flüssiger Kohlenwasserstoffe mit einer 20 C-Atome und mehr erreichenden Kettenlänge ebenso wie aus der Untersuchung von *H. Koch u. F. Hilberath*⁵⁾ über die Zusammensetzung der unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffe des synthetischen Benzins zu schließen, daß neben den in vorwiegender Menge vorhandenen Kohlenwasserstoffen unverzweigter Kette im *Fischer-Gatsch* auch solche mit verzweigten Ketten auftreten. Es ist sogar anzunehmen, daß der Prozentgehalt an Isoparaffinen in der Gatschfraktion erheblich höher ist als im Benzin, da nach den Erkenntnissen von *H. Koch u. R. Billig*⁶⁾ der Gehalt des Syntheseprodukts an verzweigten Isomeren mit wachsender C-Zahl verhältnismäßig schnell ansteigt.

Zur Bildung von Fettsäuren werden der Gatsch oder andere Ausgangsparaffine, wie bereits öfter ausführlich beschrieben⁷⁾, mit Luft in Gegenwart eines speziellen Katalysators und bei genau eingehaltener Temperatur geblasen. Um erheblichere Überoxydationen zu vermeiden, wird dieser Prozeß nach der Bildung eines gewissen Prozentsatzes an Fettsäuren unterbrochen. In dem so gewonnenen Erzeugnis, dem Oxydat, sind neben überwiegenden Mengen von Fettsäuren noch Ester, Anhydride und überoxydierte Carbonsäuren, wie Oxsäuren, Lactone, Ketosäuren, Dicarbonsäuren usw., nicht verseifbare Oxydationsprodukte, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde und noch nicht angegriffenes Paraffin vorhanden. Das Oxydat wird zur Entfernung des Katalysators und wasserlöslicher Säuren mit Wasser gewaschen und mit Alkalien verseift. Ein Teil des Unverseifbaren kann aus dem Verseifungsprodukt mechanisch abgetrennt werden, während der Rest durch ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren⁸⁾ durch Wasserdampf-Destillation aus der Seifenschmelze entfernt wird. Dieser Prozeß, dem das Seifengemisch bei Temperaturen oberhalb 300° unterworfen wird, ist für die Qualität der Fettsäuren von größter Bedeutung; werden doch hier die beim Oxydationsprozeß gebildeten überoxydierten Säuren, insbes. die Oxsäuren, weitgehend in ungesättigte Fettsäuren und in geringerem Umfang in unverseifbare Bestandteile umgewandelt. Das gesamte aus der Seife abgetrennte Unverseifbare wird, abgesehen von einem im Verhältnis zur eingesetzten Rohstoffmenge kleinen Anteil flüchtiger Produkte, die sich in der Abluft befinden, erneut der Oxydation

⁴⁾ Einige Zeit nach der Aufnahme der Fettsäure-Produktion schlossen sich dann die *Deutschen Fettsäure-Werke* und die *J. G. Farbenindustrie A.-G.* zu einer Arbeitsgemeinschaft zusammen. — Eine ausführliche Darstellung der geschichtlichen Entwicklung der Paraffin-Oxydation findet sich in: *Moderne fettchemische Technologie*, Heft 2, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, von Dr. F. Wittka, 1940, S. 8.

⁵⁾ *Brennstoff-Chem.* **22**, 195 [1941].

⁶⁾ Ebenda **21**, 157 [1940].

⁷⁾ *G. Widzetz, I. c.; A. Imhausen, I. c.; Wittka, I. c. S. 71; A. Imhausen, Fette u. Seifen* **44**, 411 [1937].

⁸⁾ *G. Widzetz, I. c.*

zugeführt, so daß praktisch das gesamte Paraffin in Fettsäuren überführt wird.

Das zuerst anfallende Fettsäureerzeugnis des technischen Verfahrens ist die sog. Rohfettsäure, die durch Aussäuern der vom Unverseifbaren befreiten Seife mit Schwefelsäure entsteht. Sie ist ein Gemisch geradzahliger und ungeradzahliger Fettsäuren mit etwa 4—25 C-Atomen.

Aus ihr wird durch Destillation im Vakuum die sog. Seifenfettsäure, auf deren erhebliche Bedeutung für die Seifenindustrie schon verschiedentlich hingewiesen wurde, abgetrennt. Bei diesem Destillationsprozeß fallen als Nebenprodukte die Vorlauffettsäuren und die höhermolekularen Fettsäuren an.

Höhermolekulare Fettsäuren.

Die höhermolekularen Fettsäuren, deren Molekulargewicht also über demjenigen der Seifenfettsäuren liegt, fallen bei dem Destillationsprozeß als Destillat und als Destillationsrückstand an und werden mit „Nachlauffettsäuren“ und „höhermolekulare Fettsäuren“ bezeichnet.

Die Nachlauffettsäuren umfassen etwa den Bereich der Fettsäuren mit 20—25 C-Atomen, enthalten aber aus technischen Gründen auch gewisse Mengen der Fettsäuren mit 18—19 C-Atomen. Ein kleiner Teil der Fettsäuren ist bereits in der Kette durch Sauerstoff substituiert, was sich analytisch vor allem durch eine CO-Zahl, die zwischen 30 und 40 liegt, zu erkennen gibt, während ein anderer Teil ungesättigten Charakter besitzt (JZ: 40—45). Die SZ beträgt im allg. etwa 160, während die VZ um etwa 15 Einheiten höher liegt. Die Nachlauffettsäuren bestehen aus einem Gemisch öliger und fester Säuren und können nach bekannten Verfahren in diese Anteile getrennt werden. Durch nochmalige Verseifung, Erhitzen und Wasserdampfbehandlung der Seifenschmelze lassen sich aus den Nachlauffettsäuren⁹⁾ ebenso wie aus dem Destillationsrückstand in beträchtlichem Umfang brauchbare Seifenfettsäuren gewinnen. Dieser erworbene Einsatz der Nachlauffettsäure in den Aufbereitungsgang der Rohfettsäure belastet naturgemäß die Kapazität des Betriebes, so daß eine unmittelbare technische Verwertung der Fettsäure erstrebenswert war.

Die Nachlauffettsäure kommt wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Alkali-Salze als Seife für den Waschprozeß nicht in Frage. Trotzdem hat sie sich in den letzten Jahren Eingang in die Industrie verschafft, da es durch umfangreiche Entwicklungsarbeiten gelungen ist, die Fettsäure trotz ihrer Eigennatur an Stelle von hochmolekularen Fettsäuren und Fetten natürlicher Herkunft auf verschiedenen Gebieten mit Erfolg einzusetzen.

Die Rückstände der Fettsäuredestillation sind mit dem Pech natürlicher Spaltfettsäuren nicht ohne weiteres zu vergleichen. Bei ihnen fehlen die Reste ungespalteter Fette und vor allem die Sterine und sonstigen Verunreinigungen der natürlichen Fette. Der Destillationsrückstand der Paraffin-Oxydation besteht neben Fettsäure-Estern, überoxydierten Carbonsäuren und unverseifbaren Bestandteilen vor allem aus hochmolekularen, unter den üblichen technischen Bedingungen nicht mehr bzw. nur sehr schwer destillierbaren Fettsäuren. Der Anteil an überoxydierten Fettsäuren unterliegt sehr häufig starken Schwankungen und übt größten Einfluß auf die Menge des anfallenden Destillationsrückstands aus. Er ist, abgesehen von der Beschaffenheit des Ausgangs-Paraffins, vor allem von den Oxydationsbedingungen des Verfahrens, insbes. von der Reaktionstemperatur und dem verwendeten Katalysator, seiner Menge usw. abhängig. Ganz allgemein hat sich gezeigt, daß bei gegebenem Ausgangsmaterial die Sorgfalt, mit der die sog. Oxydationsstufe des Verfahrens durchgeführt wird, sowohl über die Qualität der Seifenfettsäure als auch vor allem über die Menge des anfallenden Destillationsrückstands entscheidet. Auch durch nachträgliche Behandlungen der Rohfettsäure soll sich der Anfall an Destillationsrückstand vermindern lassen, so z. B. durch eine sulfuriierende Behandlung der Fettsäuren mit Schwefelsäure und anschließendes Entfernen der Mineralsäure mit heißem Wasser oder Dampf¹⁰⁾. Zur Gewinnung destillierbarer und für die Seifenfabrikation verwendbarer Fettsäuren wird vorgeschlagen, den Destillationsrückstand in Gegenwart von Wasser auf höhere Temperaturen, z. B. auf solche über 200° zu erhitzen¹¹⁾. Durch Erhitzen unter verminderter Druck auf Temperaturen zwischen 200 und 400° lassen

⁹⁾ Amer. Pat. 2216238 (Jasco Inc.).

¹⁰⁾ D. R. P. 689818 (*Märkische Seifenindustrie*).

¹¹⁾ D. R. P. 723294 (*Noblee & Thörl*).

sich Schellack- und Faktis-ähnliche Stoffe¹²⁾ herstellen. Erhitzen in Gegenwart von Katalysatoren, die eine Abspaltung von Kohlensäure begünstigen, und anschließende Reduktion der erhaltenen Produkte führt zu wachs- und vaselineartigen Stoffen¹³⁾. Auch zur Herstellung von Schmierfetten¹⁴⁾ ist der Destillationsrückstand, u. zw. in Form seiner Verseifungsprodukte, vorgeschlagen worden.

Vorlauffettsäuren.

Die scharfe Abtrennung der Vorlauffettsäuren beim Destillationsprozeß der Rohfettsäure ist für die Qualität der Seifenfettsäuren von größter Wichtigkeit. Wegen der geschlossenen Siedekurve, die durch die fast gleichmäßige Verteilung von gerad- und ungeradzahligen Fettsäuren hervorgerufen wird, gelingt dies zufriedenstellend nur durch eine Destillation in geeigneten Kolonnenapparaten. Der unangenehme Geruch, der von den niedrigsten Gliedern dieser Fraktion herrührt, verzögerte lange ihre industrielle Verwertung. Pessimistische Beurteiler sahen in ihnen sogar die Gefährdung der technischen Durchführung des Verfahrens. In verhältnismäßig kurzer Frist sind aber für dieses auch durch die Anwesenheit der ungeradzahligen Fettsäuren technisch neuartige Material wichtige Anwendungsbiete erschlossen worden. Seine Bedeutung ist heute mit der der Seifenfettsäure, dem Hauptprodukt der Paraffin-Oxydation, vergleichbar.

Das technische Produkt ist ein Gemisch flüssiger, gesättigter, fast ausschließlich geradkettiger Fettsäuren mit 4—9 C-Atomen. Das Verhältnis der geradzahligen zu den ungeradzahligen Gliedern der Reihe ist etwa gleich. Die Menge der in der Vorlauffettsäure anwesenden Buttersäure ist sehr gering. Sie geht während der Oxydation in erheblichem Umfang mit den Abgasen flüchtig und wird durch die Wasserröhre, welcher das Oxydat und die Rohfettsäure während des Aufbereitungsverfahrens unterworfen werden, größtenteils entfernt. Die Zusammensetzung und die Kennzahlen des technischen Vorlauffettsäuregemisches können z. B. folgende sein:

SZ: 435, VZ: 440, OHZ: 3, COZ: 6, JZ: 8, UV: 0,3%, C: 64,1%, H: 10,7%.

C ₄	etwa 2%	C ₇	etwa 23%
C ₅	etwa 9%	C ₈	etwa 23%
C ₆	etwa 20%	C ₉	etwa 18%
		über C ₉	etwa 5%.

Über technische Verwendungsmöglichkeiten der Vorlauffettsäuren wurden ausgedehnte Untersuchungen durchgeführt. Es existiert wohl kaum ein Fettsäure verarbeitender Industriesektor, von dem nicht auch die Vorlauffettsäuren auf Einsatzmöglichkeiten geprüft wurden. Wegen der kurzen C-Kette verfügen die Alkali-Salze der Fettsäuren mit höchstens 10 C-Atomen über keine nennenswerten Schaum- und Wascheigenschaften, so daß es trotz umfangreicher Versuche der einschlägigen Industrie und einigen Vorschlägen¹⁵⁾ nicht gelang, die Vorlauffettsäuren auf dem Waschmittelgebiet mit befriedigendem Erfolg einzusetzen. Dagegen lassen sich in dem Bestreben, die C-Kette zu vergrößern, durch chemisch sehr interessante Umwandlungen Stoffe mit deutlich verbesserten Seifeneigenschaften oder aber bedeutsame Textilhilfsmittel und Emulgiermittel mit vielseitigen technischen Anwendungsmöglichkeiten herstellen.

Als Vertreter carboxyl-haltiger Stoffe sind vor allem die Äthercarbonsäuren zu nennen, die durch Umsetzung chlorierter Fettsäuren mit den durch Hochdruckhydrierung hergestellten primären oder durch Ketonisieren und Hydrieren gewonnenen sekundären Alkoholen zugänglich sind. Ihre Alkali-Salze werden als capillaraktive Stoffe mit guter Kalk-Beständigkeit für sich allein¹⁶⁾ oder in Verbindung mit Hartfettseifen¹⁷⁾ bzw. zusammen mit wasserlöslichen hochpolymeren Stoffen¹⁸⁾ zum Waschen von Textilien vorgeschlagen. Ihr Lösungs- und Dispergiervermögen wird als hervorragend bezeichnet, so daß sie sich mit Vorteil bei der Herstellung pharmazeutischer und kosmetischer Zubereitungen¹⁹⁾ verwenden lassen. Von besonderem technischen Interesse dürfte ihr Korrosionsschutzvermögen²⁰⁾

¹²⁾ D. R. P.-Ann. II 161208 noch nicht bek. gem. (Henkel & Cie.).

¹³⁾ D. R. P. 713627 u. Brit. Pat. 506678 (I. G.).

¹⁴⁾ Franz. Patt. 848427, 848428 u. 50492 (Standard Oil Development Co.).

¹⁵⁾ D. R. P. 715798 (Hansa-Mühle). D. R. P.-Ann. M 137913 (Märkische Seifen-Industrie).

¹⁶⁾ D. R. P. 738445 (Deutsche Hydrierwerke).

¹⁷⁾ D. R. P.-Ann. D 80847 (Deutsche Hydrierwerke).

¹⁸⁾ D. R. P. 736671 (Deutsche Hydrierwerke).

¹⁹⁾ U. R. P.-Ann. D 81396 (Deutsche Hydrierwerke); D. R. P.-Ann. D 81678 (Deutsche Hydrierwerke).

²⁰⁾ Franz. Pat. 881750 (Deutsche Hydrierwerke); Franz. Pat. 889412 (Henkel & Cie.); Franz. Pat. 878646 (Henkel & Cie.).

sein. Die freien Äthercarbonsäuren werden als Entkalkungsmittel²¹⁾ für die Lederfabrikation empfohlen, während ihre Veresterungsprodukte²²⁾ Lösungs- und Plastifizierungsmittel für die Lack- und Kunststoffindustrie darstellen.

Durch Reduktion lassen sich aus den Vorlauffettsäuren in bekannter Weise primäre Alkohole gewinnen. Daraus hergestellte Sulfonate eignen sich zum Entfetten von tierischen Häuten und Fellen²³⁾; sie werden ferner als Lösungsmittel²⁴⁾ für Phenole in Wasser vorgeschlagen. Die Sulfonierungsprodukte von Ketonen²⁵⁾ oder von den daraus durch Reduktion erhältlichen sek. Alkoholen²⁶⁾ werden als Waschmittel empfohlen und zeichnen sich ebenso wie Sulfonsäuren vom Ester²⁷⁾ der Vorlauffettsäuren mit ungesättigten niedrigmolekularen Alkoholen durch ein gutes Netzvermögen aus. Aus den Ketonen²⁸⁾, primären und sekundären Alkoholen lassen sich weiterhin in bekannten Reaktionen, z. B. durch Umsetzen mit Äthylenoxyd Ätheralkohole gewinnen, die selbst oder nach vollkommener bzw. teilweiser Sulfonierung oberflächenwirksame Stoffe darstellen. Auch nekatalytische²⁹⁾ Verbindungen sind aus den Vorlauffettsäuren durch Ketonisieren mit nachfolgender Reduktion der erhaltenen Ketone und durch Umsetzen der so gewonnenen sek. Alkohole mit Benzol oder Naphthalin in Gegenwart von Oleum oder Chlorsulfosäure synthetisiert worden.

An Versuchen, die Vorlauffettsäuren als freie Säuren einer direkten technischen Verwertung zuzuführen, hat es ebenfalls nicht gefehlt. So werden die von 140—200° siedende Fettsäurefraktion³⁰⁾ oder die aus Vorlauffettsäuren in bekannter Weise durch Chlorierung und Erhitzen der Halogensäuren in alkalischer Lösung erhältlichen Oxyfettsäuren³¹⁾ als Entkalkungsmittel für die Lederindustrie empfohlen. Auch bei Sulfonierungen können Vorlauffettsäuren als Lösungsmittel³²⁾ Verwendung finden. Dem größten Teil der Versuche blieb allerdings, wie z. B. dem Vorschlag, die Vorlauffettsäuren an Stelle von Olein zur Textilschmälze³³⁾ zu verwenden, der Erfolg versagt.

Der technischen Verwendung der freien Säuren steht neben den stark korrodierenden Eigenschaften vor allem der sehr unangenehme und stark anhaftende Geruch der Vorlauffettsäuren hindernd im Wege. Auch nach Überführen der Vorlauffettsäuren in Salze tritt der den niederen Fettsäuren eigene Geruch beim Berühren mit der menschlichen Haut in unangenehmster Weise wieder auf. Erst durch eingreifendere chemische Umwandlungen, wie z. B. Überführen in Ketone, primäre oder sek. Alkohole, Ester, Äthercarbonsäuren usw. ist dieser für den Menschen so abstoßende Geruch zu beseitigen. Für die Verwendung der Salze der Vorlauffettsäuren wurden verschiedene Vorschläge gemacht. So können die Alkali-Salze als Gleitmittel³⁴⁾ beim Ziehen von Drähten dienen. Die Al-Salze eignen sich zur Leimung und zum Wasserabstoßendmachen von Papier und Pappe³⁵⁾, während andere Metallsalze zur Herstellung fester Schmiermittel³⁶⁾ oder als Austrichmittel³⁷⁾ Verwendung finden sollen.

In der Absicht, den Vorlauffettsäuren wichtige technische Verwendungsbiete zu erschließen, wurden auch ihre Ester näherer Prüfung unterzogen. Ester mit niederen Monoalkoholen führen in die Gruppe der Lösungsmittel. Über ihre technische Eignung ist unseres Wissens bisher nichts literaturbekannt geworden. Als Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel sind vor allem Ester mit höheren Monoalkoholen oder mit Di- und Polyalkoholen für den Lack- und Kunststoffsektor von Interesse. So werden für Polyvinylverbindungen und andere analoge hochpolymere Stoffe³⁸⁾ Ester aus Vorlauffettsäuren mit 7—9 C-Atomen und aliphatischen Polyalkoholen, wie z. B. Glycerin, Trimethyloäthan oder

²¹⁾ D. R. P. 721684 (Deutsche Hydrierwerke).

²²⁾ D. R. P. 719156 (Deutsche Hydrierwerke).

²³⁾ D. R. P. 696735 (Böhme Fettchemie).

²⁴⁾ D. R. P. 601534 (Deutsche Hydrierwerke).

²⁵⁾ Franz. Pat. 850753 (I. G.).

²⁶⁾ Brit. Pat. 477499 (I. G.).

²⁷⁾ D. R. P. 731392 (I. G.).

²⁸⁾ D. R. P.-Ann. 158621 (I. G.).

²⁹⁾ Fette u. Seifen **49**, 740 [1942].

³⁰⁾ D. R. P.-Ann. H 161954 noch nicht bek. gem. (Henkel & Cie.).

³¹⁾ Fette u. Seifen **47**, 285 [1940].

³²⁾ D. R. P.-Ann. H 160381 (Henkel & Cie.).

³³⁾ D. R. P.-Ann. H 160202 (Henkel & Cie.).

³⁴⁾ D. R. P.-Ann. B 200181 und B 199765 noch nicht bek. gem. (Böhme Fettchemie).

³⁵⁾ D. R. P.-Ann. I 60666 (I. G.).

³⁶⁾ Franz. Pat. 874890 u. 875150 (Deutsche Hydrierwerke).

-propan, Pentaerythrit usw., oder mit mehrwertigen Alkoholen, die eine oder mehrere Thioäther-Gruppen enthalten, als Weichmachungsmittel genannt. Mit Hilfe synthetischer Fettsäuren lassen sich nichttrocknende, sprit-lösliche Alkydharze³⁹⁾ von besonders erwünschten Eigenschaften herstellen; über die Verwendung von Vorlauffettsäuren bei der Harz- oder Kunststoffsynthese sind jedoch nähere Angaben⁴⁰⁾ in der Literatur bisher nicht gemacht worden^{40a)}. Die Veresterungsprodukte mit zweiwertigen Alkoholen¹¹⁾, z. B. mit 1,3-Butylen-glykol, oder der Ester des Säuregemisches mit 3—10 C-Atomen und Pentaerythrit⁴²⁾ sollen sich durch sehr tiefe Stockpunkte und eine flache Viscositätskurve auszeichnen, so daß sie besondere Eignung als Flüssigkeiten für Druck- und Bremszwecke aufweisen. Auch für die Herstellung von Speiseölen ist an die Vorlauffettsäuren gedacht worden. Durch einen Zusatz bis zu 30% zu höhermolekularen Fettsäuren mit vorwiegend gesättigtem Charakter sollen sich durch Verestern mit Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Speiseöle herstellen lassen⁴³⁾.

Die Amide, insbes. Anilide der Vorlauffettsäuren werden als Weichmachungsmittel und Plastifizierungsmittel⁴⁴⁾ für Phenoplasten, Aminoplasten, Polyvinyl-Verbindungen u. a. Filmbildner vorgeschlagen und können auch mit Vorteil als Lederfettungsmittel⁴⁵⁾ Verwendung finden. Durch Vorlauffettsäuren acyierte Carbamidsäure-Abkömmlinge⁴⁶⁾ werden als Konservierungsmittel empfohlen.

Höhermolekulare primäre Alkohole⁴⁷⁾ bzw. höhermolekulare Carbonsäuren⁴⁸⁾ lassen sich nach folgendem Verfahren aufbauen: Vorlauffettsäuren werden nach bekannten Methoden ketoniert und zu den sek. Alkoholen reduziert. Die aus letzteren auf üblichem Wege erhältlichen Dehydratisierungsprodukte werden dann mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff umgesetzt und ergeben Alkohole, die gegebenenfalls zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden können. Auch aus den Ketonen der Vorlauffettsäuren lassen sich höhermolekulare Verbindungen, insbes. Gemische von Ketonen und Alkoholen⁴⁹⁾ durch Behandlung der ersten mit Alkali-Metallen und anschließende Hydrolyse gewinnen. Erwähnenswert ist ferner, daß man nicht nur durch eine Kettenverlängerung, sondern auch durch Kettenabbau zu wertvollen Stoffen gelangt. So ist es möglich, durch Oxydation mit Salpetersäure in Gegenwart spezieller Katalysatoren Dicarbonsäuren⁵⁰⁾ herzustellen.

Die Möglichkeiten industrieller Verwertung für Vorlauffettsäuren sind durch die hier genannten Beispiele längst noch nicht erschöpft. Aus der kurzen Aufstellung, die keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, wird jedoch die Bedeutung der Vorlauffettsäuren als wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie schon zur Genüge dargetan. Es wird einer späteren Zeit überlassen bleiben, über die ausgedehnten Arbeiten zur Verwertung der Vorlauffettsäuren und ihre Bedeutung für die Industrie eingehender zu berichten.

Weitere Nebenprodukte.

Mit den bisher besprochenen Vorlauffettsäuren und den höhermolekularen Fettsäuren ist, wie schon erwähnt, die Reihe der Nebenprodukte der Paraffin-Oxydation längst nicht abgeschlossen. Die homologen Fettsäuren finden ihre Fortsetzung in den niederen Gliedern bis zur Ameisensäure. Auf Grund neuerer Arbeiten über Substitutionsvorgänge bei höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen schließt Asinger⁵¹⁾, daß der erste Angriff des Sauerstoffs angenähert zu einem äquimolekularen Gemisch sämtlicher theoretisch möglichen Fettsäuren führen müßte. Tatsächlich wird aber bei der Oxydation technischer Paraffin-Gemische wie bei der Oxydation einheitlicher Individuen⁵²⁾ ein bedeutend höherer Anfall niedermolekularer Fettsäuren einschließlich der niederen Homologen,

als den theoretischen Überlegungen entspricht, festgestellt. Das ist, wie schon Wietzel und Asinger angenommen haben, vornehmlich darauf zurückzuführen, daß die während der Reaktion gebildeten höhermolekularen Fettsäuren im Verlauf der Oxydation weiter zu niedrig molekularen Säuren abgebaut werden. Diese Auffassung wird vor allem durch die Untersuchungen von Zerner⁵³⁾ an natürlichen Fettsäuren gestützt. Er fand, daß Stearinäure unter Abbau zu niedermolekularen Fettsäuren und großen Mengen Oxysäuren bei gleichzeitiger Kohlenstoff-Bildung vom Sauerstoff der Luft leicht angegriffen wird. Die kürzerkettige Cocosöl-Fettsäure wird dagegen bei gleichen Reaktionsbedingungen wenig und Caprylsäure überhaupt nicht oxydiert. Diese Beobachtungen Zerners lassen sich auch bei synthetischen Fettsäuren bestätigen. Unter den heute üblichen Bedingungen der Paraffin-Oxydation wird die sog. Seifenfettsäurefraktion sehr leicht vom Sauerstoff der Luft unter Bildung der erwähnten Abbauprodukte, unter denen sich in erheblichem Umfang Dicarbonsäuren finden, angegriffen, während die Vorlauffettsäuren praktisch beständig sind. Würde man also die Oxydation so lange fortführen, bis sämtliche Kohlenwasserstoffe in verseifbare Stoffe umgewandelt sind, so würde man in der Hauptsache niedermolekulare und überoxydierte Carbonsäuren bei nur geringer Ausbeute an Seifenfettsäuren erhalten. Um diesem abbauenden Angriff des Sauerstoffs auf die Fettsäuren zu begegnen, unterbricht man die Oxydation vorzeitig, bevor das gesamte Paraffin in carboxyl-haltige Verbindungen umgewandelt ist. Daß diese Maßnahme nur einen Teilerfolg ermöglicht und die Fettsäuren nicht vor jeglichem Schaden bewahrt, liegt auf der Hand. Über die Größenordnung, in der die niederen Fettsäuren und sonstigen Abbauprodukte der Paraffin-Oxydation auftreten, gibt die bei mehreren Laboratoriums-Oxydationsversuchen mit Fischer-Gatsch ermittelte Kohlenstoff-Bilanz ungefähren Einblick. Bei einer Kohlenstoff-Ausbeute von 55—60% an Seifenfettsäuren und höhermolekularen Fettsäuren entfallen 20—25% des eingesetzten Kohlenstoffs auf die niedermolekularen Fettsäuren des Kohlenstoff-Bereiches von 1—9. Etwa die Hälfte dieses Betrages kommt dabei auf die Säuren der Ameisensäure bis zur Buttersäure. Rd. 10% des Kohlenstoffs erscheinen in Form von Verbrennungsgasen, u. zw. in überwiegender Menge als Kohlensäure neben geringeren Mengen Kohlenoxyd. Der Rest des Kohlenstoffs findet sich in den wasser-löslichen Oxy- und Dicarbonsäuren, die vor allem durch die Wäsche des Oxydats gewonnen werden, und in den sich mit der Abluft verflüchtigenden sauerstoff-haltigen Neutralprodukten wieder.

Zur Abscheidung der mit der Abluft flüchtigen Bestandteile werden die Oxydationsabgase nach Verlassen der Reaktionsgefäß in geeigneten Küllaggregaten auf Zimmertemperatur abgekühlt. Hierbei scheiden sich die weniger flüchtigen Produkte in Form eines ölichen und wässrigen Kondensats ab, während die besonders leicht flüchtigen Verbindungen größtenteils in der Abluft verbleiben und nur nach besonderen Methoden gewonnen werden können.

Wässrige Kondensat:

Das wässrige Kondensat, auch Kühlwasser genannt, ist eine stark saure Lösung mit einer SZ von ~250 und enthält in einer Konzentration von 20—35% die weitaus größte Menge der bei der Paraffin-Oxydation entstehenden niedrigmolekularen Fettsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. In geringerer Menge finden sich noch in der Lösung Buttersäure und Valeriansäure und wasserlösliche Lactone und unverseifbare Stoffe, wie vor allem Aldelyde, Alkohole und Ester.

Die wässrige Säurelösung kann einer direkten technischen Verwertung zugeführt werden. So empfiehlt Petrow⁵⁴⁾ u. a., die flüchtigen Säuren zum Zersetzen der bei der Abtrennung des Unverseifbaren aus den Oxydationsprodukten anfallenden Seifenlösungen zu verwenden. Das wässrige Kondensat kann ferner u. U. nach teilweiser Neutralisation mit Ammoniak mit bestem Erfolg als Entkalkungsmittel⁵⁵⁾ für geäscherte Blößen, z. B. an Stelle von Milchsäure eingesetzt werden. In einer anderen Patentschrift^{55a)} wird der Vorschlag gemacht, die aus den Fabrikationsgasen der Paraffin-Oxydation durch Kühlung erhältlichen verdünnten Abfallgenische als Nähr-

³⁹⁾ Farben-Ztg. **44**, 498 [1939].

⁴⁰⁾ Kunststoffe **32**, 222 [1942].

^{40a)} Anmerkung: Während der Korrektur vorliegender Arbeit ist jedoch die D. R. P.-Amm. C 55750 der Crine-Werke Jöhne & Lorenz K.-G., Chemnitz, über die Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten mit trocknenden Eigenschaften unter Mitverwendung von Vorlauffettsäuren bekannt geworden.

⁴¹⁾ D. R. P. 715022 (*Märkische Seifenindustrie*).

⁴²⁾ D. R. P. 716350 (*Märkische Seifenindustrie*).

⁴³⁾ Franz. Pat. 879444 (*Deutsche Hydrierwerke*).

⁴⁴⁾ D. R. P.-Amm. D 84627 (*Deutsche Hydrierwerke*).

⁴⁵⁾ D. R. P.-Amm. J 64447 (*I. G.*).

⁴⁶⁾ Franz. Pat. S70903 (*Deutsche Hydrierwerke*).

⁴⁷⁾ Franz. Pat. 881438 (*Deutsche Hydrierwerke*).

⁴⁸⁾ D. R. P.-Amm. J 62053 (*I. G.*).

⁴⁹⁾ D. R. P. 728507 (*Henkel & Cie.*).

⁵⁰⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 672 [1942].

⁵¹⁾ G. Wietzel, Fette u. Seifen **48**, 24 [1939].

⁵²⁾ Chemiker-Ztg. **54**, 259 [1930].

⁵³⁾ Russ. Pat. 19623 (siehe Wittka, loc. cit. S. 88).

⁵⁴⁾ D. R. P. 729440 (*Chem. Fabrik Stockhausen & Cie.*); Schwz. Pat. 218083 (*Böhme Fettschmelze*).

^{55a)} D. R. P. 730231 (*I. G.*).

flüssigkeit zur Hefeerzeugung zu benutzen. Ein verlockendes technisches Problem war jedoch, die Säuren in reiner konzentrierter Form zu gewinnen und die einzelnen Individuen der zweckmäßigsten Verwertung zuzuführen. Nach Durchführung umfangreicher Versuchsarbeiten kann man heute diese Aufgabe in technischer wie in wirtschaftlicher Hinsicht als gelöst betrachten. Zur Konzentrierung der Säurelösung kommen vor allem Extraktions- oder azeotrope Destillationsverfahren in Frage. Ein interessantes Extraktionsverfahren⁵⁶⁾ besteht darin, daß die wäßrige Säurelösung mit Gemischen von Methyläthylketon und solchen Äthern oder Kohlenwasserstoffen, die unterhalb 100° sieden und mit Wasser ein Azeotrop mit Minimum-Siedepunkt bilden, extrahiert wird. Methyläthylketon verfügt über ein sehr gutes Extraktionsvermögen für die niederen Säuren, besitzt jedoch eine hohe Wasserlöslichkeit und eine beträchtliche Wasser-Aufnahmefähigkeit, so daß es erforderlich ist, das Keton im Gemisch mit einem Wasser-Verdränger zu verwenden. Hierzu sind z. B. Benzol, Cyclohexan und Diisopropyläther geeignet. Nach anderen Methoden⁵⁷⁾ wird die Extraktion mit teuren Lösungsmitteln vermieden und die Konzentrierung der wäßrigen Säurelösung auf dem Wege der Destillation unter Zuhilfenahme von mit Wasser azeotrope Siedegemische bildenden betriebseigenen Ölen vorgenommen. Als azeotrope Schleppmittel eignen sich hierbei z. B. flüchtige Oxydationsprodukte, die vorzugsweise zwischen 80 und 160° sieden.

Öliges Kondensat:

Das ölige Kondensat, auch Kühlöl genannt, wird zusammen mit dem wäßrigen Kondensat aus der Abluft gewonnen und mechanisch von letzterem getrennt. Die Menge des ölichen Kondensats ist von verschiedenen Verfahrensbedingungen abhängig, so z. B. von der Temperatur und der Dauer der Oxydation, ferner von der Zusammensetzung des Ausgangs-Paraffins, z. B. von der Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad der Kohlenwasserstoffe. Bezogen auf das zur Oxydation eingesetzte Paraffin beträgt die Kühlölmengen im allg. 3% und darüber. Es besteht aus den verschiedenartigsten Verbindungen und enthält vor allem leicht flüchtige Alkohole, Ketone, Carbonsäuren und Kohlenwasserstoffe neben Estern, Lactonen, Aldehyden u. dgl. Man kann das ölige Kondensat zusammen mit dem in den Oxydationsgefäßern verbliebenen Hauptreaktionsprodukt, dem sog. Oxydat, auf Fettsäuren verarbeiten, wobei dann die unverseifbaren Bestandteile ebenso wie die aus dem Oxydat zurückgewonnenen Paraffine erneut der Oxydation zugeführt werden. Diese Art der Verarbeitung ist naturgemäß für dieses besonders leicht flüchtige und wasser-lösliche Verbindungen enthaltende Oxydationsprodukt verlustreich, so daß spezielle Auftrennungsmethoden⁵⁸⁾ oder eine unmittelbare technische Verwertung angestrebt wurden. So kann man aus dem Gesamtprodukt oder aus bestimmten Fraktionen nach einer chemischen Umwandlung, z. B. durch eine ketonisierende Behandlung und u. U. einer Reduktion der erhaltenen Umsetzungsergebnisse für verschiedene technische Zwecke wertvolle Lösungsmittel⁵⁹⁾ oder durch Kondensation mit aromatischen Sulfonsäuren nekal-artige⁶⁰⁾ Substanzen gewinnen. Es lassen sich weiterhin aus dem ölichen Kondensat wertvollste Lederfettungsmittel⁶¹⁾ herstellen. Auch die Verwendung zur Reinigung von rohen hochmolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen vor der Oxydation zu Fettsäuren wird empfohlen⁶²⁾.

Leichtflüchtige Stoffe:

Die durch übliche Wasser-Kühlung aus den Abgasen nicht kondensierbaren leichtflüchtigen Stoffe bestehen in der Hauptsache aus Aldehyden, Estern, Alkoholen und Ketonen. Sie verleihen den Abgasen einen unangenehmen Geruch, der z. B. durch Verbrennung der organischen Abluftbestandteile in der Feuerungszone einer Kesselanlage oder nach katalytischen Verfahren beseitigt werden kann. Bei der großen Verdünnung, in der sie in der Abluft vorliegen, ist ihre Gewinnung eine nicht leicht zu lösende Aufgabe, doch stellt ihre Isolierung in Anbetracht der großen technischen Erfahrungen, die

man auf ähnlichen Gebieten besitzt — es sei nur an die Benzol-Gewinnung aus den Kokereigasen erinnert —, kein unlösbares Problem dar. Nach noch unveröffentlichten Arbeiten ist zur Gewinnung der organischen Stoffe aus den Abgasen ein Waschverfahren geeignet, das unter Verwendung betriebsseigener organischer Öle als Waschflüssigkeit durchgeführt wird⁶³⁾.

Weiterhin sind, wie schon erwähnt, in den Abgasen Kohlensäure und Kohlenoxyd enthalten. Es wird eine wesentliche Aufgabe der weiteren wissenschaftlichen Bearbeitung der Paraffin-Oxydation sein, diesen Kohlenstoff-Verlust auf die kleinste, nicht zu vermeidende Menge zu beschränken.

Oxyfettsäuren:

Da früher durch Verwendung ungeeigneter Ausgangsstoffe oder Anwendung ungünstiger Reaktionsbedingungen der Anfall an Oxysäuren sehr hoch war, hat man sich sehr eingehend mit der Abtrennung und Verwertung der in der Oxydationsstufe gebildeten überoxydierten Carbonsäuren, die sehr häufig unter der Bezeichnung petroläther-unlösliche Oxysäuren zusammengefaßt werden, beschäftigt⁶⁴⁾. Während die Bildung von petroläther-unlöslichen Oxysäuren und carbonyl-haltigen Säuren, wie Keto- und Aldehydsäuren bzw. deren Kondensations- oder Polymerisationsprodukten durch die Wahl der Oxydationsbedingungen weitgehend unterdrückt werden konnte und sie im heutigen technischen Oxydationsprodukt praktisch nicht mehr vorkommen, ist die Entstehung von petroläther-löslichen Oxysäuren und Lactonen immer noch recht beträchtlich. Diese Verbindungen werden aber, wie schon eingangs mitgeteilt, in der sog. Aufarbeitungsstufe des Verfahrens in ungesättigte Fettsäuren und in sonstige noch unbekannte Reaktionsprodukte umgewandelt, so daß z. B. in den synthetischen Seifenfettsäuren keine nennenswerten Mengen hydroxyl-haltiger Carbonsäuren mehr vorkommen. Wasser-lösliche niedrigmolekulare Oxysäuren können aber insbes. neben niedermolekularen Di- und Polycarbonsäuren gewonnen werden, wenn man das Oxydationsergebnis mit Wasser wäscht, was geschieht, um vor der Weiterverarbeitung des Oxydats den Katalysator zu entfernen. Um höhere Ausbeuten an Oxysäuren als beim normalen Waschvorgang zu erzielen, wird vorgeschlagen, das Oxydationsprodukt bei erhöhtem Druck und bei Temperaturen z. B. zwischen 200 und 250° mit Wasser zu behandeln⁶⁵⁾. Unter diesen Bedingungen sollen Lactone, Lactide, Estolide und Iestersäuren in Oxysäuren gespalten werden. Das im Waschwasser enthaltende Säuregemisch läßt sich z. B. durch Eindampfen gewinnen und kann u. U. nach vorhergehender Oxydation mit Salpetersäure⁶⁶⁾, z. B. zur Herstellung technischer Weichmachungsmittel⁶⁷⁾, verwendet werden.

Dicarbonsäuren:

In der Rohfettsäure finden sich einige Prozent sowohl wasser-löslicher als auch wasser-unlöslicher Dicarbonsäuren. Bei dem technischen Ausmaß der Paraffin-Oxydation stellen auch sie einen beachtlichen und interessanten Rohstoff dar, dessen Gewinnung⁶⁸⁾ ein lohnendes Ziel weiterer Forschung ist.

Alkohole, Aldehyde und Ketone:

Höhere neutrale, sauerstoff-haltige Reaktionsprodukte, wie Alkohole, Aldehyde und Ketone, werden heute in nennenswertem Umfang bei der Paraffin-Oxydation noch nicht gewonnen. Sie werden aber in erheblichem Umfang gebildet und befinden sich vor allem in dem aus den Seifen abgetrennten Unverseifbaren. In bestimmten Fraktionen können sie sehr stark angereichert werden. Zurzeit werden sie noch, wie schon erwähnt, zusammen mit dem gesamten im Betrieb anfallenden sog. Rückparaffin erneut in die Oxydation eingesetzt und auf Fettsäuren verarbeitet. Bei der großen Bedeutung, z. B. der Alkohole für die Herstellung von Netz- und Waschmitteln oder von Emulgier- und Dispergiermitteln, kann man sich denken, daß es durchaus zweckmäßig ist, sie aus den Oxydationsprodukten zu isolieren, anstatt sie in einer zweiten Verfahrensstufe, z. B. durch Hochdruckhydrierung, aus den Fettsäuren herzustellen. Verfahren zur Abtrennung, Gewinnung und Verwertung, insbes. der Alkohole, aus den Oxydationsprodukten⁶⁹⁾

⁵⁶⁾ D. R. P. 739150 (*J. G.*).

⁵⁷⁾ D. R. P. 735694 (*Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt*); D. R. P.-Anm. II 168448, noch nicht bek. gem. (*Henkel & Cie.*); D. R. P.-Anm. II 170768, noch nicht bek. gem. (*Henkel & Cie.*).

⁵⁸⁾ D. R. P. (*Österreich*) 100381 (*Märkische Seifen-Industrie*); Franz. Pat. 884257 (*Deutsche Hydrierwerke*).

⁵⁹⁾ Franz. Pat. 882413 (*Henkel & Cie.*).

⁶⁰⁾ Franz. Pat. 883655 (*Henkel & Cie.*).

⁶¹⁾ Norw. Pat. 66920 (*Böhme Fettechemie*).

⁶²⁾ D. R. P. 723528 (*Noblec & Thörl*).

⁶³⁾ D. R. P.-Anm. II 171346, noch nicht bek. gem. (*Henkel & Cie.*).

⁶⁴⁾ Hefter-Schönfeld: *Chemie u. Technologie d. Fette u. Fettprodukte*, 2. Aufl., Bd. II, 696; Wittka, I. c. S. 138.

⁶⁵⁾ D. R. P. 714356 (*Noblec & Thörl*).

⁶⁶⁾ D. R. P.-Anm. II 169733, noch nicht bek. gem. (*Henkel & Cie.*).

⁶⁷⁾ D. R. P.-Anm. II 168622, noch nicht bek. gem. (*Henkel & Cie.*).

⁶⁸⁾ D. R. P. 559833 (*J. G.*).

⁶⁹⁾ Hefter-Schönfeld, I. c. S. 698; Wittka, I. c. S. 130.

sind in größerer Anzahl bekannt, so daß auch die technische Lösung dieses Problems keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten dürfte.

Natriumsulfat:

Zum Schluß sei noch auf ein anorganisches Abfallprodukt des Verfahrens hingewiesen. Bei der Spaltung der Seife, die als Zwischenstufe des Verfahrens vom Oxydat bis zur vom Unverseifbaren befreiten Fettsäure eingeschaltet ist, mittels Schwefelsäure entsteht Natriumsulfat in einer Menge von fast 50% des verarbeiteten Paraffins. Im Interesse der Einsparung von Hilfsstoffen und in Anbetracht der gewaltigen Menge, in der es bei dem Verfahren entsteht, bot seine Gewinnung größten Anreiz. Die vorliegende Aufgabe konnte z. B. so gelöst werden, daß man die Seifenschmelze, die die Destillation verläßt, anstatt wie bisher in Wasser in gesättigter Natriumsulfat-Lösung⁷⁰⁾ auflöst und dann mit konz. Schwefelsäure zersetzt. Das entstandene Natriumsulfat fällt hierbei aus der Lösung aus und kann kristallwasserfrei gewonnen werden. Auch die Rohfettsäure fällt bei diesem Verfahren in einer solchen Form an, daß aus ihr die niedersten Fettsäuren, die bisher beim Ansäuern der verdünnten wäßrigen Seifenlösung mit dem Zersetzungswasser verloren gingen, in konzentrierter Form gewonnen und wie die Säuren des wäßrigen Kondensats aus der Abluft auf reine Individuen verarbeitet werden können.

Die Bildung des Natriumsulfats läßt sich auch vollkommen vermeiden, wenn man die Spaltung der Seifenlösung durch

⁷⁰⁾ D. R. P. 707227 (*I. G.*).

elektrolytische Zersetzung durchführt. Nach einem solchen Verfahren⁷¹⁾ könnten die bei der Paraffin-Oxydation benötigten großen Mengen Schwefelsäure weitgehend eingespart werden.

Die Bedeutung der Nebenprodukte.

Blickt man die wenigen Jahre, die seit Beginn der technischen Durchführung der Paraffin-Oxydation verflossen sind, zurück, so kann man mit Genugtuung feststellen, daß die bisherige Entwicklung allein dem optimistischen Beurteiler Recht gegeben hat.

An die Seite der synthetischen Seifenfettsäure, der heute in der Seifenindustrie nicht zuletzt wegen ihrer vorzüglichen waschtechnischen Eigenschaften größte Bedeutung zukommt, sind die Nebenprodukte getreten. Sie sind von lästigen und unerwünschten Abfallstoffen zu begehrten Rohstoffen geworden und haben die industrielle Bedeutung der Paraffin-Oxydation ganz wesentlich erhöht. Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß ihre Gewinnung und Verwertung auch von größtem Einfluß auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist. Wenn man berücksichtigt, daß die Entwicklung auf diesem Gebiet längst noch nicht abgeschlossen ist, so kann man mit Recht erwarten, daß die Paraffin-Oxydation auch nach den Kriegen ihre Bedeutung für die industrielle Chemie Deutschlands behalten wird. Die Geschichte der chemischen Technik ist reich an Beispielen ähnlicher Entwicklungen.

Eingeg. 18. Dezember 1943. [A. 1.]

⁷¹⁾ D. R. P. 730952 (*Henkel & Cie.*).

Über die Hemmung der Selbstentzündlichkeit von gelbem Phosphor

Von Dr. ERICH RABALD, Mannheim-Waldhof

In einem Aufsatz der Münchner Medizinischen Wochenschrift¹⁾ behandelt *W. Straub* das Thema Phosphor-Vergiftung und Phosphor-Brandwunden, welches durch die unmenschlichen Kampfmethoden der Angloamerikaner jetzt leider aktuell geworden ist. Neben der ärztlichen Behandlung geht *Straub* auch auf die auffällige Tatsache ein, daß mit Kupfersulfat-Lösung behandelter gelber Phosphor seine Selbstentzündlichkeit weitgehend einbüßt. Dieser Befund ist nicht ungewöhnlich, da gerade durch Abwerfen von Phosphorkanistern Brände entstehen, die nach ihrem Ablöschen nach Stunden, manchmal sogar erst nach Tagen, wieder aufflackern, weil durch das Löschwasser (namentlich bei Verwendung eines starken Strahls) Phosphor-Teilchen in Spalten und Dielenritzen geschwemmt werden, die sich nach dem Trockenwerden wieder selbst entzünden. Durch Eintauchen in eine Kupfersulfat-Lösung verliert nun nach einer früheren Beobachtung von *Straub*²⁾ der gelbe Phosphor die Fähigkeit zur Selbstentzündung. Er stellte fest, daß es genügt, gelben Phosphor für 10 s in eine 2%ige Kupfersulfat-Lösung einzutauchen, um den gewünschten Effekt zu erreichen.

Die in unserem Laboratorium durchgeföhrten Versuche können diejenigen von *Straub* nur bestätigen. Wir sind, um Kupfersulfat zu sparen, in der Verdünnung noch weiter gegangen und fanden, daß bei einer Verweilzeit von 5 min eine 1%ige Kupfersulfat-Lösung ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) ausreicht, um die Gefahr der Selbstentzündung weitgehend zu bannen.

Wir verfuhrten so, daß Phosphor-Scheibchen von 10 mm Dmr. und 3—4 mm Dicke auf einen schrägliegenden Streifen Filterpapier, der sich in einer Porzellanschale befand, gelegt und dann sich selbst überlassen wurden. Nach dem Verdunsten des anhaftenden Wassers (bei Kurzversuchen wurde dieses bzw. die verdünnte Kupfersulfatlösung mit Filterpapier abgetupft) erhitzten sich die nicht mit Kupfersulfat-Lösung behandelten Proben unter starker Rauchentwicklung. Es kam schließlich zum Schmelzen, und unmittelbar darauf trat bei dem Herabfließen des flüssigen Phosphors die Entzündung ein. Das Verhalten der mit Kupfersulfat behandelten Proben, die sich nach dem Eintauchen sofort mit einer braunschwarzen Schicht von Kupferphosphid überzogen, war ein durchaus anderes. Sie rauchten ebenfalls nach dem Abdunkeln, jedoch trat weder Schmelzen noch Entzündung auf. Das Filterpapier wurde vielmehr mit der Zeit wieder feucht durch die sich bildenden Säuren des Phosphors. Nach 4—5 Tagen war der ganze Phosphor verschwunden und zu Säure oxydiert. Das Verhalten war das gleiche, wenn man an Stelle von Filterpapier als Unterlage Stoff oder Holz verwendete, und wenn man Phosphor-Stangen (Dmr. 8 mm, Länge 40 mm) oder sehr fein ver-

teilten Phosphor, den man durch Austrocknenlassen einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhält, anwandte. Mit verdünnterer Lösung als 1% trat selbst nach 30 min Verweilzeit keine brauchbare Schutzwirkung ein. Sie war auch bei 1% Kupfersulfat entsprechend 0,26 g Kupfer im Liter noch nicht vollenommen, da bei zwei von zehn Versuchen etwa nach 24 h doch noch eine Entzündung erfolgte.

Besser als reine Kupfersulfat-Lösung verhielt sich eine solche, bei der das Kupfer in das bekannte tiefblaue gefärbte Ammonium-Komplexsalz umgewandelt worden war. Hier trat bei einer Lösung, die gleichfalls nur 0,26 g Kupfer im Liter enthielt, kein Versager bei 10 Versuchen auf.

Andere Metallsalze, wie die Chloride, Nitrate und Sulfate des Cadmiums, des Magnesiums, des Aluminiums, des Zinks und des Bleis zeigten diese Hemmwirkung nicht. Dagegen dürften die Salze des Quecksilbers, Silbers und Goldes wohl die gleiche Schutzwirkung besitzen.

Der Mechanismus der Hemmwirkung ist nicht ganz einfach zu deuten; ob, wie *Straub* annimmt, eine dichte Phosphid- oder Kupfer-Schicht die Ursache ist, ist nach unseren Beobachtungen nicht ganz sicher, wenigstens nicht für die ganze Dauer des Vorgangs. Es wurde nämlich beobachtet, daß sich auf den Phosphor-Plättchen und Phosphor-Stangen im Laufe der Zeit nur an einzelnen Stellen starke schwarze Phosphid-Krusten zeigten, während ein großer Teil der Oberflächenprobe die normale Phosphor-Farbe hatte. Vielleicht liegt der Fall so, daß anfangs eine dichte Belegung der Oberfläche mit Phosphid vorhanden ist, was sich auch durch ziemlich gleichmäßige Schwarz-Braun-Färbung des Versuchsstückes kundtut. Dann aber wird offenbar der Belag durchbrochen. Die Probe überzieht sich mit einem gegen die Atmosphäre abdeckenden Mantel von schwerflüssigen sauren Substanzen, und die weitere Oxydation erfolgt an den mit Phosphid bedeckten Stellen, die die Oxydation katalytisch beschleunigen. Vielleicht ist auch metallisches Kupfer, das sich bei der Reaktion bildet, der Sauerstoff-Überträger.

Diese Versuche bedürfen natürlich noch weiterer Ergänzungen. Es müßten beispielsweise hölzerne Schuppen mit Phosphor-Kanistern angezündet und in üblicher Weise mit Wasser gelöscht werden. Dann müßten Dielen und Wände mit Kupfer-Lösung verschiedener Konzentration angestrichen bzw. besprüht werden, um festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen in der Praxis die Schutzwirkung der Kupfer-Salze vorhanden ist. Immerhin zeigt sich vielleicht hier ein Weg, um das heimtückische Wiederaufflackern anscheinend gelöschter Brände zu bekämpfen. Eingeg. 24. September 1943. [A. 55.]

¹⁾ 80, 507 [1943].

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. 85, 400 [1903].